

LATEX DE LAS EUPHORBIAS CANARIAS

XXI. Triterpenos de la *E. segetalis* L. (*)

P O R

J. L. BRETÓN, J. P. CASTAÑEDA, B. M. FRAGA y A. G. GONZÁLEZ

*Instituto de Investigaciones Químicas de Tenerife. Departamento de Química Orgánica.
Universidad de La Laguna.*

Recibido el 25 de junio de 1969

S U M M A R Y

From the *Euphorbia segetalis* L. we have isolated hexacosanol, cycloartenol, 24-methylene-cycloartenol, lupeol and β -sitosterol.

Como continuación de nuestros estudios (*) sobre el género *Euphorbia* hemos abordado el estudio de la *E. segetalis* L., con el fin de determinar su contenido en triterpenos. Se ha hecho el estudio de la totalidad de la planta. No podemos, por tanto, distinguir entre los productos aislados cuáles son los correspondientes al látex y los que pertenecen al resto de la misma.

La planta fue extraída con etanol y el extracto obtenido fue tratado en la forma que se expone en la parte experimental. Así se llegó a una masa de color amarillo, aceitosa y difícil de cristalizar.

En capa fina de gel de sílice se resolvió como una mezcla de dos componentes, los cuales fueron separados por cromatografía en columna usando como eluyentes: éter de petróleo y benceno. A estos productos los denominaremos A y B, siguiendo el orden en que fueron eluidos.

El acetato de A se resuelve en capa fina de $\text{SiO}_2 : \text{NO}_3\text{Ag}$ (20 %) como una mezcla de tres componentes A_1 , A_2 y A_3 . Por posterior cromatografía de sílice impregnada de NO_3Ag , usando como eluyentes mezclas de éter de petróleo-benceno, pudimos separar los componentes A_1 , A_2 y A_3 .

El producto A_1 de P. F. 79-80° C no da la reacción de L-B; por cromatografía gas-líquido se puso de manifiesto que estaba formado por un solo componente. Su espectro IR muestra un doblete a $725\text{-}735\text{ cm}^{-1}$, atribuible a una cadena del tipo $(\text{CH}_2)_n$ $n > 4$.

Por saponificación se obtuvo un alcohol de P. F. 75-76° C $[\alpha]_D = 0$, presentado su IR el mismo doblete a $725\text{-}735\text{ cm}^{-1}$. Esto sugiere que A_1 es un alcohol de cadena lineal con agrupamiento $(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$. Por cromatografía gas-líquido se identificó con el *hexacosanol*.

(*) Trabajo anterior, XX. BRETÓN, J. L., DELGADO MARTÍN, J., FRAGA, B. M. y GONZÁLEZ, A. G.; Estos ANALES, 61 (1969).

Las constantes observadas para A_2 fueron P. F. 119-121° C $[\alpha]_D = +61$. Tanto los valores de las constantes como la información precedente de los espectros de RMN e IR identifican este triterpeno con el *acetato de cicloartenol* (1).

El producto A_3 , que en capa fina de gel de sílice NO_3Ag da una sola mancha, está formado por dos componentes puestos de manifiesto en cromatografía gas-líquido. Por cristalización fraccionada en metanol se separa, de la parte menos soluble, un producto de P. F. 107-109° $[\alpha]_D = +55$. Tanto los valores de las constantes como los espectros IR y RMN identifican a este triterpeno con el *acetato de 24-metilén-cicloartenol* (2). Un punto de fusión mixto con una muestra auténtica de acetato de 24-metilén-cicloartenol no sufrió depresión. Los espectros IR se mostraron totalmente superponibles.

De la parte más soluble se separa también por cristalización en metanol una sustancia de P. F. 213-219° C $[\alpha]_D = +43$. Sus constantes, así como los espectros IR y RMN, coinciden con los del *acetato de lupeol* (3). Un punto de fusión mixto no sufrió depresión.

El esteroil separado de las fracciones de benceno-éter de petróleo, que hemos llamado componente B, da la serie violeta-azul-verde de la reacción de Liebermann-Burchard, tiene un P. F. 138,5-140° C $[\alpha]_D = -32$. Forma un acetato de P. F. 122,5-124° $[\alpha]_D = -39$. Tanto los espectros de IR del acetato como los del alcohol son totalmente superponibles con los del β *sitosterol* (3).

En resumen de la *E. segetalis* se ha aislado e identificado *hexacosanol*, *cicloartenol*, *24-metilén-cicloartenol*, *lupeol* y β -*sitosterol* (3).

PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión están sin corregir. Los espectros IR se hicieron en S_2C y Cl_3CH , utilizando un espectro-fotómetro mod. 237. Los espectros UV se determinaron en etanol en un espectro-fotómetro mod. 137. Las actividades ópticas, en un polarímetro mod. 141, y los espectros de RMN en un espectro-fotómetro R-10. Todos de la firma Perkin-Elmer. Las cromatografías gas-líquido se hicieron en un cromatógrafo PYE-Argón sobre QF-1.

La planta (25 Kg.) fue recolectada en el mes de junio, en la zona de Candelaria y Güimar (Tenerife); se cortó en pequeños trozos y fue extraída en un soxhlet, con etanol. El concentrado alcohólico se saponificó con KOH metanólica al 5 %. Se diluyó al doble de su volumen con agua, y el precipitado obtenido, separado por decantación, se extrajo con cloroformo. Se destiló el disolvente y el residuo se extrajo de nuevo con metanol hirviendo, con el fin de separar las ceras y resinas que lo impurifican. Se eliminó totalmente el metanol, por destilación a vacío, después de lo cual quedó una masa de color verde-negruczo de aspecto céreo, que pesó 297 g. Esta masa se percoló a través de una columna de gel de sílice, empleando como eluyentes benceno y mezclas de benceno-cloroformo. Llegamos así a un producto aceitoso difícil de cristalizar, que presentaba dos puntos en capa fina.

(1) BARTON, D. H. R.; *J. Chem. Soc.* 1444 (1951).

(2) LAVIE, D., MAHENDRA, K. y OREFAMJO, T. O.; *Phytochem.* 657 (1968).

(3) BERMEJO, J., BRETON, J. L., DE LA FUENTE, G. y GONZÁLEZ, A. G.; *Estos ANALES*, 62B, 859 (1966).

Este producto bruto (38 g) se disolvió en una mezcla de éter de petróleo-benceno (2:1) y se cromatografió en una columna de gel de sílice 0,2-0,5. Se recogieron fracciones de 1 litro y el fraccionamiento obtenido se reseña en la tabla I.

TABLA I

Fracc.	Eluyente	Peso	Características
1-6	EP-Be (2:1)	2,74	Ceras.
7-21	EP-Be (1:1)	3,75	Aceite.
22-38	EP-Be (1:3)	10,07	Un punto capa fina A.
39-56	EP-Be (1:3)	3,70	Dos puntos A+B.
57-67	EP-Be (1:3)	2,88	Un punto B
68-75	Benceno	0,47	B más aceites.
76-83	Be-AcEt (5%)	2,92	Aceites.

Las fracciones 25-38 de la cromatografía anterior (10,07 g) se acetilaron de la manera usual. El acetato se comporta en capa fina de $\text{SiO}_2 : \text{NO}_3\text{Ag}$ 20% como una mezcla de tres componentes. Para su separación se cromatografió dicho acetato a través de una columna de gel de sílice impregnada de nitrato de plata (20%). Se emplearon 300 g de adsorbente. Se recogieron volúmenes de un litro, y el fraccionamiento obtenido se describe en la tabla II.

TABLA II

Fracc.	Eluyente	Peso	Características
3-11	E.P.-Be (10%)	1,43	Capa fina $\text{SiO}_2/\text{NO}_3\text{Ag}$ Un punto A_1 .
12-18	E.P.-Be (10%)	0,77	$A_1 + A_2$.
19,24	E.P.-Be (10%)	0,69	Un punto A_2 .
25-63	E.P.-Be (10%)	3,65	$A_2 + A_3$.
64-67	E.P.-Be (15%)	0,92	$A_2 + A_3$.
68-78	E.P.-Be (15%)	0,91	Un punto A_3 .
79-85	E.P.-Be (30%)	0,46	Aceites.

Producto A_1 .—Se reunieron las fracciones 3-11 y se cristalizaron en metanol. P. F. 79-80° C. Por cromatografía gas-líquido se puso de manifiesto que estaba formado por un solo componente. El producto A_1 se saponificó de la manera usual, obteniéndose un alcohol que cristalizó en metanol. P. F. 75-76° C $[\alpha]_D = 0$. Se identificó por cromatografía gas-líquido con el *hexacosanol* (QF-1, flujo: 53 ml/min.; temperatura 196° C.

Producto A₂.—Se reunieron las fracciones 18-24 y se cristalizaron en metanol. P. F. 119-121° C $[\alpha]_D = +61$ (c, 2,54 %). Se identificó con el acetato de cicloartenol.

Análisis.—Calculado para C₃₂H₅₂O₂: C, 81,99; H, 11,18. Encontrado: C, 81,98; H, 11,14.

Producto A₃. (Acetato de 24-metilén cicloartanol y acetato de lupeol).—Se reunieron las fracciones 67-78, que daban un solo punto en capa fina de gel de sílice —NO₃Ag (20 %). En cromatografía gas-líquido se observa que está formado por dos componentes.

Por cristalización fraccionada en etanol se separa, de la parte menos soluble, una sustancia de P. F. 107-109° C $[\alpha]_D = +55$ (c=1,11 %) acetato de 24-metilén cicloartanol) y de la parte más soluble otra de P. F. 213.219° C $[\alpha]_D = +43$ (c=1,29 %) (acetato de lupeol).

Análisis.—Calculado para C₃₂H₅₂O₂: C, 81,99; H, 11,19. Encontrado: C, 80,67; H, 11,12.

Producto B.—Se reunieron las fracciones 57-67 de la cromatografía reseñada en la tabla I. Después de cristalizado en metanol - acetona se obtuvo un compuesto de punto de fusión 138,5-140° C $[\alpha]_D = -32$. Esta sustancia se acetiló de la manera usual y se obtuvo el acetato cristalizado en metal P. F. 122,5-124° C $[\alpha]_D = -39$.

Análisis.—Calculado para C₃₁H₅₂O₂: C, 81,52; H, 11,48. Encontrado: C, 81,37; H, 11,45 %.

Agradecemos al Sr. Sventenius y al Dr. W. Wildpret el asesoramiento botánico.

Este trabajo se ha realizado con la ayuda concedida a uno de nosotros (A. G. González) por la Fundación Aguilar.