

LAS CUMARINAS DE LAS HOJAS DE *FAGARA MAYU*

Por R. TORRES y B. K. CASSELS

Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Técnica del Estado,
Ecuador 3469, Santiago, Chile.

SUMMARY

Fagara mayu leaves yield four furanocoumarins identified as psoralen (I), bergapten (II), xanthotoxin (III), and isopimpinellin (IV). The occurrence of these compounds together with furanoquinolines and canthinone, and the absence of protopine alkaloids, point towards a closer systematic relationship between this tree from the Juan Fernández Islands and African, rather than American species.

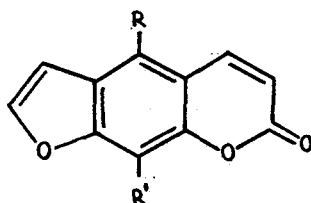
Dentro de un plan destinado a aclarar la posición sistemática de dos rutáceas de las Islas de Juan Fernández, *Fagara mayu* (Bert. ex Hook. et Arn.) Engler y *F. externa* Skottsb., se ha determinado la presencia, en la corteza de la primera de ellas, de dictamnina, γ -fagarina, skimmianina, cantinona-6, magnoflorina, queleritrina, y un alcaloide de estructura aún no aclarada¹ y de skimmianina en las hojas².

En esta comunicación informamos sobre el aislamiento de cuatro furanocumarinas de las hojas de *Fagara mayu*: psoraleno (I), bergapteno (II), xantoxina (III) e isopimpinelina (IV). Estos cuatro compuestos se separaron usando cromatografía en columna, y se caracterizaron mediante la determinación de sus puntos de fusión, el análisis de sus espectros de U.V., I.R. y masa, y su comparación con las respectivas muestras de referencia (co-cromatografía, espectros de U.V. e I.R. y p.f. mezcla).

En el sistema de Engler³, las dos especies de *Fagara* de las Islas de Juan Fernández son ubicadas en una sección aparte de todo el resto del género:

<i>Fagara</i> L.	{	<i>Macqueria</i>	{	<i>Pterota</i>	{	<i>Neogaeae</i>
		<i>Mayu</i>		<i>Paniculatae</i>		<i>Gerontogaeae</i>
		<i>Blackburnia</i>				

La presencia de cumarinas en *Fagara mayu* la distingue químicamente de la subsección *Pterota*, exclusivamente americana y considerada la más primitiva del complejo *Fagara-Xanthoxylum* 4. Este hecho, asociado con la presencia de furanoquinolinas 1, 2 (que faltan en todas las especies americanas estudiadas, tanto de las *Pterota* como de las *Paniculatae-Neogaeae*, con la excepción de la especie aberrante *F. coco* 5), colocaría a *F. mayu* en una posición sistemática alejada del resto de las especies del continente. Su capacidad de sintetizar cantinona-6 además de las sustancias citadas, señalaría una relación más estrecha con las especies africanas de la subsección *Paniculatae-Gerontogaeae*, algunas de las cuales también producen cantinonas 6. La ausencia de alcaloides protopínicos en esta especie insular la separa, por un lado, de *F. coco* y por otro, de la sección *Blackburnia* de Australasia 4. En resumen, los compuestos encontrados en *F. mayu* hasta el momento permiten asignarle una posición avanzada desde el punto de vista evolutivo, más cercana a las especies africanas que a las americanas, oceánicas o asiáticas.



I: $R = R' = H$

II: $R = OMe, R' = H$

III: $R = H, R' = OMe$

IV: $R = R' = OMe$

PARTE EXPERIMENTAL

General. Una muestra del material estudiado se conserva en el Museo Nacional de Historia Natural (Santiago de Chile). Los p.f. no fueron corregidos y se determinaron sobre platina de Kofler. Los espectros de U.V. fueron registrados en soluciones etanólicas, los de I.R. en pastillas de BrK, y los espectros de masa con un aparato AEI MS-9 (70 eV, 200°). Cromatografía en capa fina: gel de sílice Merck HF₂₅₄, C₆H₆ - CH₂Cl₂ (2:1) (Sistema A) y C₆H₆ - AcOEt (9:1) (Sistema B).

Extracción. 1,3 Kg de polvo de hojas, recolectadas en la Isla de Robinson Crusoe (Más a Tierra, Archipiélago de Juan Fernández, Chile) en febrero de 1973 y secadas, se extrajeron con éter de petróleo (6 l, Soxhlet) y luego con MeOH (6 l, Soxhlet). El extracto metanólico se llevó a sequedad y el residuo se suspendió en ClH 1N (1 l). Después de filtrar, la solución acuosa ácida se extrajo con CHCl₃ (10 × 100 ml). El extracto clorofórmico se lavó con agua, se secó con SO₂Na₂ (anhidro) y se evaporó el solvente, obteniéndose un residuo cristalino blanco-amarillento (350 mg) que, por análisis cromatográfico en capa fina (sistemas A y B), presentó cuatro manchas fluorescentes y revelables con reactivo de Dragendorff. La mezcla cristalina se resolvió por cromatografía en columna (alúmina neutra, actividad III, 300 g).

Psoraleno (I). La elución de la columna con éter de petróleo — C_6H_6 (2:1) permitió la separación de un compuesto cristalino blanco (30 mg) que, recristalizado de MeOH, fundió a 161-163° (lit. 7, 161-163°), λ_{max} 246, 292, 327 nm (log ϵ 4,45, 4,10, 3,88), $\bar{\nu}_{max}$ 1720, 1625, 1602, 890, 780 cm^{-1} , m/e 186 (M^+), 158 ($M^+ - C = O$).

El espectro de I. R. de la substancia resultó superponible con el de una muestra de referencia de psoraleno. Por cromatografía (sistema A), ambos presentaron idénticos Rf y no hubo cambio del p.f. al mezclarlos.

Bergapteno (II). La elución de la columna con éter de petróleo — C_6H_6 (1:1) dió por resultado la obtención de un residuo cristalino (70 mg) que, recristalizado de C_6H_6 — éter de petróleo (2:1), fundió a 189-191° (lit. 8, p.f. 187-189°), λ_{max} 222, 249, 257, 308 nm (log ϵ 4,43, 4,27, 4,23, 4,30, 4,18), $\bar{\nu}_{max}$ 1724, 1626, 1602, 890, 743 cm^{-1} , m/e 216, 0427 (M^+ , calculado para $C_{12}H_8O_4$, 216, 0423), 201 ($M^+ - CH_3$), 188 (201 — $C = O$).

El producto es idéntico a una muestra de referencia de bergapteno (espectros de U.V., I.R., co-cromatografía y p.f. mezcla).

Xantotoxina (III). Eluyendo la columna con C_6H_6 se obtuvieron cristales blancos (30 mg) de p.f. 147° (lit. 9, 146-147°), λ_{max} 218, 248, 300 nm (log ϵ 4,44, 4,40, 4,07), $\bar{\nu}_{max}$ 1725, 1630, 875, 740 cm^{-1} , m/e 216, 0422 (M^+ , calculado para $C_{12}H_8O_4$, 216, 0423), 201 ($M^+ - CH_3$), 188 (201 — $C = O$).

El producto es idéntico a una muestra de referencia de xantotoxina (espectros de U.V. e I.R., co-cromatografía y p.f. mezcla).

Isopimpineline (IV). Eluyendo con $C_6H_6 - CH_2Cl_2$ (3:1) se obtuvo la separación de un compuesto amarillo cristalino (50 mg) que se recristalizó de MeOH, p.f. 150° (lit. 10, 148-150°), λ_{max} 223, 241, 269, 312 nm (log ϵ 4,39, 4,13, 4,20, 4,32), $\bar{\nu}_{max}$ 1720, 1605, 1590, 885, 750 cm^{-1} m/e 246, 0526 (M^+ , calculado para $C_{13}H_{10}O_5$, 246, 0528), 238 ($M^+ - CH_3$), 216 (231 — CH_3), 203 (231 — $C = O$), 188 (216 — $C = O$).

El producto es idéntico a una muestra de referencia de isopimpineline (espectros de U.V. e I.R., co-cromatografía y p.f. mezcla).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. M. Muñoz (Museo de Historia Natural, Santiago de Chile) por la clasificación del material botánico, a los Drs. M. Cortés (Univ. La Laguna, Tenerife) y D. L. Dreyer (Univ. de California, San Francisco) por el envío de muestras de referencia, al Dr. G. Eckhardt (Univ. de Bonn) por los espectros de masa, al Prof. R. Clavijo (Univ. de Chile) por los espectros de I.R., y a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Técnica del Estado por su apoyo financiero.

BIBLIOGRAFIA

- 1 I. A. Benages, M. E. A. de Juárez, S. M. Albonico, A. Urzúa y B. K. Cassels, *Phytochem.*, 13, 2891 (1974).
- 2 R. Torres y B. K. Cassels, *Contribuciones (UTE)*, 1974 (14), 53.
- 3 A. Engler, en A. Engler (ed.), "Die natürliche Pflanzenfamilien", 2ª ed., vol. 19a, p. 187, Engelmann, Leipzig, 1931.
- 4 F. Fish y P. G. Waterman, *Taxon*, 22, 177 (1973).
- 5 A. Kuck, S. Albonico, V. Deulofeu y M. G. Escalante, *Phytochem.*, 6, 1541 (1967).

- 6 F. Fish y P. G. Waterman, *Phytochem.*, 10, 3325 (1971).
- 7 T. Soine, *J. Pharm. Sci.*, 53, 231 (1964).
- 8 W. Steck, *Phytochem.*, 9, 1145 (1970).
- 9 Y. N. Sharma, A. Zaman y R. D. Kidwai, *Tetrahedron*, 20, 87 (1964).
- 10 W. Steck, B. K. Bailey, J. P. Shyluk y O. L. Gamborg, *Phytochem.*, 10, 191 (1971).

Recibido: Octubre 1974.