

## Aceites esenciales de las hojas y de los frutos verdes de *Drimys granadensis* (Winteraceae)

José F. Cicció

Centro de Investigaciones en Productos Naturales (CIPRONA) y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 2060 San José, Costa Rica.

(Rec. 7-VII-1995. Rev. 16-X-1995. Acep. 27-X-1995)

**Abstract:** The composition of the essential oils of the leaves and fruits of *Drimys granadensis* L. f. (Winteraceae) obtained by hydrodistillation were investigated by GC-MS. The main constituents of the leaves oil were the monoterpenoids 4-terpineol (21.9%), sabinene (16.6%),  $\gamma$ -terpinene (8.3%) and  $\alpha$ -terpinene (5.5%), together with the sesquiterpene germacrene-D (10.2%). The main constituents of the unripe-fruit oil were the sesquiterpenoids germacrene-D (23.4%) and drimenol (10.0%).

**Key words:** *Drimys granadensis*, Winteraceae, leaves, unripe-fruits, essential oil composition, GC-MS, phytochemistry.

*Drimys granadensis* L.f. (Winteraceae) es un árbol pequeño, conocido en Costa Rica como quiebra muelas, muelo y chile muelas, que crece a una elevación superior a los 2000 m. Se encuentra en el subdosel en las zonas de vida Bosque Pluvial Tropical de Montano Bajo y Bosque Pluvial Tropical de Montano (Fournier 1991, Hartshorn 1991); tiene hojas simples, elípticas, lisas, con el envés blancuzco y posee flores blancas con gran cantidad de pétalos.

La corteza y las hojas de esta planta tienen propiedades aromáticas y pungentes. Se han utilizado en la medicina tradicional costarricense, en forma natural como analgésico, mascándolas para aliviar el dolor de muelas y en infusión, como carminativo, contra los desarreglos del estómago (Standley 1937, Núñez 1975, Pittier 1978). Esta misma especie se ha utilizado en Brasil como diurético (Araujo 1929). El género *Drimys* se encuentra en Australia, Nueva Zelanda, Malasia y, en América se distribuye desde el Sur de México (Oaxaca y Veracruz) hasta la Patagonia (Estrecho de Magallanes). Algunos autores consideran que el nombre co-

recto para esta especie debería ser *D. winteri* Forst (*sensu lato*) la cual está ampliamente distribuida por América (*vide supra*) (Standley 1922, Hartshorn 1991, J. Gómez-Laurito, com. pers. 1995). La planta *D. winteri* var *chilensis*, denominada con el nombre común de canelo se ha utilizado de forma semejante: la decocción de su corteza es tónica, estimulante, diurética y antiescorbútica. La infusión de las hojas o de la corteza quita los dolores de muelas y aplaca el dolor de las úlceras (Pacheco *et al.* 1977). La corteza de *D. winteri* se utilizó en tiempos pasados para fines terapéuticos y se conoció como "Winter's bark" (Standley 1922, Hahn 1946). La decocción de la corteza y de las hojas se ha utilizado en Chile para combatir la sarna y empeines del ganado (Appel 1948). En Brasil se ha utilizado contra la constipación, la diarrea, la disentería y como febrífugo (Morton 1981).

Anteriormente se han efectuado dos estudios acerca de la composición química de *D. granadensis* de Costa Rica, aislándose a partir de la corteza, el drimano poligodial 1 (Fig.1) como

constituyente mayoritario (0.8%) (Ciccio 1984) y una serie de derivados drimánicos muy relacionados con **1**, como por ejemplo el warburganal **2** y el compuesto **3** (Ferreto *et al.* 1988), que es el éter metílico del 1 $\beta$ -cumariloxipoligodial aislado de las partes aéreas de *D. brasiliensis* (Vichnewski *et al.* 1986). Estos compuestos pueden ser considerados como productos de oxidación del drimenol **4**, aislado de la corteza de *D. winteri* (Appel 1948).

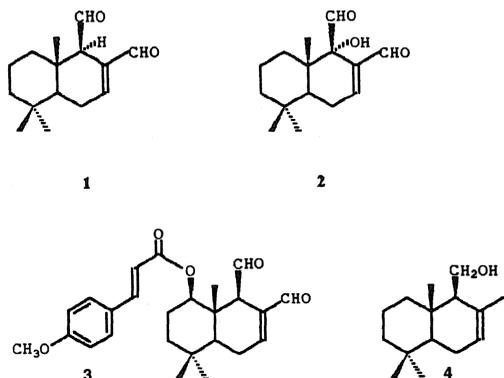


Fig. 1. Algunos derivados drimánicos identificados en *D. granadensis*.

Los compuestos **1** y **2** son metabolitos secundarios muy activos como disuasorios (antiapetitosos) contra larvas de los gusanos cogoleros *Spodoptera littoralis* y *S. exempta* (Lepidoptera) que representan un problema como plagas de cultivos en África (Kubo *et al.* 1976, Kubo & Ganjian 1981). También se ha encontrado que **1** y **2** son los sesquiterpenoides drimánicos antiapetitosos más potentes contra áfidos (Ley y Toogood 1990). Además, el warburganal **2** presenta una potente actividad contra hongos y levaduras, así como actividad reguladora del crecimiento en plantas (Kubo *et al.* 1977).

De la madera de *D. granadensis* var *grandiflora* de Colombia se aislaron los glicósidos flavanoídicos quercetina y astilbina (de Díaz *et al.* 1985).

Hasta donde se tiene conocimiento, no hay informes completos acerca de la composición química de los aceites esenciales de plantas del género *Drimys*. Con este informe se continúa el estudio de los constituyentes presentes en la especie *D. granadensis* de Costa Rica. Para ello

se obtuvieron los aceites esenciales de las hojas y de los frutos inmaduros y, la separación de los constituyentes se realizó utilizando cromatografía gaseoso-líquida (GC) y la identificación se efectuó mediante espectrometría de masas (MS).

## MATERIALES Y MÉTODOS

El material vegetal (hojas y frutos inmaduros) se recolectó en el mes de noviembre de 1992, cerca de la localidad de Tres de Junio (2 600 m.s.n.m.), Provincia de Cartago, Costa Rica. Se depositó un ejemplar herborizado en el Herbario de la Universidad de Costa Rica, Escuela de Biología, bajo el número USJ 57512.

Las hojas frescas, finamente subdivididas, se sometieron a hidrodestilación durante 2.5 horas, en un aparato tipo Clevenger, obteniéndose un aceite esencial levemente amarillento, con un rendimiento de 0.5% (volumen por peso de material fresco), una vez desecado con sulfato de sodio anhidro.

Los frutos verdes se licuaron y el aceite esencial fue extraído en las mismas condiciones anteriores, obteniéndose con un rendimiento de 0.2% (volumen por peso de material fresco).

Los componentes de los aceites se separaron e identificaron utilizando la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las condiciones experimentales utilizadas en el análisis se describieron anteriormente (Ciccio 1995).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 1 se presenta la composición del aceite esencial de las hojas de *D. granadensis*. Se separaron e identificaron en forma total o parcial 42 compuestos que representan el 91.4% del aceite. Los hidrocarburos monoterpénicos constituyen la mayor parte del aceite (45.8%), siendo los más abundantes el sabino (16.6%), el  $\gamma$ -terpineno (8.3%), el  $\alpha$ -terpineno (5.5%) y el  $\beta$ -pineno (4.2%). Además, se encuentran nueve monoterpénos oxigenados (25.7%), de los cuales, el mayoritario es el 4-terpineol (21.9%). Los hidrocarburos sesquiterpénicos representan el 16.8% del aceite, siendo el constituyente mayoritario el germacreno D (10.2%). El único constituyente de naturaleza

## CUADRO I

Constituyentes de los aceites esenciales de las hojas y de los frutos inmaduros de *Drimys granadensis*

Compuesto	Porcentaje en las muestras		Método de identificación
	Hojas	Frutos	
<b>Hidrocarburos monoterpénicos</b>	<b>(45.8%)</b>	<b>(4.8%)</b>	
$\alpha$ -tujeno	1.0	0.1	GC/MS
$\alpha$ -pineno	2.8	0.3	GC/MS, S
canfeno	0.1	<0.1	GC/MS, S
sabineno	16.6	0.8	GC/MS
$\beta$ -pineno	4.2	0.5	GC/MS, S
$\beta$ -mirceeno	1.6	0.2	GC/MS, S
$\alpha$ -felandreno	0.5	<0.1	GC/MS
$\alpha$ -terpineno	5.5	0.4	GC/MS
<i>p</i> -cimeno	0.7	0.1	GC/MS, S
limoneno + $\beta$ -felandreno	2.2	0.2	GC/MS, S
<i>cis</i> - $\beta$ -ocimeno	<0.1	1.1	GC/MS
<i>trans</i> - $\beta$ -ocimeno	-	<0.1	GC/MS
$\gamma$ -terpineno	8.3	0.8	GC/MS, S
$\alpha$ -terpinoleno	2.3	0.2	GC/MS, S
<b>Monoterpenos oxigenados</b>	<b>(25.7%)</b>	<b>(3.6%)</b>	
1,8-cineol	0.5	-	GC/MS, S
linalol	0.2	1.1	GC/MS, S
alcohol (?)	0.6	0.1	GC/MS
alcohol (?)	0.2	<0.1	GC/MS
alcanfor	0.3	<0.1	GC/MS, S
4-terpineol	21.9	2.2	GC/MS, S
$\alpha$ -terpineol	1.9	0.2	GC/MS, S
piperitol	0.1	-	GC/MS
piperitona	<0.1	-	GC/MS, S
<b>Hidrocarburos sesquiterpénicos</b>	<b>(16.8%)</b>	<b>(41.8%)</b>	
$\alpha$ -cubebeno	0.9	1.9	GC/MS
$\alpha$ -copaeno	<0.1	0.1	GC/MS
ylangeno	0.2	0.4	GC/MS
$\beta$ -bourboneno	0.3	0.4	GC/MS
$\beta$ -elemeno	1.2	3.7	GC/MS
farneseno	0.1	-	GC/MS
$\beta$ -cariofileno	1.0	2.8	GC/MS, S
$\beta$ -cubebeno	0.3	0.7	GC/MS
$\alpha$ -humuleno	0.3	1.1	GC/MS, S
germacreno D	10.2	23.4	GC/MS, S
$\gamma$ -elemeno	0.2	1.0	GC/MS
$\delta$ -cadineno	1.8	5.0	GC/MS
cadina-1,4-dieno	0.2	0.4	GC/MS
$\alpha$ -muuroleno (?)	0.1	0.2	GC/MS
<b>Sesquiterpenos oxigenados</b>	<b>(1.5%)</b>	<b>(12.6%)</b>	
<i>cis</i> -nerolidol	0.7	2.6	GC/MS, S
drimenol	0.8	10.0	GC/MS
<b>Fenilpropanoides y otros</b>	<b>(1.6%)</b>	<b>(0.1%)</b>	
safrol	1.2	<0.1	GC/MS, S
( <i>E</i> )-2-hexenal	0.3	-	GC/MS
3-hexen-1-ol	0.1	-	GC/MS
éster metílico de ác. carboxílico	-	0.1	GC/MS

GC = Cromatografía de gases. MS = Espectrometría de masas. S = Sustancia de referencia. (?) = Identificación tentativa.

drimánica detectado en este estudio mediante GC-MS resultó ser el drimenol 4 (0.8%), aislado por primera vez por Appel (1948), de la corteza de *D. winteri* que crece en Chile, y cuya estructura y estereoquímica fueron aclaradas posteriormente (Appel *et al.* 1959). El espectro de masas obtenido resultó semejante al presentado por Huneck (1967) y al de la base de datos NIST (NBS). Este es el primer informe acerca de su presencia en *D. granadensis*. El único fenilpropanoide que se logró identificar en este estudio fue el safrol (1.2%).

De todas las sustancias mostradas en el Cuadro 1 sólo se habían detectado anteriormente, en el aceite esencial de la corteza de *D. winteri* los monoterpenos  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno (Cortés *et al.* 1982) y el fenilpropanoide safrol (Sierra *et al.* 1986). La presencia del resto de los compuestos se indica por primera vez.

La composición del aceite esencial de esta muestra de frutos inmaduros, resultó cuantitativamente diferente a la de las hojas (Cuadro 1). La cantidad de hidrocarburos monoterpénicos (4.8%) presentes en el aceite de los frutos es aproximadamente diez veces menor a la existente en las hojas; lo mismo sucede con la cantidad de monoterpenos oxigenados (3.6%), mientras que se observa un aumento al doble de la cantidad de hidrocarburos sesquiterpénicos (41.8%), siendo el germacreno D el más abundante (23.4%). También se observa un gran aumento en el porcentaje de sesquiterpenos oxigenados (12.6%) siendo el drimenol el compuesto mayoritario (10.0%). De este aceite se separaron e identificaron en forma total o parcial, 38 compuestos que representan el 62.8% del aceite esencial. Mediante los espectros de masas obtenidos para el resto de los constituyentes, se observó que la mayor parte de los compuestos no identificados (ca. 25% del aceite) son de naturaleza sesquiterpenoide (principalmente alcoholes), pero habida cuenta de la poca cantidad de aceite obtenido, no fue posible realizar un estudio exhaustivo de su identidad.

## RESUMEN

Se obtuvieron los aceites esenciales de las hojas y de los frutos verdes de *Drimys granadensis*, mediante el procedimiento de hidrodestilación, con rendimientos de 0.5 y 0.2% (volumen por peso de material fresco) respectivamente. La composición de los aceites se estudió utilizando la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En el análisis del aceite de las hojas se detectaron al menos 80 señales, de las cuales se

identificaron en forma total o parcial 42 compuestos que representan el 91.4% del aceite. Los principales compuestos identificados fueron los monoterpenos 4-terpineol (21.9%), sabineno (16.6%),  $\gamma$ -terpineno (8.3%) y  $\alpha$ -terpeneo (5.5%), además del sesquiterpeno germacreno D (10.2%). En el análisis del aceite de los frutos inmaduros se observaron al menos 80 señales, de las cuales se identificaron total o parcialmente 38 compuestos que representan el 62.8% del aceite. Los principales compuestos identificados fueron los sesquiterpenos germacreno D (23.4%) y drimenol (10.0%). Cuantitativamente, la composición resultó muy diferente a la de las hojas. La mayor parte de los compuestos no identificados (ca. 25%) son de naturaleza sesquiterpenoide (principalmente alcoholes).

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Norman R. Farnsworth (College of Pharmacy of the University of Illinois at Chicago) por su gentileza al permitirnos el acceso a la base de datos NAPRALERT. A Rolando Procuépez y Juan Carlos Brenes por su ayuda. A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica por su apoyo (Proyecto No. 809-93-581, La Biodiversidad Vegetal Aromática de Costa Rica: inicio de una prospección química).

## REFERENCIAS

- Appel, H.H. 1948. Estudio químico de la corteza del árbol *Drymis winteri* Forst. *Scientia* 15: 31-32.
- Appel, H.H., C.J.W. Brooks & K.H. Overton. 1959. The Constitution and Stereochemistry of Drimenol, a Novel Bicyclic Sesquiterpenoid. *J. Chem. Soc.* 3322-3332.
- Araujo, A. 1929. On diuresis and its medications under the influence of various fluid extracts of brazilian plants. Tesis, Universidad de San Pablo. Brasil (CA 2755, a través de NAPRALERT).
- Ciccio, J.F. 1984. Poligodol, constituyente mayoritario de la corteza de *Drimys granadensis* L.f. (Winteraceae). *Ing. Cienc. Quím.* 8: 45-46.
- Ciccio, J.F. 1996. Constituyentes del aceite esencial de las hojas de *Piperterrabanum* (Piperaceae). *Rev. Biol Trop.* 44: 489-493.
- Cortés, M.J., R. Urrejola & M.L. Oyarzún. 1982. Metabolitos secundarios de la corteza de *Drimys winteri* Forst. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 27: 307-309.
- de Díaz, A.M.P., P.P. Díaz & J. Bonilla. 1985. Glicósidos flavonoidicos de *Drimys granadensis*. *Rev. Latinoam. Quím.* 16: 28-30.
- Ferreto, L., J.F. Ciccio, V. Castro & R. Andrade. 1988. Drimane derivatives from *Drimys granadensis* L.f. (Winteraceae). *Spectros. Int. J.* 6: 133-136.

- Fournier, L.A. 1991. Esbozo fitogeográfico de Costa Rica. p. 19-36. In M. Montiel, Introducción a la flora de Costa Rica. Universidad de Costa Rica. San José.
- Hahn, F.L. 1946. Colorantes vegetales de Guatemala. Ciencia (Méx.). 6: 385-391.
- Hartshorn, G.S. 1991. *Drimys winteri* (Winteraceae) (Quiebra muelas, muelo, chile muelo, drymis). p. 239. In D.H. Janzen (ed.). Historia Natural de Costa Rica. Universidad de Costa Rica, San José.
- Huneck, S. 1967. Inhaltsstoffe der Moose IV. Die Isolierung von Drimenol aus *Bazzania trilobata* (L.) Lindberg. Z. Naturforsch. 22b: 462-463.
- Kubo, I., Y-W. Lee, M. Pettei, F. Pilkiewicz & K. Nakanishi. 1976. Potent Army Worm Antifeedants from the East African *Warburgia* Plants. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1013-1014.
- Kubo, I., I. Miura, M.J. Pettei, Y-W Lee, F. Pilkiewicz & K. Nakanishi. 1977. Muzigadial and warburganal, potent antifungal antiyeast, and african army worm antifeedant agents. Tetrahedron Lett. 4553-4556.
- Kubo, I. & I. Ganjian. 1981. Insect antifeedant terpenes, hot-tasting to humans. Experientia 37: 1063-1064.
- Ley S.V. & P.L. Toogood. 1990. Insect antifeedants. Chemistry in Britain Enero: 31-35.
- Morton, J.F. 1981. Atlas of Medicinal Plants of Middle America. C.C. Thomas, Springfield, Illinois. 1420 p.
- Pacheco, P., M.T. Chiang, C. Marticorena & M. Silva. 1977. Química de las plantas chilenas usadas en medicina popular I. Universidad de Concepción, Concepción, Chile. p. 215-216.
- Pittier, H. 1978. Plantas usuales de Costa Rica. Costa Rica, San José. 329 p.
- Sierra, J.R., J.T. López & M.J. Cortés. 1986. (-)-3b-acetydrimenin from the leaves of *Drimys winteri*. Phytochemistry 25: 253-254.
- Standley, P.C. 1922. Trees and Shrubs of México. Contrib. U.S. Natl Herb. 23 (Pt. 2): 276-277.
- Standley, P.C. 1937. Flora of Costa Rica. Fieldiana, Bot. 18: 1-1616.
- Vichnewski, W. P. Kulanthaivel & W. Herz. 1986. Driamine derivatives from *Drimys brasiliensis*. Phytochemistry 25: 1476-1478.