

(+)-RETICULINA EN *CRYPTOCARYA ALBA*

A. Urzúa, R. Torres y B. Cassels

Departamento de Química, Facultad de Ingeniería
Universidad Técnica del Estado, Santiago de Chile

Recibido 25 de Septiembre de 1974

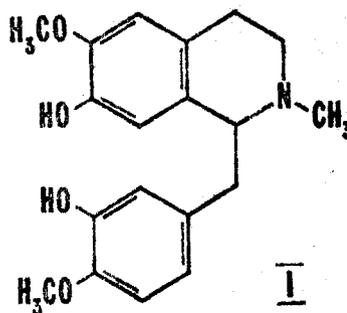
ABSTRACT.— The leaves and bark of *Cryptocarya alba* (Mol.) Looser (Lauraceae) were examined for alkaloids, and found to contain a single basic component, which was isolated and shown to be (+)-reticuline (I). This substance was identified by means of its physical and spectroscopic properties, and by comparison of its perchlorate with a reference sample.

La familia de las lauráceas ha sido considerada desde hace bastante tiempo como una fuente importante de alcaloides¹, siendo los más frecuentes en ella los de los tipos bencilisoquinolínicos y aporfínicos². En Chile esta familia está representada por cuatro especies autóctonas^{3,4}, cuyo posible contenido alcaloídico ha empezado a ser estudiado en nuestro laboratorio.

La primera especie elegida fue el "peumo", nombre vulgar de la *Cryptocarya alba* (Mol.) Looser, árbol que crece en la zona central del país, desde los 32° hasta los 40° de latitud sur⁴, y que ha sido utilizado en diversas formas en medicina popular. La hoja y la corteza se han usado en la preparación de lavativas para enfermedades del hígado, y la corteza en decocciones para baños en el tratamiento del reumatismo⁵. Pese a estos antecedentes, que le confieren marcado interés a la especie, ésta ha recibido poca atención en cuanto al estudio químico de sus constituyentes, encontrándose una sola referencia en la literatura⁶, en la que se citan determinaciones de taninos y de resinas en hojas, corteza y frutos.

En esta comunicación informamos sobre el aislamiento y la determinación de la estructura del único alcaloide presente en las hojas y la corteza de esta especie. Este fue aislado de una muestra de tronco recogida en la provincia de Santiago, y fue

identificado como (+)-reticulina (I)⁷, sobre la base de estudios de espectros de IR, RMN y masas de la base y de su perchlorato. La confirmación definitiva de la estructura se logró por comparación del perchlorato con una muestra de referencia de perchlorato de (+)-reticulina (espectro de IR, punto de fusión mezcla y co-cromatografía).



PARTE EXPERIMENTAL

Una muestra del material estudiado se conserva en el herbario del Museo Nacional de Historia Natural de Santiago de Chile. Los p.f. no fueron corregidos y se determinaron sobre platina de Kofler. Los espectros de IR fueron registrados en pastilla de KBr con un aparato Perkin-Elmer modelo 621, el espectro de RMN en solución en $CDCl_3$ con un aparato Varian A-60 usando TMS como referencia interna, y el espectro de masas con un aparato

A.E.I. modelo MS-9 (a 70 eV, 200°). El poder rotatorio se determinó con un polarímetro Hilger & Watts Microptic. La cromatografía en capa fina se efectuó usando gel de sílice Merck HF₂₅₄, y los sistemas CH₂Cl₂ -metanol (9:1) (sistema A) y CHCl₃ -metanol (7:3) (sistema B).

Extracción de (+)-reticulina (I). 1.3 kg de corteza de tronco recolectada en noviembre de 1972 en la quebrada El Toro, Cajón del Maipo, (provincia de Santiago), se extrajeron sucesivamente con éter de petróleo y metanol. El extracto metanólico se llevó a sequedad, y el residuo se suspendió en HCl 1N. Después de eliminar el material insoluble, las sustancias no alcaloideas fueron extraídas con CHCl₃. El extracto acuoso ácido restante se alcalinizó con NH₄OH hasta pH 9 y se extrajo con CH₂Cl₂. El extracto se lavó con agua, se secó con Na₂SO₄ y se llevó a sequedad. El residuo resultante se reextrajo de la manera anterior, obteniéndose 1.2 g de alcaloide crudo que por CCF (sistema A) presentó una sola mancha coloreada con reactivo de Dragendorff. 600 mg de la base se purificaron mediante cromatografía en columna (gel de sílice 60 Merck, 60 g). Eluyendo con CHCl₃ -metanol (9:1), se obtuvo 210 mg de un polvo blanco amarillento que, reprecipitado de ligroína, dio 170 mg de un polvo blanco amorfo. δ_{CDCl_3} 2.47 singulete (3H, N-CH₃), 3.82 singulete (6H, 2 OCH₃), 4.81 singulete ancho (2H, 2 OH), 6.38 singulete (1H aromático, C-8), 6.53 singulete (1H aromático, C-5), 6.5-6.8 señales superpuestas (3H aromáticos, C-2', C-5' y C-6'), semejante al espectro descrito por la reticulina.⁸ El espectro de masas de la base es característico de los alcaloides benclisoquinolínicos.⁹ M⁺₃₂₉ (1%), 192 (100%), 177 (14.2%), 149 (5.7%), e indica que la porción benclíca contiene un grupo metoxilo y un hidroxilo.

15 g de hojas recolectadas en el mismo lugar y fecha se procesaron de igual manera que la corteza, dando trazas de material básico cuyo comportamiento en CCF fue idéntico al del alcaloide crudo de la corteza.

Perclorato de (+)-reticulina. 50 mg de la base amorfa se disolvieron en 0.2 ml de etanol absoluto y se agregaron 0.1 ml de HClO₄ (70%). Al diluir con 0.3 ml de etanol absoluto se produjo un abundante precipitado, el cual se filtró, secó y recrystalizó de etanol absoluto, alcanzando p.f. 203-205° y $[\alpha]_D^{20} + 87^\circ$ (c = 1, etanol) (lit.⁷ p.f. 203-204°, $[\alpha]_D^{20} + 87^\circ$).

El espectro de IR del perclorato de la base resultó superponible con el de una muestra de referencia de

perclorato de (+)-reticulina; por co-cromatografía en capa fina (sistema B), ambos dieron el mismo R_f, y no hubo variación en el p.f. al determinarlo en mezcla.

AGRADECIMIENTOS. Los autores agradecen al Dr. C. Muñoz Pizarro por la identificación del material vegetal, al Dr. G. Eckhardt por los espectros de RMN y de masas, al Sr. R. Clavijo por los espectros de IR, al Dr. M.P. Cava por una muestra de perclorato de (+)-reticulina, y a FORGE, New York, y a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Técnica del Estado, por su ayuda financiera.

BIBLIOGRAFIA

1. O.R. Gottlieb, *Phytochem.*, 11, 1573 (1972).
2. R. Hegnauer, en T. Swain (ed.) "Comparative Phytochemistry", p. 211, Academic Press, London, 1966.
3. C. Muñoz Pizarro, "Sinopsis de la Flora Chilena", 2a. ed., p. 110, Universidad de Chile, Santiago, 1966.
4. A.J.G.H. Kostermans, *Rev. Universitaria*, 26, 201, (1939).
5. H. Ubilla, "Plantas en la Medicina Popular", tesis para optar al grado de Licenciado en Química y Farmacia, Universidad de Concepción, 1969.
6. E. Gautier, "Estado Actual de la Fitoquímica en Chile", Vol. 1, pp. 14 y 21, Escuela de Química y Farmacia, Santiago de Chile, 1956.
7. K.W. Gopinath, T.R. Govindachari, B.R. Pai, N. Viswanathan, *Chem. Ber.*, 92, 776 (1959).
8. S.R. Johns, J.A. Lambertson, A.A. Sioumis, *Aust. J. Chem.*, 21, 1383, (1968).
9. M. Tomita, H. Furukawa, T. Kikuchi, A. Kato, T. Ibuka, *Chem. Pharm. Bull.*, 14, 232 (1966).

COMUNICACIONES BREVES

β -ORCINOL DERIVATIVES FROM THE LICHEN

Pseudovernia consocians

X.A. Domínguez, J. Castillo⁺
and Guillermina Vázquez M.

Departamento de Química, I.T.E.S.M.
Monterrey, N.L. México

Recibido 3 de diciembre de 1974

Key Word Index.— *Pseudovernia consocians*, (Vain.), Lichen, atranorin and methyl β -orcinolcarboxylate.

Plant.— *Pseudovernia consocians*, (Vain.), lichen, depstone (Voucher specimen deposited at U.A.N.L.).

Source.— La Siberia, Coah.

Previous work.— Only on related species¹.

Present work.— The dried lichen (450 g) was extracted with light petrol, affording 140 g of extract, a portion (250 mg) of extract was chromatographed on a preparative thin layer of silica gel, with Bz-Acetone (9:1), affording 100 mg of atranorin C₁₉H₁₈O, mp 195°, IR, UV, NMR, color tests². On saponification the β -orcinolcarboxylic acid was identified, mmp, IR, NMR, co-TLC.

On column chromatography of other aliquot (lg) of the extract, atranorin and methyl β -orcinolcarboxylate C₁₀H₁₂O₄ (600 mg) were isolated. Both were identified by mmp, IR, NMR, and co-TLC.

Acknowledgement. To Syntex de México for a research grant and to Angeles Zamudio and Carmen Samia Domínguez for spectral analytical Data.

URSOLIC ACID AND MANNITOL FROM

Leptoglossis texana

Xorge A. Domínguez, J. Marroquín
and M. Coronado M.

Departamento de Química, I.T.E.S.M.
Monterrey, N.L. México

Recibido 3 de diciembre de 1974

Key Word Index.— *Leptoglossis texana* (Torr) Gray, Solanacea, hidrocarbons, ursolic acid, mannitol.

Plant.— *Leptoglossis texana* (Torr.) Gray (Solanacea).

Source.— Collected in Cerro de la Silla, N.L., August 1973, Voucher specimen 7348.

Uses.— Unknown, toxic weed to cattle.

Previous work. None.

Present work. The aerial part of *L. Texana* (800 g) was successively extracted with light petrol and EtOH. Both extracts gave negative the tests for alkaloids, cyanogenetic glycosides and cardiotoxic glycosides¹.

The light petrol extract (28 g) was chromatographed on silica gel column, yielding triacontane mmp, IR, NMR, tetratriacontane, mmp, IR, NMR, and ursolic acid, (4 g) C₃₀H₄₈O₃, mmp, MS, IR, NMR, [α], Acetate, mmp, IR, NMR, [α], ketone, mmp, IR, NMR, [α], methyl ester, mmp, IR, NMR, [α].

From the EtOH extract (65 g) a precipitate (4 g) was obtained on concentration. After recrystallization it was identified as D(-) mannitol, mmp, co-TLC, IR, NMR.

Acknowledgements. To Prof. Dr. E. Elliel, North Carolina University for MS; this investigations was supported by CONACYT, research grant 015.

⁺ Facultad de Biología, U.A.N.L., Monterrey, México.

1. Culberson C.F. "Chemical and Botanical Guide to Lichen Products" (1969) University of North Carolina Press, Chapel Hill.
2. Domínguez X.A. "Métodos de Investigación Fitoquímica" (1973), Limusa-Wiley, México.

1. Domínguez X.A. "Métodos de Investigación Fitoquímica" (1973), Limusa-Wiley, México.