

COMPOSICION QUIMICA DE LA CERA EPICUTICULAR DE
Dasyphyllum excelsum (COMPOSITAE, MUTISIEAE)

Pilar I. Rivas¹, Horacio Heinzen², Patrick Moyna² y
Hermann M. Niemeyer¹

¹Facultad de Ciencias
Universidad de Chile
Casilla 653, Santiago, CHILE

²Cátedra de Farmacognosia, Facultad de Química
Avda. General Flores 2124, Montevideo, URUGUAY

RESUMEN. Se describe la composición de la cera epicuticular de *Dasyphyllum excelsum*. La cera está formada por alcoholes libres (24,8%), aldehidos (12,6%), hidrocarburos (19,2%), hidroxiacidos (15,1%), ésteres (6,8%) y ácidos libres (6,0%). El principal constituyente de las fracciones de alcoholes (libres y esterificados) es el lupeol.

INTRODUCCION

El género *Dasyphyllum*, perteneciente a la subtribu Barnadesiinae (Composita, Mutisieae), contiene 36 especies sudamericanas de las cuales dos, *D. excelsum* y *D. diacanthoides* son endémicas de Chile^{1,2}. Se considera que estas especies, las más primitivas del género, son el origen de toda la subtribu Barnadesiinae¹.

Ciertos Lepidoptera primitivos de la familia Pieridae, como la especie endémica de Chile, *Eroessa chilensis*³, estarían asociados a estas plantas arbóreas⁴. Este comportamiento sería poco usual ya que la subfamilia a la cual pertenece *E. chilensis* se alimenta principalmente de Cruciferae⁵.

Teniendo en cuenta que ciertos componentes de las ceras epicuticulares de plantas pueden actuar como kairomonas de insectos⁶, y que los estudios fitoquímicos sobre la subtribu Barnadesiinae son muy escasos^{7,8}, emprendimos el análisis de la cera de *D. excelsum* para determinar la presencia de componentes atractantes y estudiar un posible caso de co-evolución y adaptación.

RESULTADOS

La cera obtenida representa el 0,5% del peso seco de las hojas. La separación, realizada siguiendo técnicas descritas anteriormente^{9,10}, indicó la presencia de alcoholes libres (24,8% con 62,7% de esta fracción formado por lupeol), hidrocarburos (19,2%), ácidos ursólico y oleanoico (15,1%), aldehidos normales (12,6%), ésteres (6,8% con 76,2% de lupeol en los alcoholes esterificados) y ácidos libres (6,0%). La composición interna de las fracciones se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la cera epicuticular de *Dasyphyllum excelsum* (el peso determinado por cromatografía de gases)

Número de carbonos	Hidrocarburos normales	Esteros		Aldehidos	Alcoholes libres	Ácidos libres	Hidroxiacidos
		Ácidos	Alcoholes				
14		?					
16		1,4				1,8	
18		1,8				1,8	
20		?					
22		1,8	4,2			11,8	
24		76,1	2,1		2,8	11,6	
25	1,0						
26	1,0	8,4	6,3	23,7	14,8	20,7	
27	10,3					?	
28	3,7	7,5	8,4	32,7	9,4	23,3	
29	57,3					?	
30	3,2		2,8	43,9	7,3	15,7	
31	23,5					?	
32				19,5		?	
Lupeol			76,2		62,7		
Ácido ursólico							21,0
Ácido oleanoico							79,0

? = componentes trazas en porcentajes menores que 1%.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipos. Los experimentos de cromatografía en capa fina se realizaron sobre placas de Silica Gel Merck G (20 x 20 cm). Las determinaciones de cromatografía gaseosa se realizaron en un cromatógrafo Pye Unicam 104 con detector doble de ionización de llama.

Preparación de la cera. Las muestras de *D. excelsum* fueron recogidas en diciembre de 1983 en el Parque Nacional Cerro La Campana, Olmué, Chile. Las hojas secas (110 g) se sumergieron en cloroformo (20 seg para evitar la extracción de lípidos internos) y la cera (0,55 g; 0,5%) se obtuvo por evaporación del solvente a presión reducida en un evaporador rotatorio.

Separación de las fracciones. El análisis cuantitativo por cromatografía en capa fina y gaseosa se realizó según se describió anteriormente^{9,10}, utilizando cloroformo:acetona (19:1) como primer solvente y éter de petróleo:tolueno (3:1) como segundo solvente. Los hidroxiacidos fueron identificados por co-cromatografía gaseosa de sus ésteres metílicos y de sus derivados trimetilsililados contra patrones. El lupeol fue identificado por co-cromatografía gaseosa contra un patrón puro. Los aldehidos fueron reducidos con borohidruro de sodio¹¹ y cuantificados como alcoholes. Las condiciones

de operación para las cromatografías en fase gaseosa fueron las descritas anteriormente^{9,10} usando n-tetracosano como estándar interno.

DISCUSION

La cera epicuticular de *D. excelsum* contiene porcentajes altos de derivados triterpénicos (aproximadamente 30%), compuestos frecuentes en otras especies vegetales¹². Menos usual es el porcentaje marcado de aldehídos (12.6%). La presencia de éstos en plantas no sigue un patrón taxonómico, ya que han sido encontrados en Bryophitae¹³, Gramineae¹⁴⁻¹⁶, Vitaceae¹⁷, Leguminosae¹⁸, Flacourtiaceae¹⁹, Linaceae¹¹ y Cruciferae^{20,21}. Nuestros resultados con *Dasyphyllum* representan la primera vez que se encuentran aldehídos en la cera epicuticular de una Compositae. Los homólogos presentes (C₂₆ a C₃₂) son comúnmente los más importantes de esta fracción.

La cera de *Dasyphyllum* tiene la particularidad de contener triterpenos y aldehídos simultáneamente, situación poco frecuente ya que solamente se ha observado en la cera de uva¹⁷ y de nabo²¹. Tanto ciertos aldehídos²² como triterpenos²³ pueden tener funciones defensivas en la planta. Sin embargo, ciertos metabolitos secundarios involucrados en la defensa de la planta pueden no sólo ser detoxificados por herbívoros especializados²⁴ sino también ser utilizados para localizar e identificar plantas hospederas^{6,25,26}. Resulta pues interesante la sociación *Dasyphyllum-Eroessa*, en particular al ser una Cruciferae otro de los casos en que se constata la presencia simultánea de triterpenos y aldehídos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las Dras. M. Kalin-Arroyo y C. Villagrán la identificación de las plantas. P.M. y H.H. agradecen a la Embajada de Japón en Uruguay una valiosa donación de equipos que hizo posible su trabajo, así como la colaboración de los alumnos del curso de Farmacognosia 1984 (Montevideo).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. L. Cabrera, "Revisión del género *Dasyphyllum* (Compositae)", Revista del Museo de La Plata (nueva serie). Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, Sección Botánica, Tomo IX, pp 21-100 (1959).
- 2.- R. Rodríguez R., O. Matthei S. y M. Quezada M., "Flora Arbórea de Chile", Editorial Universidad de Concepción, Chile, pp 119-121 (1982).
- 3.- E. Ureta, "Lepidópteros de Chile. III Parte". Rev. Chil. Hist. Nat., XLIII, 226 (1939); A. O. Angulo y G.Th. Weigert, Bol. Soc. Biol. Concepción, XLVII, 49 (1974).
- 4.- J. Herrera, Academia Superior de Ciencias Pedagógicas, Santiago, Chile, comunicación personal (1985).
- 5.- P.R. Ehrlich y P.H. Raven, Evolution **18**, 586 (1965)
- 6.- E. Stadler y H.R. Buser, Experientia **40**, 239 (1984).
- 7.- F. Bohlmann y C. Zdero, Phytochemistry, **16**, 239 (1977).
- 8.- F. Bohlmann y T. Burkhardt y C. Zdero, "Naturally Occurring Acetylenes", Academic Press, Londres (1973).
- 9.- M. García y P. Moyna, J. Sci. Fd. Agric. **34**, 209 (1983).
- 10.- E. Soler, P. Moyna y H. Acosta, J. Nat. Prod. (en prensa).
- 11.- A.P. Tulloch y L. L. Hoffman, J. Amer. Oil Chem. Soc. **54**, 587 (1977).
- 12.- P. E. Kolattukudy, "Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes", Elsevier, Amsterdam, 1976
- 13.- K. Hass, Phytochemistry **21**, 657 (1982).
- 14.- G. Bianchi, P. Avato y F. Salamini, Phytochemistry **21**, 129 (1982).
- 15.- P. von Wettstein-Knowles, FEBS Letters **42**, 187 (1974).
- 16.- G. Bianchi, P. Avato, P. Bertorelli y G. Mariani, Maydica **22**, 97 (1977).
- 17.- F. Radler y D.H.S. Horn, Aus. J. Chem. **18**, 1059 (1965).
- 18.- P.J. Holloway, G.M. Hunt, E.A. Baker y M.J.K. Macey, Chem. Phys. Lipids **20**, 141 (1977).
- 19.- V.S.K. Shukla y M. M. Paulose, Chem. Phys. Lipids **25**, 1 (1979).
- 20.- E. Sutter, Can. J. Botany **62**, 74 (1984).
- 21.- P.J. Holloway, G. A. Brown, E.A. Baker y M.J.K. Macey, Chem. Phys. Lipids **19**, 114 (1977).
- 22.- P.M. Guerin y M.F. Ryan, Experientia **36**, 1387 (1980).
- 23.- W.J. Baas, "Triterpenoids in Latex and Leaf Wax of Some Hoya Species", Doctoral Thesis, Utrecht, (1983).
- 24.- E.A. Bernays en "Proc. 5th. Int. Symp. Insect-Plant Relationships", J.H. Visser y A. K. Minks, eds., Pudoc, Wageningen, pág. 3, (1982).
- 25.- G. Frankel, Ent. Exp. Appl. **12**, 473 (1979).
- 26.- P. Feeny, Rec. Adv. Phytochem. **10**, 1 (1976).