

Constituyentes de los aceites esenciales de las hojas y espigas de *Piper bisasperatum* (Piperaceae)

José F. Cicció

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

(Rec. 25-VIII-1995. Rev. 24-X-1995. Acep. II-I-1996)

Abstract: The composition of the essential oils of the leaves and spikes of *Piper bisasperatum* Trel. (Piperaceae) obtained by hydrodistillation were investigated by GC-MS. The main constituents of the leaves oil were the sesquiterpenes germacrene D (30.7%), β -caryophyllene (9.5%) and γ -elemene (5.9%), together with the monoterpene β -pinene (5.5%). The main constituents of the spikes (flowers and fruits) were the monoterpenes β -pinene (17.5%), α -pinene (14.0%) and the sesquiterpenes germacrene D (19.5%), β -caryophyllene (7.9%) and ylangene (7.6%). The C₆-C₁ compounds benzyl benzoate (0.3%) and benzaldehyde (<0.1%) were identified for the first time in the genus *Piper*.

Key words: *Piper bisasperatum*, Piperaceae, leaves, spikes, essential oil composition, GC-MS, phytochemistry.

La planta *Piper bisasperatum* Trel. (Piperaceae) es un arbusto con una altura que oscila entre 1 y 3 m, que se encuentra en las zonas húmedas del bosque de Montano y de Montano Bajo, a elevaciones entre los 700 y los 2200 m, principalmente en áreas influenciadas por los vientos húmedos provenientes de la zona del Caribe. Esta especie se reconoce por sus hojas relativamente grandes, escabrosas y ampliamente acuminadas, con un gran desarrollo ligular (estipular) que protege la punta de los retoños; anteras anchas con dehiscencia hacia arriba y frutos pubescentes (Burger 1971, 1972). Esta especie forma parte del complejo de táxones relacionados íntimamente con *P. hispidum* y podría constituir sólo un elemento subespecífico de *P. hispidum* (en el sentido amplio) aunque en Costa Rica se diferencian por su morfología y por el hábitat (Burger 1971).

Hasta donde se tiene conocimiento, no hay informes anteriores sobre trabajos de naturaleza química realizados con esta planta ni sobre sus usos en la medicina natural.

En este informe se continúa el estudio de los constituyentes presentes en los aceites esenciales de plantas del género *Piper* de Costa Rica (Cicció 1996). Para ello, se obtuvieron los aceites esenciales de las hojas y de las espigas de *P. bisasperatum*, separándose los constituyentes mediante el uso de técnicas de cromatografía capilar gaseoso-líquida (GC) e identificándose los mismos mediante espectrometría de masas (MS) y el uso de patrones de referencia cuando fue posible.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material vegetal (hojas y espigas) se recolectó en el mes de noviembre de 1992 cerca de la localidad de La Pastora de Turrialba, 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 48610.

Las hojas frescas se subdividieron y sometieron a hidrodestilación durante 2.5 horas, en

un aparato tipo Clevenger, obteniéndose un aceite esencial levemente amarillento, con un rendimiento de 0.4% (volumen por masa de material fresco), una vez desecado sobre sulfato de sodio anhidro.

Las espigas (flores y frutos) se licuaron y se trataron igual que las hojas, obteniéndose un aceite esencial prácticamente incoloro, con un rendimiento de 0.4% (volumen por masa de material fresco).

Ambos aceites se sometieron al análisis combinado de cromatografía de gases capilar acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las condiciones experimentales se detallaron previamente (Ciccio 1996).

RESULTADOS Y DISCUSION

En el Cuadro 1, se presenta la composición del aceite esencial de las hojas de *P. bisasperatum*.

tum. Se separaron e identificaron en forma total o parcial 39 compuestos que representan el 80.3% del aceite. Los hidrocarburos monoterpénicos constituyen el 15.5% del aceite, encontrándose como constituyentes más abundantes el β -pineno (5.5%), el α -pineno (3.7%) y el *trans*- β -ocimeno (3.9%). Se identificaron siete monoterpenos oxigenados que representan una pequeña cantidad del aceite (0.7%), siendo el compuesto más abundante el linalol (0.4%). Los hidrocarburos sesquiterpénicos constituyen la mayor parte del aceite (59.4%), encontrándose como constituyentes más abundantes el germacreno D (30.7%), el β -cariofileno (9.5%), el γ -elemeno (5.9%) y el α -humuleno (3.7%). Se encontraron dos sesquiterpenos oxigenados: el *cis*-nerolidol (1.8%) y el τ -muurolol (2.2%), identificado como tal en forma tentativa.

La composición del aceite esencial de las espigas resultó cualitativamente muy similar a la

CUADRO 1

Constituyentes de los aceites esenciales de las hojas y de las espigas de Piper bisasperatum

Compuesto	Porcentaje en las muestras		Método de identificación
	Hojas	Espigas	
<i>Hidrocarburos monoterpénicos</i>	(15.5%)	(36.6%)	
α -tujeno	-	<0.1	GC/MS
α -pineno	3.7	14.0	GC/MS, S
canfeno	0.6	0.1	GC/MS, S
sabineno	0.2	<0.1	GC/MS
β -pineno	5.5	17.5	GC/MS, S
β -mirceno	0.4	0.9	GC/MS, S
α -terpineno	-	0.1	GC/MS
<i>p</i> -cimeno	<0.1	0.1	GC/MS, S
limoneno + β -felandreno	0.7	1.9	GC/MS, S
<i>cis</i> - β -ocimeno	0.4	0.1	GC/MS
<i>trans</i> - β -ocimeno	3.9	1.7	GC/MS
γ -terpineno	<0.1	0.1	GC/MS, S
α -terpinoleno	<0.1	<0.1	GC/MS, S
<i>Monoterpenos oxigenados</i>	(0.7%)	(1.7%)	
1,8-cineol	<0.1	0.7	GC/MS, S
linalol	0.4	0.7	GC/MS, S
4-terpineol	<0.1	0.1	GC/MS, S
α -terpineol	<0.1	0.1	GC/MS, S
piperitona	<0.1	0.1	GC/MS, S
alcanfor	0.1	<0.1	GC/MS
<i>Hidrocarburos sesquiterpénicos</i>	(59.4%)	(46.5%)	
δ -elemeno	2.2	3.0	GC/MS
α -cubebeno	0.4	0.4	GC/MS
α -copaeno	<0.1	<0.1	GC/MS
ylangeno	1.5	7.6	GC/MS
β -bourboneno	0.7	0.1	GC/MS
β -elemeno	1.3	0.8	GC/MS

Continúa

β -cariofileno	9.5	7.9	GC/MS, S
β -cubebeno	1.6	1.0	GC/MS
α -humuleno	3.7	1.6	GC/MS, S
germacreno D	30.7	19.5	GC/MS, S
γ -elemeno	5.9	2.3	GC/MS
δ -cadineno	1.6	2.0	GC/MS
cadina-1,4-dieno	0.1	0.2	GC/MS
α -muuroloeno (?)	0.2	0.1	GC/MS
Sesquiterpenos oxigenados	(4.0%)	(1.0%)	
<i>cis</i> -nerolidol	1.8	0.5	GC/MS, S
τ -muurolol (?)	2.2	0.5	GC/MS
Otros	(0.7%)	(0.1%)	
(<i>E</i>)-2-hexenal	0.2	-	GC/MS
3-hexen-1-ol	<0.1	-	GC/MS
1,3,5-undecatrieno (?)	0.1	<0.1	GC/MS
benzaldehído	<0.1	-	GC/MS, S
benzoato de bencilo	0.3	-	GC/MS, S

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

de las hojas, con diferencias desde el punto de vista cuantitativo. Se identificaron 37 compuestos que representan el 85.9% del aceite esencial. Los hidrocarburos monoterpénicos constituyen el 36.6% del aceite, siendo los compuestos mayoritarios el β -pineno (17.5%) y el α -pineno (14.0%), cuya cantidad se halla triplicada en relación con la de las hojas. La cantidad de monoterpenos oxigenados se duplicó con respecto a la de las hojas, encontrándose como constituyentes mayoritarios el 1,8-cineol (0.8%) y el linalol (0.7%). Los hidrocarburos sesquiterpénicos representan el 46.5% del aceite, encontrándose como constituyentes mayoritarios el germacreno D (19.5%), el β -cariofileno (7.9%), el ylangeno (7.6%) y el γ -elemeno (2.3%). Se identificaron los sesquiterpenos oxigenados *cis*-nerolidol (0.5%) y τ -muurolol (identificado tentativamente) también en un 0.5%.

En este estudio no se identificó ningún metabolito secundario del grupo de los fenilpropanoides (esqueleto C_6-C_3), compuestos que son característicos en muchos de los aceites esenciales de plantas del género *Piper* (Smith y Kassim 1979, Gottlieb *et al.* 1981, Sharma *et al.* 1983, Gupta *et al.* 1985, Hussain *et al.* 1990). Como hecho relevante de este trabajo, y hasta donde se tiene conocimiento, se identificaron por primera vez en el género *Piper* dos compuestos que poseen el esqueleto C_6-C_1 : benzoato de bencilo (0.3%) y benzaldehído (<0.1%). Estos compuestos se pueden considerar como fenilpropanos con la cadena lateral

acortada. Probablemente se biosintetizan en la planta a partir de la fenilalanina que se genera por la ruta del ácido shikímico y que es convertida en ácido cinámico, del cual podrían derivar por degradación de la cadena lateral o bien, a partir de los ácidos dihidroshikímico o corísmico (Geissman y Crout 1969, Gros *et al.* 1985, Mann 1987).

Desde el punto de vista cualitativo, la composición del aceite esencial de las hojas de *P. bisasperatum* resultó bastante similar a la de las hojas de *P. terrabanum* (Ciccio 1996), que tiene como constituyentes mayoritarios a los terpenoides α -pineno, β -pineno, β -cariofileno, germacreno D, α -humuleno y *cis*-nerolidol. Esta última especie es una planta muy similar a las especies del complejo de *P. hispidum*, dentro de las cuales se incluye *P. bisasperatum* (Burger 1971).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Luis J. Poveda (Escuela de Ciencias Ambientales, UNA) por su ayuda en la recolección e identificación de la especie. 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 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).

RESUMEN

Se obtuvieron los aceites esenciales de las hojas y de las espigas de *Piper bisasperatum*, utilizando el procedimiento de hidrodestilación, con rendimientos del 0.4% (volumen por masa de material fresco). 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 85 señales, de las cuales se identificaron 39 compuestos que representan el 80.3% del aceite. Los compuestos más abundantes que se identificaron fueron los monoterpenos β -pineno (5.5%), α -pineno (3.7%) y *trans*- β -ocimeno (3.9%) y los hidrocarburos sesquiterpénicos germacreno D (30.7%), β -cariofileno (9.5%), γ -elemeno (5.9%) y α -humuleno (3.7%). En el análisis del aceite esencial de las espigas se observaron al menos 75 señales, de las cuales se identificaron 37 compuestos que representan el 85.9% del aceite. Los compuestos más abundantes que se identificaron fueron los monoterpenos β -pineno (17.5%) y α -pineno (14.0%), los hidrocarburos sesquiterpénicos germacreno D (19.5%), β -cariofileno (7.9%), γ -langeno (7.6%) y γ -elemeno (2.3%). Desde el punto de vista cualitativo, y en términos generales, la composición de los aceites de las hojas y de las espigas es semejante, con diferencias de carácter cuantitativo. Es de resaltar en este estudio, la ausencia de fenilpropanoides (C6-C3) como constituyentes de los aceites esenciales de este *Piper*. Sin embargo, se han identificado por primera vez en este género de plantas los compuestos con esqueleto C6-C1 benzoato de bencilo y benzaldehído en pequeñas cantidades. La composición del aceite esencial de las hojas de *P. bisasperatum* se asemeja, desde el punto de vista cualitativo, a la del aceite esencial de *P. terrabanum*.

REFERENCIAS

- Burger, W.C. 1971. Piperaceae. In: Flora costaricensis. Fieldiana, Bot. 35: 5-227.
- Burger, W.C. 1972. Evolutionary trends in the Central American species of *Piper* (Piperaceae). Brittonia 24: 356-362.
- Ciccio, J.F. 1996. Constituyentes del aceite esencial de las hojas de *Piper terrabanum* (Piperaceae). Rev. Biol. Trop. 44: 489-493.
- Geissman, T.A. & D.H.G. Crout. 1969. Organic chemistry of secondary plant metabolism. Freeman, Cooper, San Francisco. p 137-152.
- Gottlieb, O.R., M. Koketsu, M.T. Magalhaes, J.G.S. Maia, P.H. Mendes, A.I. Daha, M.L. da Silva & V.C. Wilberg. 1981. Óleos essenciais da Amazonia VII. Acta Amazonica 11: 143-148.
- Gros, E.G., A.B. Pomilio, A.M. Seldes & G. Burton. 1985. Introducción al estudio de los productos naturales. O.E.A., Washington, D.C. p. 57.
- Gupta, M.P., T.D. Arias, N.H. Williams, R. Bos & D.H.E. Tattje. 1985. Safrole, the main component of the essential oil from *Piper auritum* of Panamá. J. Nat. Prod. 48: 330.
- Hussain, R.A., L.J. Poveda, J.M. Pezzuto, D.D. Soejarto & A.D. Kinghorn. 1990. Sweetening agents of plant origin: phenylpropanoid constituents of seven sweet-tasting plants. Econ. Bot. 44: 174-182.
- Mann, J. 1987. Secondary metabolism. 2a. ed. Oxford University, Nueva York. p.186.
- Sharma, M.L., A.K.S. Rawat, V.R. Balasubrahmanyam & A. Singh. 1983. Studies on essential oil of betelvine leaf (*Piper betle* Linn.). Part II. Indian Perfum. 27: 91-93.
- Smith, R.M. & H. Kassim. 1979. The essential oil of *Piper aduncum* from Fiji. N. Z. J. Sci. 22: 127-128.