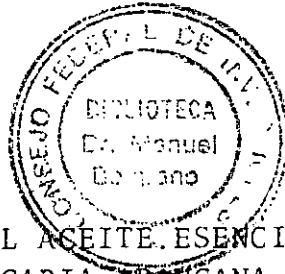


1941  
III



COMPONENTES DEL ACEITE ESENCIAL  
DE LA ARAUCARIA ARAUCANA

L. H. Briggs y G.W. White  
Departamento de Química, Universidad  
de Auckland, Auckland, Nueva Zelandia

Traducción realizada por:  
Ana COSTANZO

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES  
Area Actividad Económica

ARAUCARIA ARAUCANACOMPONENTES DEL ACEITE ESENCIAL DE LA ARAUCARIA ARAUCANA \*

LH. Briggs y G. W. White

Departamento de Química, Universidad de Auckland, Nueva Ze  
landia.

Resumen.

El aceite esencial de Araucaria Araucana demostró contener geranioleno, limoneno, (+) - gama - cadineno, (-) alfa cadinol, (+) hibaeno, (-) - trachilobano, (-) - baureno, (-) - atisireno e isocaureno/isoatisireno. Se señala un simple esquema descriptivo de la biosíntesis de los diterpenos tetra- pentacíclicos.

Araucaria Araucana.

(Mol.) K. Koch (sin. A. imbricata), nativa de Chile, crece en todo el mundo con fines ornamentales y es vulgarmente conocida como "monkey Puzzle" o Pino Chileno. No menos de once nombres botánicos han sido dados a esta especie. Hubo investigaciones anteriores sobre los extractos solventes de la corteza, los cuales suministran diversos y nuevos di terpenos oxigenados con el esqueleto de "labdane".

-----  
\* Título original: "Constituents on the Essential Oil on Araucaria Araucana".

Análisis del aceite.

El GLC analítico demostró la presencia de ocho componentes principales (relativo a, como preparados 1-8). La destilación cruda del aceite a presión reducida suministra tres fracciones. La fracción de baja ebullición fue pequeña y fue mostrada por la GLC al consistir casi enteramente en los Preparados 1 y 2 los cuales fueron entonces aislados por el preparado GLC.

Preparado 1 (1% +). La asignación de una estructura con la fórmula molecular normal  $C_{10}H_{16}$  provenientes de los datos espectrales IR y NMR no fue registrado. La masa del espectro, sin embargo, demostró que sería su fórmula, la  $C_9H_{16}$ , la que conduciría a su identificación como geranioleno. Esto fue confirmado por comparación con una muestra sintetizada por decarbonización de citral. Este es el primer registro de su aparición en la naturaleza.

Preparado 2 (9%). Este fue identificado como limoneno a partir de sus datos espectrales.

La segunda fracción de esta destilación fue también pequeña. La GLC mostró contener gran número de hidrocarburos sesquiterpenos pero solo uno (Preparado 3) pudo ser aislado por un preparado GLC en suficiente pureza para la identificación.

Preparado 3 (1%). Fue identificado como (+) 8 gama cadineno desde sus datos espectrales y su rotación óptica.

La Fracción 3, y el residuo viscoso proveniente de la destilación por compresión de alrededor del 80% del aceite total. Ambos exhibieron los mismos cinco preparados sobre el GLC pero con leves diferencias de proporciones.

Los niveles 4 - 8 fueron aislados por el GLC.

Preparado 4 (22%). Un experimento primario demostró que este componente estaba probablemente oxigenado como si estuviera retenido sobre cromatografía de fracción 3 a través de alumina desactivada y elución ("elution") con n - hexano.

Sin embargo, produjo un sólido semicristalino el que provocó cristales largos como cabellos, mp 72-4° (bajo evaporación de solución de acetona). La masa de espectros señaló una fórmula,  $C_{15}H_{26}O$ . Los datos espectrales y la rotación óptica estaban en buena relación con los del (-) - alfa - cadinol y esto fue confirmado por preparación de su p - nitrobenzoato.

Preparado 5 (41%). Las fracciones iniciales de n - hexano proveniente de la cromatografía de columna de fracción 3 produjo el Preparado 5, el cual fue purificado por el preparado GLC. Sus datos IR y NMR, su rotación positiva y comparación con una muestra auténtica demostró que era (+) - hibaeno 3.

Preparado 6 (3%). Debido a la gran proporción de hibaeno presente no era posible obtener una muestra pura simple del preparado 6 por el preparado GLC en forma directa. Una investigación más profunda mostró que la mayoría del hibaeno podría retenerse en una cromatografía de columna seca con nitrato - alumina de plata.

Luego que el a - cadinol fue removido de la fracción 3 como más arriba, una muestra de la fracción de diterpeno residual fue cromatografiada sobre nitrato - alumina de plata y emulsionada con benceno - n - hexano (1 : 4). Las fracciones iniciales eran ricas en preparado 6 de las cuales se obtuvo

una muestra con suficiente fuerza para su identificación. Los espectros IR y NMR señalaron que el compuesto estaba aún saturado o contenía una doble vuelta tetrasustituída. El único diterpeno saturado conocido es el tradilobano y la comparación de los espectros NMR del Preparado 6 con los del material auténtico, se unieron con su rotación negativa, y demostraron que era (-).

El tradilobano ha sido recientemente aislado a partir del aceite esencial del *Sideritis Canariensis*. Sin embargo, mostró formarse cuando el ácido mevalónico estuvo listo para liberar los extractos de las semillas de castor (1). Los únicos componentes naturales que aparecen con el esqueleto del tradilobano son compuestos oxigenados de la corteza de la *Traduylodium verrucosum* y la *sideritis canariensis*.

Preparado 7 (1%). Este componente era inseparable del isokaureno 6 auténtico cuando se lo cromatografiaba. Desde que el Preparado 8 consiste en (-) - baureno 5 y (-) atisireno 11 (ver más abajo) y Appleton y Mc. Cormick demostraron que no es posible separar isokaureno 6 e isoatisireno 12 derivado de ellos, el Preparado 7 es considerado como mezcla inseparable de isobaureno 6 e isoatisireno 12.

Preparado 8 (8%). El preparado GLC de la fracción de diterpeno dio el Preparado 8, el que sin embargo, mostró ser por la sílica gelatinosa TLC de nitrato de plata una mezcla de Ca 50% de cada uno de los 2 componentes. Los dos componentes demostraron ser (-) - baureno 5 y (-) - alisireno 11 por comparación de su espectro NMR con el de las muestras auténti-

-----  
(1) (However, it has been shown to be formed when mevalonic acid is fed to all free extracts of castor bean seedlings).

cas y por medidas de rotación específica.

El altisireno fue solo previamente aislado del aceite esencial del *Erythroxylon monogynum*.

#### Biosíntesis de los diterpenos tetra y pentacíclicos.

El aceite esencial de la *A. Araucana* es el primero a partir del cual todos los tipos básicos de diterpenos tetracíclicos y pentacíclicos han sido aislados de una especie. El tetracíclico de (+) - devadreno 14 es visto como atípico.

Esto incita a una reconsideración de los métodos tradicionales de detección de las transformaciones relacionadas con su biosíntesis.

(+) y (-) Copalyl pirofosfato 1 son vistos como intermediarios en la biosíntesis de los diterpenos tetra y pentacíclicos.

El cierre de anillo resulta en la formación de la comúnmente aparición de diterpenos tricíclicos, (+) - primaradiena y (-) - isopimaradiena y sus menos comunes enantiómeros (+) pimaradiene y (-) isopimaradiene, así como sus respectivos isómeros de doble unión.

En una ulterior ciclización de los Pimaridenos a los diterpenos tetracíclicos y el diterpeno pentacíclico raro, Trachylobano 8, no existe acuerdo sobre la estructura del ion de transición cuyo nivel varía de un ion carbónico de Wenkert no clásico ciclopropílico de cara-protonada, a una especie ciclopropilica de filo-protonada y a dos iones puentes diferentes. Ninguno de estos intermediarios explica a-

decuadamente la formación de todos los isómeros ni la preponderancia de uno o más isómeros sobre los otros.

El siguiente esquema explica convenientemente la relativa abundancia de los tipos estructurales varios encontrados en la naturaleza y otros producidos en estudios sintéticos. Todos los rearrregments (re-acomodamientos) aparecen vía normaliones de carbono con excepción de las especies ciclopropílicas de filo-prosonado empleadas para representar la formación de (-) tradylobano 8.

Existe evidencia respecto al hecho de que las últimas especies constituyen un estado de transmisión intermedia en las transformaciones de las series nortricycleno 15.

La pérdida de un protón del ion 2 original para dar preferentemente (+) - hibaene 3 o transformation Wagner-Meerwein seguida por un protón perdido para dar (-) - baureno 5/(-) - isokaureno 6 son pasajes más favorecidos que la formación del ion ciclopropílico protonado 7 ó 9 por un 1,3 - "hydride shift". Así la aparición rara de (-) - traclylobano 8 y (-)- atisireno 11/(-) isoatisireno 12 y el no-aislamiento del diterpeno incierto (no conocido) 13 puede ser pre-representado por este esquema.