

Alcaloides de los frutos de *Caryomene olivascens*

A. FOURNET*, M. LAVAUT** y J. BRUNETON**

*ORSTOM-IBBA, Laboratorio de Farmacognosia, CP 824, La Paz, Bolivia

**Centre d'Etudes des Plantes Médicinales, UER de Pharmacie,
16 Bd. Daviers, 49000, Angers, France

RESUMEN. Se estudiaron los alcaloides presentes en frutos de *Caryomene olivascens* Barneby et Krukoff (Menispermáceas). Por desengrasado y extracción posterior con cloruro de metileno se aislaron 8 alcaloides cuaternarios: (+)coclaurina, (-)estefarina, (+)pseudopalmatina, (-)discretina, (-)govadina, (-)demetil-10-discretina, (-)coreximina y (-)xilopinina. No se han encontrado alcaloides bisbenzilisquinolínicos, mayoritarios en los tallos de la misma especie.

SUMMARY. "Alkaloids from fruits of *Caryomene olivascens*". Fruits of *C. olivascens* Barneby et Krukoff (Menispermaceae), defatted and extracted with methylene chloride provided 8 quaternary alkaloids: (+)coclaurine, (-)stefarine, (+)pseudopalmatine, (-)discretine, (-)govadine, (-)demethyl-10-discretine, (-)coreximine and (-)xilopinine. Bisbenzylisoquinolinic alkaloids, the main fraction in stems of the same species, were not found in fruits.

Caryomene olivascens Barneby et Krukoff (Menispermáceas) es una de las cuatro especies de un nuevo género creado en 1971 y alineado en la tribu de los Anomospermeas¹.

Caracterizado por la estructura de sus tallos, el género *Caryomene* está estrechamente ligado a los géneros *Abuta* y *Anomospermum*. En un artículo anterior² hemos descrito a partir de los tallos de *Caryomene olivascens* el aislamiento de diez alcaloides isoquinolínicos en tres dímeros bisbenzilisquinolínicos con doble puente originales (2-norlimacina, 1,2-dehidro-2-norlimacusina y cariolivina) y el primer ejemplo

conocido de una N-formilproaporfina, la N-formilestefarina. Disponiendo de una muestra de frutos, nos pareció interesante precisar su composición química, sabiendo que los frutos de Menispermáceas sólo han sido objeto hasta ahora de un número reducido de trabajos científicos.

PARTE EXPERIMENTAL

La muestra (2,2 kg) estudiada fue obtenida por uno de nosotros (AF) y figura bajo la referencia N° AF 82 en el herbario del centro ORSTOM de Cayenne (Guyana).

La extracción de frutos triturados se efectuó mediante el procedimiento clásico

PALABRAS CLAVE: *Caryomene olivascens*; Menispermáceas; Alcaloides de frutos; Coclaurina; Estefarina; Pseudopalmatina; Discretina; Govadina; Demetil-10-discretina; Coreximina; Xilopinina.
KEY WORDS: *Caryomene olivascens*; Menispermaceae; Fruit alkaloids; Coclaurine; Stefarine; Pseudopalmatine, Discretine; Govadine; Demetil-10-discretine; Coreximine; Xilopinine.

después del desengrasado con hexano: extracción en soxhlet con cloruro de metileno, pasaje al estado de sal con ayuda de una solución diluida de ácido clorhídrico y luego regreso a las bases por alcalinización con hidróxido de amonio y extracción con cloruro de metileno. Así se obtuvo un residuo alcaloídico de 19 gr, que fue cromatografiado sobre una columna de alúmina (Merck II-III) desactivada por adición de 5% de agua. La elución se efectuó con mezclas benzeno-cloroformo y luego por un gradiente cloroformo-metanol 95:1 y 95:5.

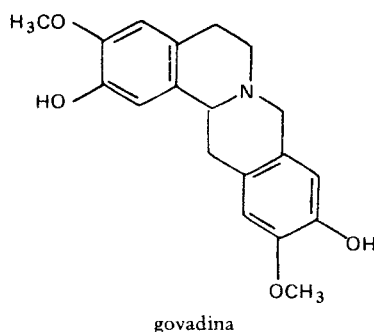
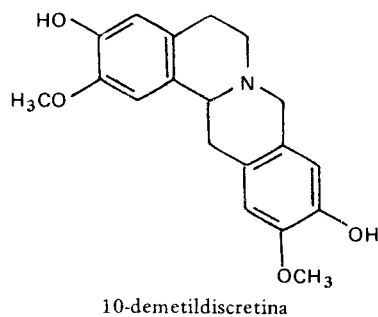
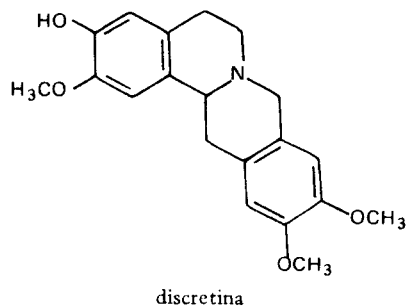
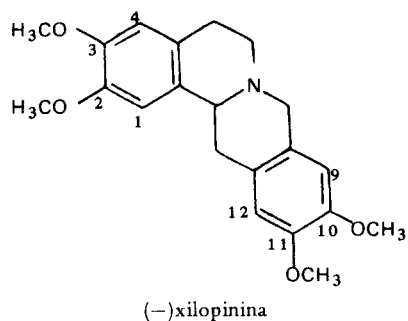
Así se aisló xilopinina, discretina, coclaurina, pseudopalmatina y varias mezclas, que fueron cromatografiadas en capa fina sobre sílice HF 254 Merck, usando como eluyente las mezclas cloroformo-metanol-amoníaco (96:4:0,1) y (97:3:0,1).

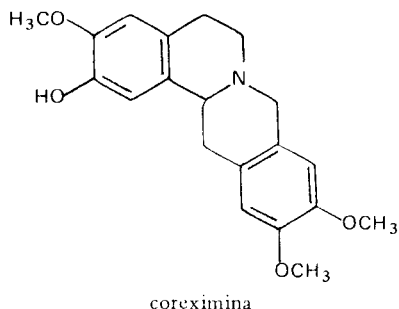
El residuo final fue cromatografiado en capa fina preparativa con los mismos solventes.

Los alcaloides fueron identificados por comparación de sus constantes físicas (punto de fusión, poder rotatorio) y datos espectrales (masa, ¹H-RMN, IR, UV) con los de la bibliografía y, cuando fue posible, por comparación con una muestra auténtica.

RESULTADOS

Los frutos desengrasados con hexano y extraídos con cloruro de metileno suministraron 0,86% de alcaloides no cuaternarios. La separación y purificación de los alcaloides mediante una serie de cromatografías sobre columnas de sílice y por cromatografía sobre capa fina preparativa permitió aislar ocho alcaloides, uno benzilisoquinolínicó, la (+)coclaurina (34%), uno proaporfínico, la (-)estefarina (3%) y uno protoberberínico, la (+)pseudopalmatina, identificados por comparación directa con muestras auténticas (IR, punto de fusión mezcla).





Las otras cinco bases son tetrahidroprotoberberinas tetrasustituídas en 2,3,10,11 y fueron identificadas por análisis de sus espectros de masa³ y de RMN protónico⁴, así como por la comparación de sus constantes físicas (poder rotatorio, punto de fusión) con los valores publicados. Uno es monofenólico: (-)discretina (35%), tres son difenólicos: (-)govadina (10%), (-)demetil-10-discretina (3%) y (-)coreximina (2%). Finalmente una base completamente metoxilada: (-)xilopinina (12%). Las cua-

tro primeras conducen, por 0-metilación, a la (-)xilopinina. Los espectros de RMN protónica, registrados en CDCl_3 , suministraron valores exactamente comparables a los anteriormente publicados.

- *Xilopinina*: PF = 183-184 °C, $(\alpha)_D = -279^\circ$ (CHCl_3 , c = 1,2).
- *Discretina*: M^+ 341, 1608, PF = 177-178 °C, $(\alpha)_D = -303^\circ$ (CHCl_3 , c = 0,1)
- *Demetil-10-discretina*: PF = 212 °C, $(\alpha)_D = -158^\circ$ (MeOH, c = 0,4)
- *Govadina*: M^+ 327, 1 451, PF = 239-240 °C, $(\alpha)_D = -130^\circ$ (piridina, c = 0,4)
- *Coreximina*: PF = 237-238 °C, $(\alpha)_D = -407^\circ$ (piridina c = 0,1)

Con excepción de la demetil-10-discretina⁵ todas las trehidroprotoberberinas aisladas son frecuentes en las diversas familias de la sub-clase de las Magnolidæ⁶. Se notará la ausencia de alcaloides dímeros, como los bisbenzilisquinolínicos, mayoritarios en los tallos de la misma especie.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Barneby, R.C. y B.A. Krukoff (1971) *Mem. N.Y. Bot. Gard.*, 22: 52
2. Lavault, M., A. Fournet, H. Guinaudeau y J. Bruneton (1986) *Chem. Pharm. Bull.*, 34: 1148
3. Richter, W.J. y E. Brochmann-Hanssen (1975) *Helv. Chim. Acta* 58: 203-9
4. Ohiri, F.C., R. Verpoorte y A. Baerheim-Svendsen (1983) *Planta Medica* 49: 162
5. Hocquemiller, R., C. Debitus, F. Roblot y A. Cave (1984) *J. Nat. Prod.* 47: 353
6. Bhakuni, D.S. y S. Lain (1986) "Protoberberine alkaloids" en "The Alkaloids" (A. Brossi, ed.) págs. 28 y 95, Academic Press, Londres