

AZAFLUORENONAS EN CORTEZA DE *OXANDRA LONGIPETALA* R. E. FR. (ANNONACEAE)

RESUMEN

El estudio químico del extracto de alcaloides totales, realizado por el método clásico, de la corteza de *Oxandra longipetala* R. E. Fr., colectada en el departamento de Córdoba, Colombia, permitió el aislamiento e identificación de cuatro alcaloides de tipo azafluorenona: ursulina, isoursulina, O-metilmacondina y macondina, junto con las oxoaporfinas lysicamina, O-metilmoschatolina, y lirioidenina. Las estructuras fueron elucidadas por métodos espectroscópicos (UV, IR, RMN-¹H, RMN-¹³C, experimentos 2D, espectrometría de masas) y por comparación con datos de la literatura.

PALABRAS CLAVES: Azafluorenonas, oxoaporfinas, *Oxandra longipetala*, Annonaceae.

ABSTRACT

The chemical study of the total alkaloids extract, realized for the classical method, of the *Oxandra longipetala* R. E. Fr., stem bark, collected in the departamento de Córdoba, Colombia, permitted the isolation and identification of four alkaloids of azafluorenone type: ursuline, isoursuline, O-methylmacondine and macondine, together with the oxoaporphines lysicamine, O-methylmoschatoline, and lirioidenine. The structures were elucidated by spectroscopic methods (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D experiments, mass spectrometry) and for comparisons with data from the literature.

KEYWORDS: Azafluorenones, oxoaporphines, *Oxandra longipetala*, Annonaceae.

1. INTRODUCCION

Oxandra es un género neotropical con cerca de 35 especies, se distribuye desde América Central y las Antillas hasta la Amazonía. En Colombia crecen 10 especies, seis de ellas se encuentran en la región de Aracua; principalmente como arbolitos del sotobosque; las restantes especies se encuentran en la región Andina y Caribe [1]. *O. longipetala* es conocida en el departamento de Córdoba con el nombre de “Yaya morena”, es un arbusto pequeño que alcanza los 1 a 5 m de altura, en la Amazonía es usada su corteza para amarrar cargas, de donde deriva el nombre de “carguero” y su madera es usada en la construcción de viviendas [1]. No existe reporte de trabajo químico en *O. longipetala*, más aun, la química de este género de las Annonaceae no es muy extensa. De las 35 especies que lo conforman, se han reportado trabajos en sólo tres especies: *O. xylopioides* (*O. cf. major*) [2,3,4], *O. espiantana* [5] y *O. asbeckii* [6]. Estos trabajos se refieren principalmente a alcaloides de tipo bisdehidroaporfínicos, oxoaporfínicos, noraporfínicos, bencilisoquinolínicos y azafluorenos; sin embargo también se han aislado terpenos y esteroides, entre otros.

En este trabajo reportamos el aislamiento e identificación de cuatro alcaloides de tipo azafluorenona: O-capa delgada se realizaron sobre cromatoplasmas TLC de sílica gel 60 HF₂₅₄ y para la cromatografía de capa delgada preparativa se usaron cromatoplasmas de sílica gel

metilmacondina (1), isoursulina (2), ursulina (3) y macondina (4), junto con las oxoaporfinas lysicamina, O-metilmoschatolina, y lirioidenina, a partir de la corteza de *O. longipetala*.

2. CONTENIDO

2.1. Metodología

La especie *Oxandra longipetala* R. E. Fr., (corteza) fue recolectada en el corregimiento Santa Isabel, Municipio de Montería, Departamento de Córdoba ubicada en las coordenadas: 08° 40' 17" latitud norte y 75° 52' 51" longitud oeste, altitud 50 m.s.n.m.. La muestra fue clasificada por el Biólogo Alvaro Cogollo, del Jardín Botánico Joaquín Antonio Uribe de Medellín y se encuentra en esa colección con el número JAUM 037853. Constituye el primer reporte de esta especie en Colombia. La corteza (1.1 kilos), seca a temperatura ambiente fue molida en un molino de cuchillas y sometida a extracción por percolación, con etanol del 96%. Al extracto etanólico obtenido (160 gramos), se le hizo extracción clásica de alcaloides hasta obtener 950mg de alcaloides totales. La purificación de las sustancias se hizo empleando cromatografía en columna, empacadas en todos los casos con sílica gel para columna (0.063-0.200 mm) marca Merck® y las cromatografías de control en

HF₂₅₄ de 1mm de espesor, ambas de Merck®. Como reveladores cromatográficos se empleó luz UV, vapores de yodo y reactivo de Dragendorf. Los solventes

ALBERTO ANGULO ORTIZ

Lic. Química, Ms.C.
Profesor Asociado
Universidad de Córdoba
aangulo@sinu.unicordoba.edu.co

LUIS E. CUCA SUAREZ

Químico, Dr.Sc.
Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
lecucas@unal.edu.co

GILMAR SANTAFE PATIÑO

Lic. Química, Dr.Sc.
Profesor Asociado
Universidad de Córdoba
gsantafe@sinu.unicordoba.edu.co

OMAR TORRES AYAZO

Lic. Química, Ms.C.
Profesor Asistente
Universidad de Córdoba
omartorres@hispavista.com

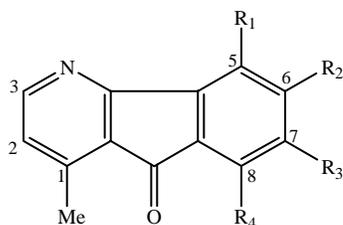
utilizados en la purificación fueron: diclorometano, metanol, acetona y dietilamina. Los equipos utilizados fueron: UV/VIS PERKIN ELMER Lambda 11, FTIR PERKIN ELMER 1000F, RMN BRUCKER DRX 400 MHz y MS Agilent 5973N.

2.2. Resultados

Se purificaron los compuestos **1-4** y se identificaron por métodos espectroscópicos (IR, RMN-¹H, RMN-¹³C, experimentos 2D, espectrometría de masas) y por comparación con datos de la literatura. En la Tabla 1 se muestran los desplazamientos de RMN-¹H en ppm para los cuatro azafluorenos identificados.

H	1	2*	3	4
2	6.89 (d) J=5.3Hz	7.04 (d) J=5.3Hz	6.95 (d) J=5.1Hz	6.91 (d) J=5.2Hz
3	8.35 (d) J=5.3Hz	8.29 (d) J=5.3Hz	8.46 (d) J=5.2Hz	8.36 (d) J=5.2Hz
5	7.51 (d) J=8.9Hz	-----	-----	7.53 (d) J=7.9Hz
6	7.01 (d) J=8.0Hz	-----	-----	7.06 (d) J=7.9Hz
7	-----	7.06 (d) J=7.9Hz	6.94 (d) J=7.9Hz	-----
8	-----	7.27 (d) J=7.9Hz	7.44 (d) J=7.9Hz	-----
1-CMe	2.61 (s)	2.59 (s)	2.62 (s)	2.60 (s)
5-OMe	-----	-----	4.19 (s)	-----
6-OMe	-----	3.91 (s)	-----	-----
7-OMe	3.91 (s)	-----	-----	-----
8-OMe	4.09 (s)	-----	-----	4.19 (s)

Tabla 1. Desplazamiento químico en RMN-¹H (400MHz), de los compuestos **1-4** (CDCl₃) y (CD₃OD)*



- 1 R₁ = R₂ = H, R₃ = R₄ = OMe
- 2 R₁ = OH, R₂ = OMe, R₃ = R₄ = H
- 3 R₁ = OMe, R₂ = OH, R₃ = R₄ = H
- 4 R₁ = R₂ = H, R₃ = OH, R₄ = OMe

3. CONCLUSIONES

A partir de la corteza de *O. longipetala* se aislaron e identificación cuatro alcaloides de tipo azafluorenona: O-metilmacondina (**1**) aislado por primera vez como producto natural, isoursulina (**2**), ursulina (**3**) y macondina (**4**), junto con las oxoaporfinas lysicamina, O-metilmoschatolina, y liriodenina. Los compuestos **2-4** han sido previamente reportados en *Unonopsis spectabilis* [7], mientras que **3** y **4** lo han sido de *Oxandra cf. major* [4], ambas especies de Annonaceae. Aunque este tipo de alcaloides no es muy común en la familia Annonaceae, se destaca su presencia en el género *Oxandra*, debido a que están presentes en dos de las tres especies que han sido estudiadas, lo cual podría tener un significado quimiotáxonómico interesante. De otro lado los alcaloides oxoaporfínicos identificados, son comunes a la mayoría de los géneros de Annonaceae.

4. AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y al Centro de Investigaciones de la Universidad de Córdoba.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] MURILLO, J. Las Annonaceae de Colombia. *Biota Colombiana* 2, 49, (2001).
- [2] ZHANG, J., El-Shabrawy, A. R., El-Shanawany, M. A., Schiff, P. L., and Slatkin, D. J. New azafluorene alkaloids from *Oxandra xylopioides*. *J. Nat. Prod.* 50, 800, (1987).
- [3] ARANGO, G., Cortes, D., and Cavé, A. Three bis-dehydroaporphines from *Oxandra cf. Major*. *Phytochemistry* 26, 1227, (1987).
- [4] ARANGO, G., Cortes, D., Cassels, B., Cavé, A., and Merienne, C. Azafluorenones from *Oxandra cf. major* and biogenetic considerations. *Phytochemistry* 26, 2093, (1987).
- [5] HOCQUEMILLER, R., Cortes, D., Arango, G., Myint, S., Cavé, A., Angelo, A., Muñoz, V., et Fournet, A. Isolement et Synthèse de L'Espintanol, Nouveau Monoterpene Antiparasitaire. *J. Nat. Prod.* 54, 445, (1991).
- [6] TINTO, W., Blair, L., Reynolds, W., McLean, S. Terpenoid constituents of *Oxandra asbeckii*. *J. Nat. Prod.* 55, 701, (1992).
- [7] GUINAUDEAU, H., Leboeuf, M., and Cavé, A. Aporphinoid Alkaloids, V. *J. Nat. Prod.* 57, 1033, (1994).