



2-Alquil-4-Hidroxi-Tetrahidrofuranos de la Pulpa del Aguacate

Alfonso Rivas-Gil¹, Cristóbal Lárez V.¹, Juan Manuel Amaro-Luis² y Alí Bahsas B.²

¹Laboratorio de Polímeros y ²Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.
Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes.

Mérida. Estado Mérida. VENEZUELA-5101

e-mail: bahsas@ula.ve

Recibido: 06/12/2006

Aceptado: 22/12/2006

RESUMEN

Una mezcla 1:3 de 2-(heptadec-16-enil)- y 2-(heptadec-16-inil)-4-hidroxi-tetrahidrofuranos fue caracterizada por técnicas de RMN, en un extracto hexánico de pulpa de aguacate (*Persea americana* Mill.). Estos compuestos no han sido reportados con anterioridad de fuentes naturales.

ABSTRACT

From a hexane extract of avocado pulp (*Persea americana* Mill.), an 1:3 mixture of 2-(heptadec-16-enyl)- and 2-(heptadec-16-ynyl)-4-hydroxy-tetrahydrofurans was characterized by NMR techniques. These compounds have not been previously reported from natural sources.

Introducción

El aguacate es el fruto del aguacatero (*Persea americana* Mill. ó *Persea gratissima* Gaertn., Lauraceae). un árbol originario de México y Guatemala que en la actualidad se cultiva en muchos países del mundo. Este fruto tiene un alto valor nutritivo y se consume como alimento, especialmente en ensaladas y salsas (guasacacas y guacamole), siendo muy apreciado en la preparación de platos de alta gastronomía. Se conocen más de 500 variedades de de este fruto, generadas por hibridación de tres razas hortícolas, y todas ellas se caracterizan por su alto contenido en grasas, en su mayoría constituidas por gliceratos de ácidos monoinsaturados como el oléico y el palmitoléico; por ello su consumo es recomendable para controlar la formación de colesterol, frente al de otros alimentos grasos ricos en ácidos saturados. El aguacate contiene también lecitina, un fosfolípido necesario para el metabolismo de las grasas y la prevención de la arteriosclerosis, y muchos otros nutrientes esenciales como hierro, magnesio, potasio, ácido pantoténico, ácido fólico y

vitaminas A, B₃ (niacina), B₆ (piridoxina), D y E (Berg, 1992).

El aceite obtenido del aguacate tiene poca demanda en la industria alimenticia, dado que el proceso de extracción y refinamiento incrementa su costo; sin embargo, sus propiedades como emoliente, su alto poder de penetración a través de la piel y su capacidad para el transporte de sustancias activas, hacen de este aceite un producto altamente apreciado en la industria farmacéutica, donde se le utiliza como vehículo en la formulación de cremas y pomadas para uso dermatológico. También es ampliamente empleado en cosmetología para la preparación de cremas hidratantes, geles de baño, acondicionadores del cabello, lápices labiales, lociones bronceadoras y protectores solares (Human, 198). Un dato relevante que confirma la importancia comercial de este aceite, es el hecho de que la FDA ("U.S. Food and Drugs Administration") cataloga 240 productos que contienen entre sus componentes aceite de aguacate (Swisher, 1988).

De las hojas del aguacatero y de la pulpa, piel y semillas de sus frutos se han aislado algunos metabolitos secundarios con potente actividad insecticida y fungicida, tal es el caso de varias acetogeninas como la Persina e Isopersina (Adikaram *et al.*, 1991; Carman & Handley, 1999) y de algunos furanos monoalquilados con restos alquilo de cadena larga como los Avocado-furanos (Rodríguez-Saona *et al.*, 1999; 2000). En el presente trabajo damos cuenta de la identificación de dos tetrahidrofuranos alquilados, similares a los Avocadofuranos, los cuales fueron detectados por técnicas de RMN, en un análisis rutinario del extracto hexánico de la pulpa del aguacate.

Materiales y Métodos

La pulpa de aguacate, una vez separada de la piel, fue deshidratada por calentamiento a 70-65 °C durante 24 horas en un horno al que se le aplicó vacío. La pulpa deshidratada (\cong 34,8 g) fue extraída con hexano en un soxhlet y el aceite obtenido después de eliminar el solvente por destilación al vacío, fue cromatografiado en columna de gel de sílice y TLC preparativa. La mezcla de [1] y [2], disuelta en CDCl_3 , fue analizada en un equipo de RMN Bruker Avance DRX-400. Se corrieron espectros unidimensionales de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (BB y DEPT) y bidimensionales (COSY, TOCSY, HSQC, HSQC-TOCSY, HMBC y NOESY).

Resultados y Discusión

El espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del aceite crudo obtenido al extraer con hexano la pulpa deshidratada de aguacate indicó que se trataba de una mezcla de triglicéridos (multipletes complejos a δ_{H} : 4,14 y 4,27), en la que se observaba una alta proporción de oleatos (protones olefínicos a δ_{H} : 5,34). En el espectro se detectaron varias señales adicionales correspondientes a otros productos, cuyo porcentaje se estimó era de aproximadamente un 25% del total de la mezcla. Estos productos fueron separados de los triglicéridos por cromatografía en columna de gel de sílice y luego purificados por TLC preparativa sobre placas del mismo

adsorbente. El aceite recuperado en la cromatografía preparativa mostraba una sola mancha en TLC, pero su espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ indicaba que se trataba de una mezcla 3:1 de dos compuestos de estructura parecida; después de ensayar varios procedimientos, no se logró separar la mezcla y en consecuencia se procedió a investigar su composición mediante técnicas de RMN uni- y bi-dimensionales.

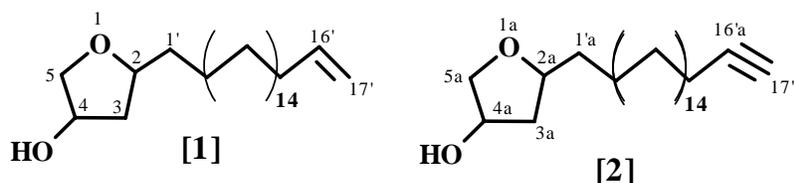
Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ de este aceite mostraron señales típicas de un doble enlace monosustituido: [δ_{H} : 4,96 y 4,90; 2H, *dd*, $J \cong 17$, 9 y 1 Hz (H-17') \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 114,0 (=CH₂; C-17')] y [δ_{H} : 5,77; 1H, *m*, (H-16') \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 139,1 (=CH-; C-16')], el cual forma parte del compuesto más abundante [1]. La posición de este doble enlace como terminal de una cadena alifática, fue establecida a través del espectro TOCSY en el que se observan interacciones (H-17' \leftrightarrow H-16' \leftrightarrow H-15' \leftrightarrow H-14'...); en el HSQC-TOCSY se aprecian secuencias de interacciones similares, pero en las mismas, se involucran los respectivos carbonos (C-17' \leftrightarrow H-17' \leftrightarrow H-16'/C-16' \leftrightarrow H-15'/C-15' ...); también el HMBC confirma la presencia de este doble enlace (C-16' \leftrightarrow H-17' \leftrightarrow C-15' \leftrightarrow H-16' \leftrightarrow C-14' y C-16' \leftrightarrow H-15' \leftrightarrow C-17').

En el compuesto minoritario [2], las señales de este doble enlace se sustituyen por las de un triple enlace, cuyos carbonos resuenan a δ_{C} : 84,7 ($\equiv\text{C-}$; C-16'a) y a δ_{C} : 68,0 ($\equiv\text{CH}$; C-17'a); este último se correlaciona en el HSQC con la señal de su respectivo hidrógeno [δ_{H} : 1,91; *t*, $J \cong 3$ Hz (H-17'a)]; las correlaciones en el HSQC-TOCSY: C-17'a \leftrightarrow H-17'a \leftrightarrow C-16'a/H-16'a \leftrightarrow C-15'a/H-15'a \leftrightarrow C-17'a, confirman la presencia de este triple enlace y su ubicación como grupo terminal de una cadena alifática, a través del metileno C-15'a, cuyas señales resuenan a δ_{H} : 2,14 (2H, *m*; H-15'a) \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 22,6 (-CH₂; C-15'a).

En cada uno de los compuestos [1] y [2] pudo estimarse por $\text{RMN-}^1\text{H}$ y EM, que las cadenas que contenían el doble y triple enlace, respectivamente, eran de 17 carbonos, y que las mismas se unían a núcleos tetrahidrofuránicos monohidroxilados. Casi todas las señales de estos núcleos se superponen, tanto en el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ como

en el de RMN- ^{13}C ; todas ellas fueron asignadas mediante el análisis detallado de los espectros bidimensionales: [δ_{H} : 3,78; 1H, *m*, (H-2 y H-2a) \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 71,8 (-CH-O-; C-2' y C-2'a)]; [δ_{H} : 1,30-1,60; *m*, (H-3 y H-3a) \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 38,0 y 39,0 (-CH $_2$; C-3 y C-3a)]; [δ_{H} : 3,90; *m*, (H-4 y H-4a) \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 72,5 (-CH-O-; C-4 y C-4a)] y [δ_{H} :

3,43 y 3,57; *dd*, $J \cong 9, 7$ y 2 Hz (H-5 y H-5a) \leftrightarrow HSQC: δ_{C} : 66,5 (-CH $_2$ -O-; C-5 y C-5a)]. Las correlaciones TOCSY, HSQC-TOCSY y HMBC, representadas en la figura 1 confirmaron la existencia de este núcleo, y las posiciones en el mismo del hidroxilo (C-4) y de la cadena alquílica (C-2)



Estructuras [1] y [2]

(no han sido hasta ahora reportadas en la literatura).

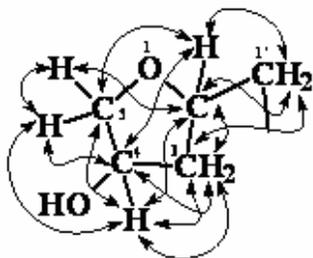


Fig. 1.- Correlaciones TOCSY, HSQC-TOCSY y HMBC de los núcleos tetrahydrofuránicos mono-hidroxilados.

Referencias bibliográficas

1.- Adikaram N. K. B., Ewing D. F., Karunaratne A. M. *et al.*; *Phytochemistry*, **31**, 93-96 (1991).

2.- Bergh B.; *Proc. Second World Avocado Congr.*, 25-35 (1992).

3.- Carman R. M. and Handley P. N.; *Phytochemistry*, **50**, 1329-31 (1999).

4.- Human T. P.; *South. African Avocado Grow. Assoc., Yearbook*, **10**, 159-64 (1987).

5.- Rodriguez-Saona C., Maynard D. F., Phillips S. *et al.*; *J. Nat. Prod.*, **62**, 191-93 (1999).

6.- Rodriguez-Saona C., Maynard D. F., Phillips S. *et al.*, *J. Agric Food Chem.*, **48**, 3642-45 (2000).

7.- Swisher H. E.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1704-706 (1988)