

209
185



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias
Departamento de Biología

APORTACIONES A LA QUIMIOTAXONOMIA
DEL GENERO CALEA.

T E S I S

Que para obtener el Título de
B I O L O G O
p r e s e n t a

MIGUEL ÁNGEL MIRANDA NAVARRETE



Asesor de Tesis: M.C. Mariano Martínez Vázquez

México, D. F.

1986



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Introducción.

Los aztecas veían la naturaleza no solo religiosa y poéticamente, sino también de una manera práctica, es por ello que se valían de las plantas como alimento, además que conocían empíricamente las propiedades estimulantes de algunas de ellas, para lo cual requerían de agruparlas de acuerdo a sus características y propiedades, esta es la primera clasificación que hicieron los mexicanos de las plantas.

Según la clasificación mundial actual más aceptada; Una de las familias más grandes del reino vegetal es la de las Compuestas (Asteraceae), pues cuenta con 13 tribus divididas en aproximadamente 1310 géneros y 13000 especies. Siendo la tribu Heliantheae la más grande y diversa desde el punto de vista morfológico. Esta tribu está dividida en 15 subtribus, y la mayoría de los géneros de esta tribu se localizan en suelos mexicanos, considerándosele como la más primitiva dentro de la familia, cuyo origen posiblemente este en México (1).

Dentro de la tribu Heliantheae, se encuentra la subtribu Galinsoginae, a la cual pertenece el género *Calea*, que se compone de 100 especies distribuidas en América (2). Para México se han descrito 50 especies con 14 variedades dando un total de 64 taxones (ver tabla I).

Aunque el género *Calea* se conoce y ha descrito morfológicamente desde principios del siglo XVIII, no es sino has-

ta 1970 que aparece el primer trabajo fitoquímico de una especie de este género (3), sin embargo transcurrieron 6 años más para que apareciese el segundo trabajo de este tipo (4), y se desarrollase el estudio de las especies pertenecientes a este género. Una revisión bibliográfica mostró que a nivel mundial se han estudiado 27 especies, de las cuales 9 están descritas para México (ver tabla II).

A partir de los resultados fitoquímicos, y sobre todo morfológicos, varios autores han expuesto la necesidad de reconsiderar la clasificación del género *Calea*, pues se tiene la incertidumbre de a que subtribu pertenece, dado que se le incluye en la subtribu *Galinsoginae* y algunos autores como Herz (5) incluyen a la *Calea lantoides* en la subtribu *Neuroleninae*. El género *Neurolaena* tampoco tiene una situación bien definida, y para México se han descrito 6 especies de este género.

Tabla I.
Especies Descritas Para México.

- 1.-C. acuminata Standl.
- 2.-C. albida Gray.
- 3.-C. axillaris D.C.
axillaris var. urticifolia (R.Br) Rob. y Gren
- 4.-C. brandegei (greenm) Wusson y Urbtsch.
- 5.-C. cocosmoides Less.
- 6.-C. colimensis Mc Vaugh.
- 7.-C. crassifolia Standl.
- 8.-C. dichotoma Standl.
- 9.-C. discolor Gray.
- 10.-C. elegans D.C.
- 11.-C. fluviatilis Blake.
- 12.-C. hypoleuca Rob. y Greenm.
- 13.-C. insignis Blake.
- 14.-C. integrifolia var. integrifolia (DC) Hemsl.
integrifolia var. dentata (DC) Hemsl.
- 15.-C. leptocephala Blake.
- 16.-C. liebmanii Sch. y Bip.
- 17.-C. lindenii Blake.
- 18.-C. longipedicellata Bl Rob. y Greenm.
- 19.-C. longipes Blake.
- 20.-C. macrocephala.
- 21.-C. manicata (Sch) Benth y Hook.
- 22.-C. marginata Blake.

- 23.-C. megacephala Rob. y Greenm.
24.-C. multiradiata
25.-C. nelsonii Rob. y Greenm.
26.-C. oliverii Rob. y Greenm.
27.-C. pachyphylla (Klatt) Blake.
28.-C. palmerii Gray.
29.-C. peckii Rob.
30.-C. peduncularis var peduncularis H.B.K.
peduncularis var epapposa H.B.K.
peduncularis var livida Rob. y Greenm.
peduncularis var longifolia (Lag) Gray.
31.-C. pellucidinerva Klatt.
32.-C. ptiolaris.
33.-C. pinatifida
34.-C. pittieri Rob. y Greenm.
35.-C. pringlei var pringlei
pringlei var rubida
36.-C. prunifolia H.B.K.
37.-C. purpusci Brandq.
38.-C. rupestris Brandq.
39.-C. sabazioides Hemsl.
40.-C. salmeifolia (DC) Hemsl.
41.-C. savanarum Standl y Steryerm.
42.-C. scabra var scabra (Lag) Rob.
scabra var livida
scabra var longifolia
scabra var palustris Mc Vaugh.

- scabra var peduncularis (H.B.K.) Rob.
- 43.-C. scabrifolia (Hosk. y Arn.) Hemsl.
- 44.-C. sessiliflora Lees.
- 45.-C. submembranacea Fernald.
- 46.-C. ternifolia var ternifolia
- 47.-C. thysanolepis Rob. y Greenm.
- 48.-C. trichomata Donn. y Smt.
- 49.-C. urticifolia var urticifolia (Mill) D.C.
urticifolia var axillaris (DC) Blake.
- 50.-C. zacatechichi var zacatechichi Sch.
zacatechichi var calyculata Rob.
zacatechichi var macrophylla Rob. y Greenm.
zacatechichi var rugosa Rob. y Greenm.

Objetivo.

El presente trabajo pretende utilizar los metabolitos secundarios; lactonas sesquiterpénicas, flavonas y timoles, como caracteres taxonómicos y que sirvan ayuda en la clasificación del género *Calea* de la Tribu Heliantheae. No basta tomar un metabolito secundario como caracter taxonómico, entre mas metabolitos secundarios se tomen sera mejor, es por ello que analizaremos, lactonas sesquiterpénicas, flavonas y timoles.

Generalidades.

Muchas especies del género *Calea* tienen uso en la medicina tradicional como hipo e hipertensores (6). Además algunos grupos autóctonos mexicanos como los Chontales de Chiapas utilizan la *Calea zacatechichi* Schlet. en preparaciones psico activas, en brebajes para artes adivinatorias (7).

Como ya se mencionó, algunos autores han incluido algunas especies del género *Calea* dentro de la subtribu *Neuroleninae* (5), por lo que es conveniente revisar las características morfológicas de estos dos géneros.

En la tribu *Helianteae* subtribu *Galinsoginae* se ubica el género *Calea* que morfológicamente se caracteriza por estar integrado de individuos herbáceos, frutices, ó arbustos, con hojas simples hasta pinatipartidas, además poseen cabezuelas heterógamas, radiadas; las flores del radio son femeninas uniseriadas, las del disco son hermafroditas, todas ellas son fértiles; en algunos caso tienen cabezuelas homógamas y discoideas debido a la ausencia de las flores del radio. Tienen involucreo hemisférico, acampanado ó cilindrico, con bracteas en varias series, imbricadas, las exteriores son gradualmente mas pequeñas. El receptaculo es convexo, cónico ó subplano, palaceo y las páleas abrazan a las flores. Las corolas de las flores femeninas liguladas, la ligula puede ser entera ó dentada; la corola de las flores hermafroditas es tubu

losa, regular ó pentapartidas en el ápice. Las Anteras son un poco sagitadas en la base. Las ramas del estilo de las flores hermafroditas son alargadas, obtusas y subtruncadas en el ápice. Los aquenios 4-5 angulosos cilindricos u oboideos. El papus está formado por 4 ó más escamas ó aristas largas, en casos excepcionales el papus no existe (8).

Morfológicamente el género *Neurolaena* se describe como; hierbas ásperas, a menudo subfrutecentes. Con hojas alternas dentadas, las inferiores algunas veces son trilobuladas. Las inflorescencias son paniculadas, de cabezuelas homógamas, dicoideas, en casos excepcionales, todas las flores son fértiles. El involucreo es acampanado, las bracteas son imbricadas, 3-4 seriadas, las externas se hacen gradualmente pequeñas, y obtusas, membranáceas, 1-nervadas, caducas. Las corolas de las flores hermafroditas son tubulosas, regulares, de tubo delgado, expandiéndose en una garganta subcilíndrica, pentadentadas en el ápice. Las anteras están minutamente sagitadas en la base. Las ramas del estilo son cortas, delgadas, agudas, papilosas y finalmente pilosas. Los aquenios son oblongos o débilmentepubescentes. El papus es bastante abundante y constituido por aristas delgadas persistentes, en 1-2 series (9).

Lactonas Sesquiterpénicas.

Son productos del metabolismo vegetal y su función esta relacionada con el crecimiento de la planta y la alelopatía, además que son de gran ayuda en la clasificación botánica (10). Para utilizar las lactonas sesquiterpénicas como caracteres taxonómicos Seaman (11), propone que deben cumplir con:

- a) No estar sujetas a una gran variación Seaman(12) revisó 13 ejemplos de variación infraespecifica de las lactonas sesquiterpénicas, observando que el grado de variación morfológica y citológica eran paralelas.
- b) Tener baja variabilidad genética intrínseca. Los experimentos de Kelsey (13) y Payne (14), han demostrado que las plantas de la familia de las Compuestas muestran baja variabilidad genética, es decir difieren muy poco las lactonas sintetizadas a lo largo de las generaciones (de padres a hijos).
- c) No sufrir facilmente modificaciones por el ambiente. En experimentos Re-nold (15), y Kelsey (16) transplanta

ron individuos del campo al invernadero, y al cabo de 2 años las plantas presentaban la misma química que las del ambiente natural.

- d) Mostrar consistencia con un sistema de clasificación natural preexistente el cual se base en otros caracteres.

Por lo anterior se puede considerar, que las lactonas sesquiterpénicas son buenos caracteres taxonómicos.

Dentro del género *Calea* aparecen lactonas sesquiterpénicas, que se han definido como caleinólidos (17) y cumplen con:

- i) Aparecer en los géneros *Calea* y *Neurolaena*, ambos pertenecientes a la tribu *Heliantheae*, familia *Asteraceae*.
- ii) El grupo lactónico tiene estereoquímica de *trans*-heliangólido
- iii) Los grupos funcionales presentes, junto con los desplazamientos químicos de los H-6, H-7, y C-7 los convierten en un grupo de productos claramente diferenciados de los demás heliangólidos.
- iv) Los datos espectroscópicos y de R.M.N.¹H, indican que la estereoquímica es similar en las

lactonas sesquiterpénicas definidas como caleinólidos dada la similitud entre desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento entre sí, y con las neuroleínas A y B.

La estructura de los caleinólidos esta definida por:

- A) Una cetona en posición 1 del anillo germacránolido, y un doble enlace 2(3) sin conjugación entre sí.
- B) Un metilo 14 sobre el C-4 con orientación β .
- C) Una trans-lactona α - β insaturada en posición 6-7 típico de trans-heliangólido.
- D) Posición trans para grupos hidroxilos ó esterres en posiciones 8 y 9 siendo las orientaciones 8β y 9α .
- E) Hidroxilos alfa en C-10 y metilo 15 sobre el mismo C-10.

A continuación se muestra una tabla con las lactonas sesquiterpénicas reportadas para el género *Calea* y *Neurolaena*, para observar cuales son los esqueletos mas comunes dentro de estos géneros.

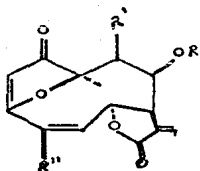
TABLA II.

| Espece | Estructuras | Referencia |
|------------------------|---|------------|
| <u>Calea angusta</u> | 1, 2, 13, 14, 16, 26, 27 | 18 |
| <u>C. axillaris</u> | 4 | 3 |
| <u>C. berteriana</u> | 44, 116, 118, 120 | 19 |
| <u>C. clematidea</u> | 97-101 | 20 |
| <u>C. cuneifolia</u> | N.R. | 21 |
| <u>C. harleyi</u> | 112, 115 | 22 |
| <u>C. hymenolepis</u> | 1, 2, 47, 66, 96 | 23 |
| <u>C. hypoleuca</u> | 19, 22, 64, 69-71 | 24 |
| <u>C. integrifolia</u> | N.R. | 4 |
| <u>C. lantanoides</u> | 1, 3, 4, 17, 18 | 25 |
| <u>C. mortii</u> | 13, 20, 24, 30, 45, 46, 65, 67 | 26 |
| <u>C. ovalis</u> | 33, 39, 40 | 27 |
| <u>C. villosa</u> | 1, 2, 4, 6, 13, 15, 20-25, 28, 29 46, 65, 66 | 28 |
| <u>C. pinatifida</u> | 49, 93, 94 | 28 |
| <u>C. prunifolia</u> | 44, 72-75, 123 | 19 |
| <u>C. reticulata</u> | 95 | 29 |
| <u>C. rotundifolia</u> | 41-43, 102, 105, 106 | 30 |
| <u>C. scabra</u> | N.R. | 31 |
| <u>C. species</u> | 1, 4, 20, 22, 37, 38 | 32 |
| <u>C. solidaginea</u> | 42, 44, 123-125 | 33 |
| <u>C. subcordata</u> | 116-119, 121, 122 | 34 |
| <u>C. ternifolia</u> | 6, 22 | 24 |
| <u>C. teucriifolia</u> | 1 | 32 |
| <u>C. trichomata</u> | 69, 102-111 | 35 |

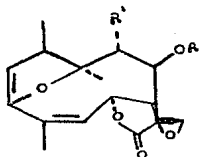
| | | | |
|-----------|--------------------------|---|----|
| <u>C.</u> | <u>urticifolia</u> | 6-12, 48, 49, 51, 57-61, 74-80 84-92 | 36 |
| <u>C.</u> | <u>villosa</u> | 1, 3, 20, 21, 28, 68 | 37 |
| <u>C.</u> | <u>zacatechichi</u> | 4, 5, 15, 31, 32, 34-37, 49, 50 53, 54, 62, 63, 72-74, 81-83 | 38 |
| | <u>Neurolaena lobata</u> | 55, 56 | 39 |

N.R. = No reportado.

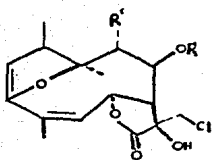
ESTRUCTURAS



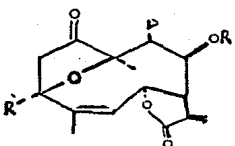
| | R | R' | R'' |
|------|-------|------|-----|
| 1.- | Ang | H | H |
| 2.- | " | OH | H |
| 3.- | " | H | OH |
| 4.- | MeAc. | H | H |
| 5.- | " | H | OH |
| 6.- | " | OH | H |
| 7.- | " | iVal | OH |
| 8.- | " | Sen | OH |
| 9.- | " | Ang | OH |
| 10.- | " | " | OAc |
| 11.- | " | iVal | " |
| 12.- | " | Sen | " |
| 13.- | Tigl | H | H |
| 14.- | " | OH | " |
| 15.- | " | H | OH |
| 16.- | MeBut | H | H |
| 17.- | iVal | H | H |
| 18.- | iBut | H | H |
| 19.- | MeAc | Ac | H |



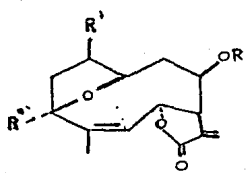
| | | | |
|------|-------|----|---|
| 20.- | Ang | H | H |
| 21.- | " | OH | " |
| 22.- | MeAc | H | " |
| 23.- | " | OH | " |
| 24.- | Tigl | H | " |
| 25.- | " | OH | " |
| 26.- | MeBut | H | " |
| 27.- | " | OH | " |



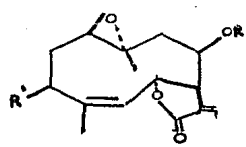
- | | R | R' |
|------|------|----|
| 28.- | Ang | H |
| 29.- | " | OH |
| 30.- | Tigl | H |



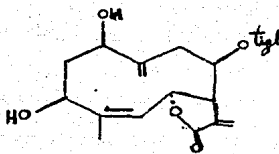
- | | R | R' |
|------|-------|----|
| 31.- | MeAcr | OH |
| 32.- | " | Me |
| 33.- | But | OH |



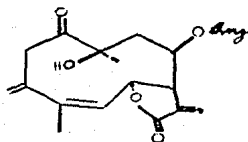
- | | R | R' | R'' |
|------|-------|------------|-----|
| 34.- | MeAcr | H | H |
| 35.- | " | H | Ac |
| 36.- | " | Me | " |
| 37.- | " | OAc | OH |
| 38.- | Ang | " | " |
| 39.- | MeBut | " | " |
| 40.- | " | β OH | " |



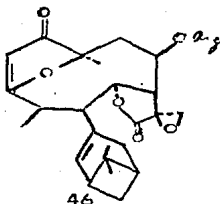
- | | R | R' |
|------|------|-----|
| 41.- | Tigl | H |
| 42.- | " | OH |
| 43.- | " | OAc |



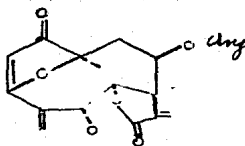
44



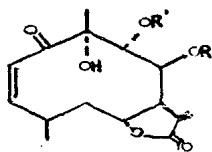
45



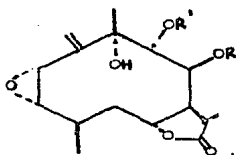
46



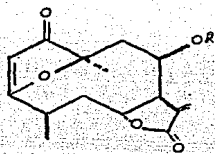
47



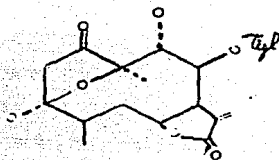
| | R | R' |
|------|------|------|
| 48.- | MeAc | MeAc |
| 49.- | " | Ac |
| 50.- | Ac | MeAc |
| 51.- | MeAc | Ang |
| 52.- | Ang | Ac |
| 53.- | Ac | Ang |
| 54.- | Tigl | Ac |
| 55.- | iVal | H |
| 56.- | " | Ac |



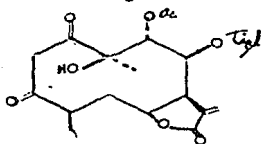
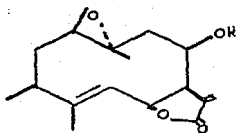
| | R | R' |
|------|------|------|
| 57.- | MeAc | MeAc |
| 58.- | " | Ac |
| 59.- | " | Ang |
| 60.- | " | iBut |
| 61.- | " | iVal |



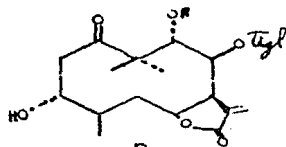
R
62 MeAc
63 Tgl



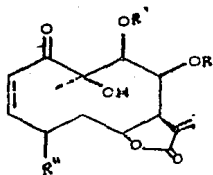
64



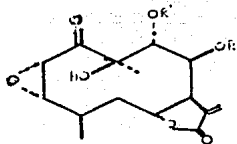
69



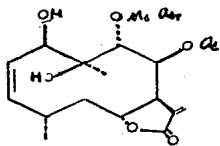
R
70 Ac
71 MeBut



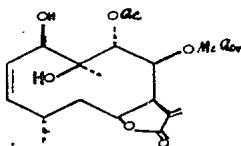
| | R | R' | R'' |
|------|------|------|-------|
| 65.- | Ang | Ac | |
| 66.- | " | OH | |
| 67.- | Ac | OH | |
| 68.- | Ang | But | |
| 72.- | Ang | Ac | H |
| 73.- | Ac | Ang | H |
| 74.- | MeAc | Ac | H |
| 75.- | " | MeAc | H |
| 76.- | " | Ang | H |
| 77.- | " | Ac | OH |
| 78.- | " | " | OMeAc |
| 79.- | iVal | H | H |
| 80.- | " | Ac | H |
| 81.- | MeAc | " | H |
| 82.- | Tgl | Ac | H |
| 83.- | Ac | Tgl | H |



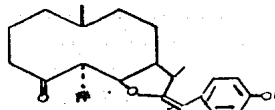
- | | R | R' |
|------|-------|-------|
| 84.- | MeAcr | Ang |
| 85.- | Ang | MeAcr |
| 86.- | MeAcr | " |
| 87.- | " | iVal |
| 88.- | iVal | MeAcr |
| 89.- | MeAcr | iBut |
| 90.- | iBut | MeAcr |
| 91.- | MeAcr | Ac |
| 92.- | Ac | MeAcr |



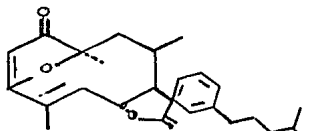
93



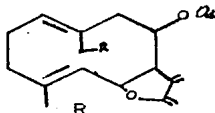
94



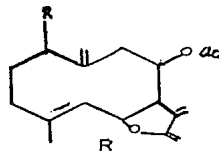
95



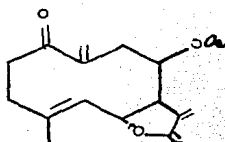
96



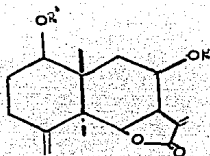
97 R
98 H
98 OAc



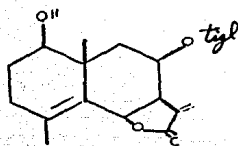
99 R
99 OH
100 H



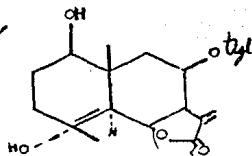
101



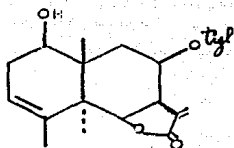
| | | |
|-----|------|------|
| | R' | R'' |
| 102 | Tigl | H |
| 103 | Ac | MeAc |
| 104 | " | But |



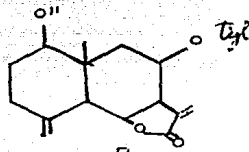
105



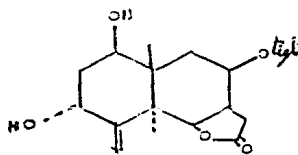
106



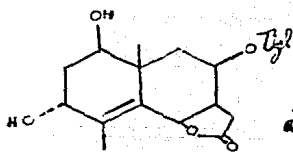
107



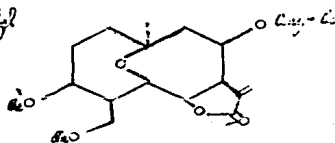
| |
|--------|
| R |
| 108 H |
| 109 Ac |



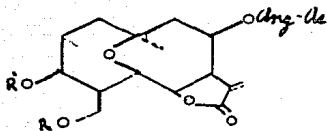
110



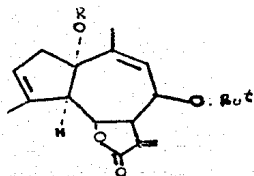
111



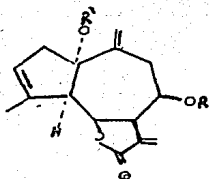
112



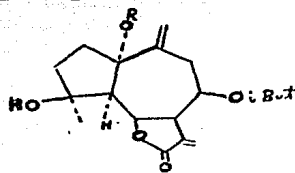
| | |
|--------|----|
| R | R' |
| 113 Ac | H |
| 114 H | Ac |
| 115 Ac | H |



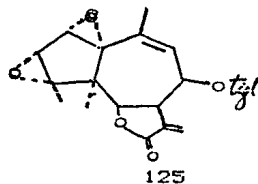
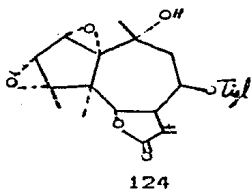
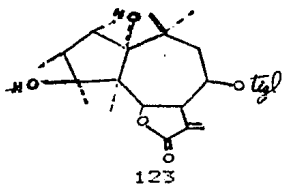
| | |
|-----------------|---|
| R | |
| 116 H | |
| 117 -C-NH-C-CCl | |
| " | " |
| O | O |



| | |
|----------|--------------------------|
| R | R' |
| 118 iBut | H |
| 119 " | -C-NH-C-CCl ₃ |
| 120 Tigl | O |
| | H |



| |
|--------|
| R |
| 121 H |
| 122 Ac |



En los datos anteriores se observa que el esqueleto mas comun para el género *Calea* es de tipo furanoheliangólido para mas detalles ver la discusión y conclusiones.

Flavonas.

Etimologicamente vienen del latín (flavus = amarillo). Son sustancias derivadas de compuestos fenólicos, que sintetizan las plantas, las evidencias que se tienen de ello se han obtenido por rastreo de moléculas marcadas con átomos radiactivos.

En la naturaleza los flavonoides se presentan con diferentes grados de oxidación, metoxilación y glicosidación (40) y las diferentes combinaciones de éstas, originan una gran variedad de dichos productos.

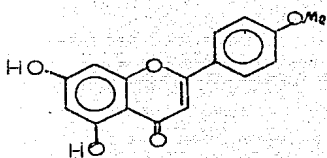
La importancia de estos compuestos se debe a su utilización como antioxidantes de aceites, inhibidores de la oxidación del ácido ascórbico, en la medicina se emplean para disminuir la fragilidad capilar (41). Para los géneros *Calea* y *Neuroleena* se han reportado las flavonas de la siguiente tabla.

tabla III

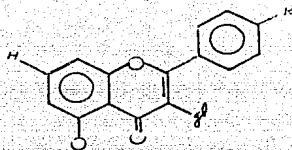
| Especie | Estructura | Referencia |
|--------------------------|--------------------------|------------|
| <u>Calea berteriana</u> | 1 | 19 |
| <u>C. clematides</u> | 1 | 20 |
| <u>C. solidaginea</u> | 1 | 33 |
| <u>C. zacatechichi</u> | 1,2,3,4,5 | 38 |
| <u>Neuroleena lobata</u> | 6,7,10-12,14,17-19,23,26 | 39 |

| | | | |
|----------------|---------------------|------------------------|----|
| N ₁ | <u>macrocephala</u> | 7, 10, 14, 16 | 42 |
| N ₂ | <u>oxyacana</u> | 6-11, 13-16, 20-22, 24 | 43 |

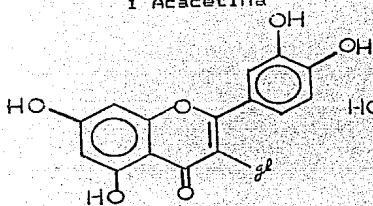
Estructuras.



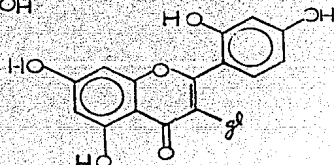
1 Acacetina



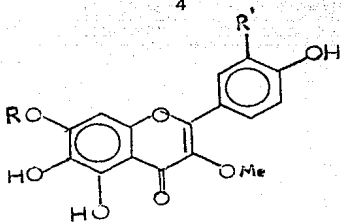
| | | |
|-----|-----|-----|
| 2.- | R | R' |
| | OMe | OMe |
| 3.- | OMe | H |



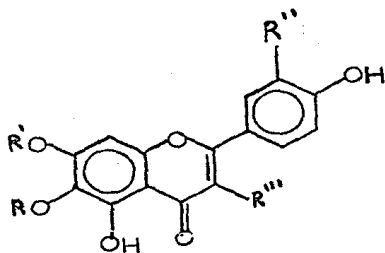
4



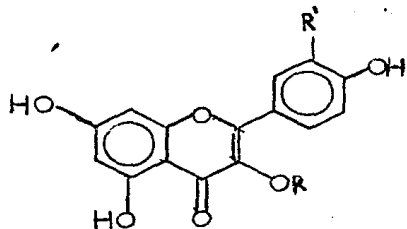
5



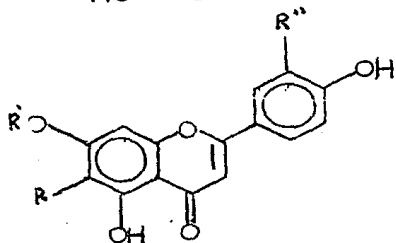
| | | |
|------|----|----|
| 6.- | R | R' |
| | Me | H |
| 7.- | " | OH |
| 8.- | H | H |
| 9.- | gl | OH |
| 10.- | " | H |
| 11.- | SO | OH |
| 12.- | SO | H |



| | R | R' | R'' | R''' |
|------|----|----|-----|------|
| 13.- | H | Me | OH | OMe |
| 14.- | Me | gl | " | " |
| 15.- | H | " | H | " |
| 16.- | Me | " | OH | OH |
| 17.- | H | " | " | " |
| 18.- | H | gl | H | " |
| 19.- | H | H | OH | " |



| | R | R' |
|------|----|----|
| 20.- | Me | OH |
| 21.- | gl | H |



| | R | R' | R'' |
|------|----|----|-----|
| 22.- | OH | gl | OH |
| 23.- | " | " | H |
| 24.- | " | H | OH |
| 25.- | Me | H | OH |
| 26.- | OH | " | Me |

Como se ve se ha reportado acacetina para cuatro especies del género *Calea*, pero no para las especies del género *Neurolaena*, una discusión mas amplia se dará en las conclusiones.

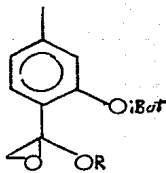
Timoles y Cromenos.

El timol es usado para la eliminación de hongos en laboratorios de investigación marina (44), y al mismo tiempo preservar especímenes anatómicos. También es recomendado como preventivo en medios de cultivo, y moldes para fabricar papel (45). Dentro del género *Calea* aparecen los timoles y cromenos de la tabla IV.

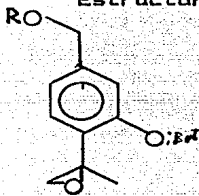
Tabla IV.

| Especie | Estructura | Referencia |
|------------------------|---------------------------|------------|
| <i>Calea angusta</i> | 1,6 | 18 |
| <i>C. berteriana</i> | 48,49 | 19 |
| <i>C. clematidea</i> | 17,18 | 20 |
| <i>C. cuneifolia</i> | 19,20,22,23,25 | 21 |
| <i>C. harleyi</i> | 43,44 | 22 |
| <i>C. hymenolepis</i> | 7,16,26,27,35-37,39,54-57 | 23 |
| <i>C. martii</i> | 30-34 | 26 |
| <i>C. oxylepis</i> | 7,10,11,13,28,29 | 27 |
| <i>C. pilosa</i> | 17,18 | 26 |
| <i>C. prunifolia</i> | 40,43 | 19 |
| <i>C. rotundifolia</i> | 26,29 | 30 |
| <i>C. species</i> | 32-34,38 | 32 |
| <i>C. teucrifolia</i> | 7,8,17,55,58-60 | 32 |
| <i>C. urticifolia</i> | 7,8,11-15,48,50-53 | 36 |
| <i>C. villosa</i> | 1-3,7-9,11,21,46 | 37 |

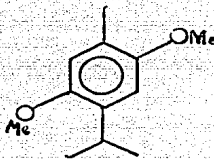
Estructuras.



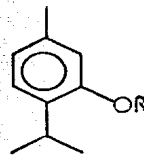
- R
 1.- iBut
 2.- Ac
 3.- MeBut



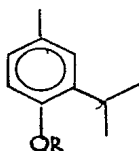
- R
 4.- iBut
 5.- MeBut



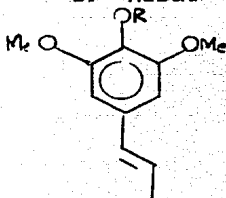
6



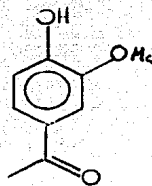
- R
 7.- H
 8.- iBut
 9.- iVal
 10.- Me



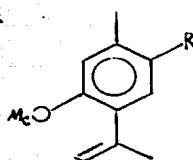
- R
 11.- H
 12.- iBut
 13.- Me



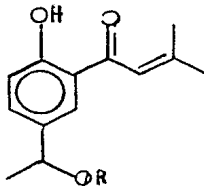
- R
 14.- iBut
 15.- H



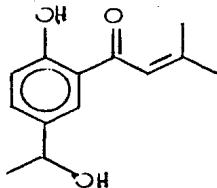
16



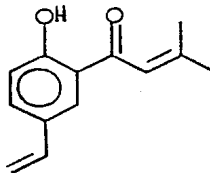
- R
 17.- H
 18.- OMe




- R
 19.- H
 20.- Ac
 21.- Ang
 22.- COC(CH₂OAc)CHMe

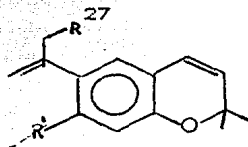
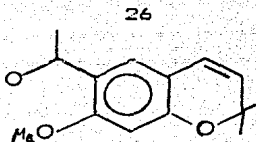
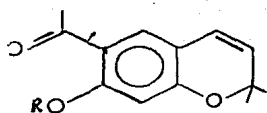
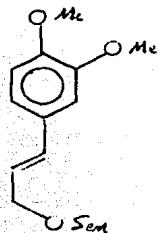
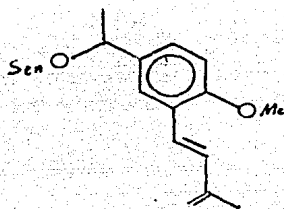


24



25

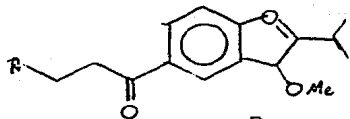
- 23.- CHMe--OH
 COCH=CMe



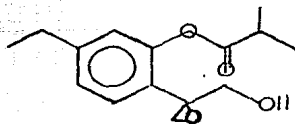
R
28. - H
29. - Me

R
30. - H
31. - Ang

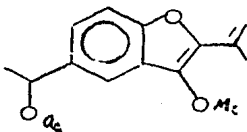
R R'
32. - H OMe
33. - OAc OMe
34. - H H



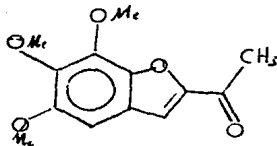
R
35. - H
36. - OH
37. - OAc



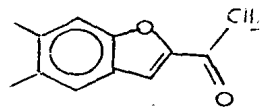
38



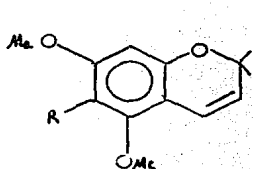
39



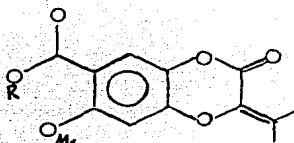
40



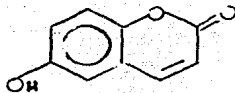
41



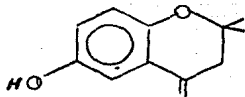
42. - R
43. - H



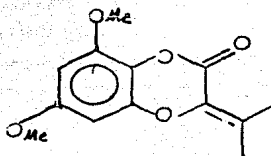
44. - R
45. - Ang



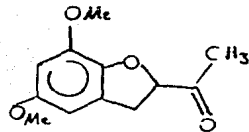
46



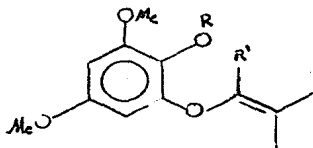
47



48

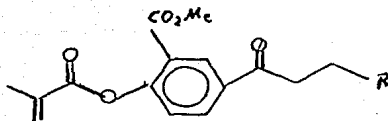


49

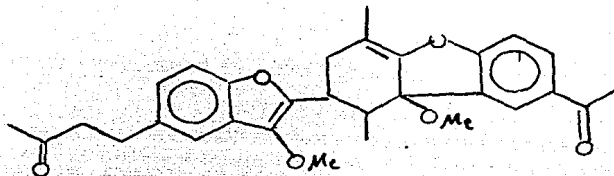


50. - R
51. - H
52. - Ac
53. - Ac

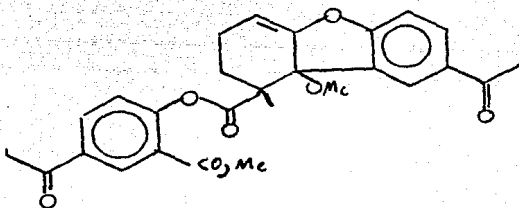
R' H
H
Ac
H
CHO



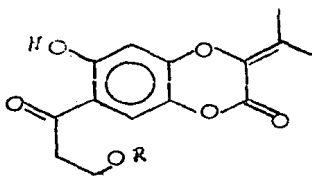
54. - R
55. - Ac



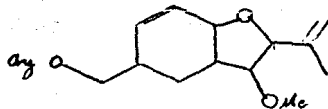
56



57



R
58.- iBut
59.- Ang



60

Como se puede apreciar en la tabla IV solo se han reportado timoles y cromenos para el género *Calea*, esto se discutirá mas adelante.

Poliacetilenos.

Existe una gran variedad en la naturaleza y son especialmente comunes en las plantas de la familia de las Compuestas. Los poliacetilenos tienen una absorción característica en el espectro del ultravioleta, y son fácilmente detectables ahora que se cuenta con instrumentos muy sensibles (46). Sin embargo aunque Bohlmann ha buscado poliacetilenos en las plantas de Neurolaena lobata pero no ha tenido resultados positivos (47). Para el género Calea se han reportado los poliacetilenos de la tabla V.

Tabla V.

| Especie | Estructura | Referencia |
|---------------------------|------------|------------|
| <u>Calea integrifolia</u> | 1-3, 8-10 | 4 |
| <u>C. pilosa</u> | 14-16 | 26 |
| <u>C. pinatifida</u> | 11-13 | 28 |
| <u>C. rotundifolia</u> | 17 | 30 |
| <u>C. teucrifolia</u> | 18, 19 | 32 |
| <u>C. zacatechichi</u> | 1-7 | 38 |

Estructuras

- 1 $\text{CH}_3=\text{CHCO}(\text{C}=\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$
- 2 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}=\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$
OH cis
- 3 $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$
trans cis

- 4 $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$
 " trans trans trans
 O
- R $\text{RCH}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$
- 5 Me trans trans trans
- 6 CH_2OH
- 7 CH_2Ac
- 8 $\text{O}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 trans cis
- 9 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CONHi But}$
- 10 $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- 11 $(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_3$
- 12 $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}=\text{CH})\text{CH}=(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
- 13 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
- 14 R R' $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 H H R' \downarrow \downarrow
 15 OH H R' \downarrow \downarrow
 16 H OH \downarrow \downarrow
 R \downarrow \downarrow
 OH OH
- 17 $\text{CH}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 " \downarrow
 O OH
- R \downarrow \downarrow
 OH OH
- 18 H $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCHCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 19 Ac \downarrow
 OR

Una discusión de los datos anteriores se hará mas adelante.

Material y Métodos.

Para las comatografías en columna se utilizó sílica gel 60 Merck (70-230 Mesh ASTM). Los productos se siguieron por medio de cromatoplasmas de sílica gel (Merck F-254), y cromatofolios de sílica gel (Merck Al 5553). Utilizando como revelador vainillina preparada por el método de Picman et. al. (48).

Los espectros de I.R. se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 337.

Los espectros de U.V. fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 202.

Los espectros de R.M.N. H se realizaron en aparatos FT-80 marca Varian. Los desplazamientos químicos se dieron en ppm. utilizando TMS como referencia interna con CDCl_3 como disolvente.

La difracción de rayos-X se llevo a cabo en un aparato automatizado Nicolet modelo R3M.

Se utilizaron plantas de Calea zacatechichi Sch. recolectadas en dos localidades distintas en la misma temporada; un lote se colectó en Yucunduchi en el Km. 269 de la carretera # 190, en los alrededores de Oaxaca. El otro lote fué recolectado en la carretera # 154 que va de Huajuapán de León a Oaxaca, 32 Km. antes de Oaxaca en el Km.154 de la carretera. Los dos lotes se colectaron el 30 de julio de 1985.

De Calea nelsonii se trabajaron plantas procedentes del

Km. 7 de la carretera # 35 Arriaga-Tuxtla Gutierrez, en el estado de Chiapas, colectadas el 2 de agosto de 1985.

Del género *Neurolaena* se trabajó la especie *Neurolaena macrocephala*, colectada en la región de los Tuxtlas a orillas del poblado de Zontecomuapa, en el estado de Veracruz.

Las plantas secas se molieron y extrajeron con hexano, acetato de etilo y metanol, a temperatura ambiente, cada extracto se concentró y los productos se aislaron mediante cromatografía en columna, la columna se empacó con sílice en proporción 1 a 30 con respecto al extracto, utilizando como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo de polaridad creciente.

Para detectar lactonas sesquiterpénicas se procedió a implementar la técnica de cromatografía en capa fina (TLC) usando el método de Picman et. al. (48), que consiste en preparar el revelador, disolviendo 0.5 g de vainillina en una solución de 9 ml de etanol al 95%, 0.5 ml de ácido sulfúrico concentrado y tres gotas de ácido acético, las lactonas sesquiterpénicas revelan en color rojo magenta.

De los extractos hexánicos de las dos poblaciones de *Calea zacatechichi* se obtuvieron lactonas sesquiterpénicas, en cromatografía en capa fina utilizando el método de Picman (vide supra), revelaron en color rojo magenta, pero se descompusieron al tratar de purificarlas mediante cromatografía en placa preparativa, de los espectros de I.R. obtenidos antes de la descomposición se tomó uno representativo

(ver espectro # 1). Donde se observa que posiblemente sea una lactona sesquiterpénica α, β insaturada.

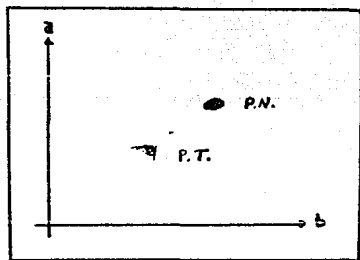
Del extracto de acetato de etilo de la Calea zacatechichi recolectada en Yucunduchi Oaxaca no fue posible aislar la lactona marcada con el numero 20 en la sección dedicada a estas estructuras, esto se debió a la descomposición de la sustancia en el proceso de aislamiento. La lactona 20 fue previamente aislada del mismo lote (49), y Bohlmann la aisló de Calea pilosa (26).

Del extracto metanólico del lote de Calea zacatechichi, recolectada en Yucunduchi se obtuvieron cristales insolubles en acetona, y sus propiedades físicas y espectroscópicas corresponden con las descritas para la 4'-7 O dimetil apigenina (50). La identidad de esta sustancia se confirmó por comparación de los datos obtenidos su espectro de R.M.N.¹H (espectro # 2), que están de acuerdo con los reportados en la literatura (51).

De los extractos metanólicos de los dos lotes de Calea zacatechichi, se obtuvo un producto cristalino de color amarillo, sus constantes espectroscópicas y físicas están de acuerdo con las reportadas en la literatura (52) para la Acacetina (espectro # 3), previamente aislada en varias especies del género, inclusive en la misma especie (ver flavonoides en el género Calea). De las fracciones más polares se obtuvieron azúcares de glucopiranosas, los cuales se acetilaron (ver espectro # 4), la identificación se logró por la comparación de los datos obtenidos con los datos de los espectros

del Sadtler (53).

Por otro lado de la Calcea nelsonii, recolectada en Arriaga Chiapas, se identificaron tres timoles y sus productos de descomposición (ver las estructuras en los resultados), esto se logró por comparación directa del extracto hexánico crudo con los estándares mediante cromatografía en capa fina y cromatografía en dos dimensiones, revelando las placas con vainillina (vide supra), los timoles revelaron en color azul marino. Las cromatografías en dos dimensiones se realizaron en cromatofolios de 10 por 10 cm. usando como eluyente una mezcla de hexano-aceto de etilo en proporción 4:1 (ver dibujo siguiente).



Del extracto hexánico de Neuroleena macrocephala se extrajeron, mediante cromatografía en columna, empacada con sílica gel, en proporción 1 a 30 con respecto al extracto, productos que cristalizaron y en los cuales existe una mezcla de dos productos, dichos cristales fueron analizables por difracción de rayos-X. De estos cristales se obtuvo un ter

mograma (ver termograma # 1), los espectros correspondientes a dicha mezcla son de I.R. el espectro # 5, y de R.M.N. 'H el espectro # 6. El analisis de rayos-X se hizo sobre un monocristal de 0.4, 0.4, 0.4 mm, con radiación MoK α , y condiciones de trabajo 50 KV-25 mA.

Resultados.

La primera flavona aislada de Calea zacatechichi fue un producto sólido con p.f. = 171+/- 1°C su espectro de R.M.N. ¹H (CDCl₃) (ver espectro # 2) presenta señales a δ : 3.85 ppm (OCH₃, 4', 7, s), 6.32 ppm (H-6, 1H, d), 6.45 ppm (H-8, 1H, d), 6.60 ppm (H-3, 1H, s), 6.96 ppm (H-3', H-5', 2H, d), 7.75 ppm (H-2', H-6', 2H, d), concordando con los datos reportados para la 4'-7 O dimetil apigenina (ver estructura # 2 de la sección de flavonas).

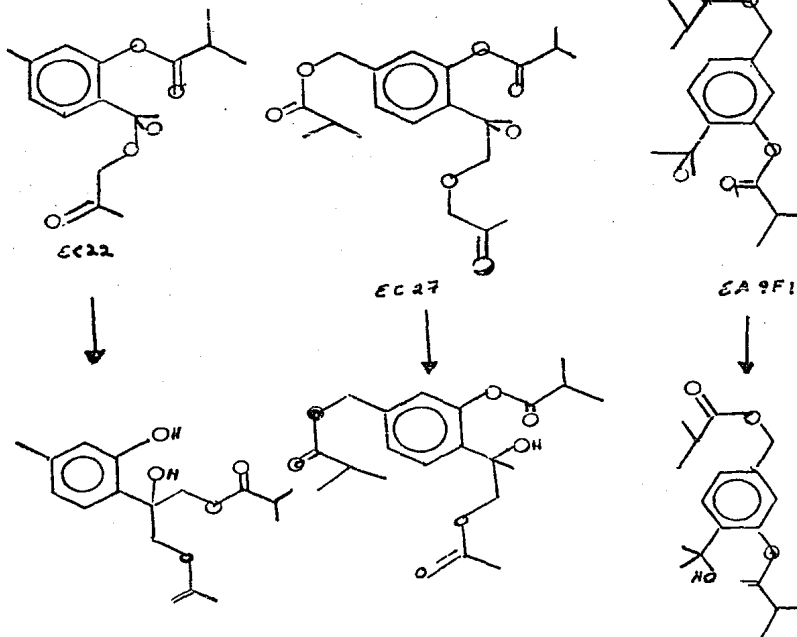
La segunda flavona aislada de Calea zacatechichi fue un producto amarillo con p.f. = 269-270°C. su espectro de I.R. en KBr (ver espectro # 2) da máximos en 1654 (banda de cetona α , β insaturada); 1607, 1560, 1508 y 1430 cm (atribuidas a sistemas aromaticos) el espectro se corresponde banda a banda con el espectro de la Acacetina (ver estructura # 1 de la sección de flavonas).

Las fracciones mas polares de la cromatografía se acetilaron, obteniendose glucopiranosos pentaacetilados (ver espectro # 3), la identificación se logró por comparación con los datos del estandar del Sadtlier (52).

Del extracto hexánico de Calea nelsonii, se determinó la presencia de los timoles EC22, EC27, y EA9F1 y sus productos de transformación, por medio de cromatografía en dos dimensiones los rfs. utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 4:1 en la dimension "a" y la misma mezcla para la dimension "b", son los siguientes: EC22

rfs; a= 0.60 y b= 0.57, su producto de transformación presenta rfs; a= 0.25 y b= 0.23. EA27 rfs; a= 0.77 y b= 0.24 su producto de transformación tiene rfs; a= 0.20 y b= 0.24. EA9F1 da rfs; a= 0.59 y b= 0.54 su producto de transformación muestra rfs; a= 0.36 y b= 0.37, (ver a continuación las estructuras), la identificación se logró por comparación con los estándares, aislados de Calea nelsonii recolectada en Tapatepec Oaxaca (54).

Estructuras.



Los cristales obtenidos de Neurolaena macrocephala presentan un termograma (ver termograma # 1), con máximos en 200.56 y 198.00°C, aun cuando la fusión de estos cristales comienza en 187.09°C, de lo cual se deduce que es una mezcla de dos productos. La cromatografía en capa fina utilizando método de Picmann (vide supra) da un color de revelado rojo magenta y un $r_f = 0.64$. El espectro # 5 es el I.R. correspondiente a dicha mezcla (en KBr), que presenta absorción máxima en 3450 (banda para oxhidrilos); 1762 (correspondiente a carbonilos de τ lactona); 1685 (para carbonilos de cetonas α, β insaturadas); 1620 (dobles ligaduras) y 1215 cm^{-1} (para carbonilos).

La R.M.N. ^1H 80 MHz (C_6D_6) espectro # 5 da: 6.08 ppm (H-2 1H,d); 5.75 ppm (H-9, 1H,d); 5.06 ppm (H-3, 1H,t); 4.37 ppm (H-6, 1H,dd); 2.84 ppm (H-4, 1H,m); 0.81 ppm (Me del isopropilo 3H,d); 0.62 ppm (Me del isopropilo, 3H,d); 6.20 ppm (H-13a, 1H s); 5.70 ppm (H-8, 1H,s); 5.34 ppm (H-13b, 1H,s); 4.15 ppm (señal intercambiable con D O,OH en C-10, 1H,s); 2.5 ppm (H-7, 1H s); 1.10 ppm (Me en C-10, 3H,s, en esta señal se superpone el metilo en C-4, 3H,s); 1.70 ppm (Ac).

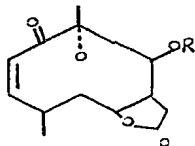
Del análisis de los datos generados por los rayos-X se tiene que la celda unidad, produce una red monoclinica con grupo espacial P 2₁, con ejes de dimensiones $a = 10.406 \text{ \AA}$, $b = 17.549 \text{ \AA}$, $c = 12.370 \text{ \AA}$, y ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, y $\beta = 89.778^\circ$ para un volumen de 2258.87 \AA^3 y una densidad calculada de 1.19 g/cm^3 . De los datos anteriores se deduce que las es

estructuras que hay en la mezcla son la neuroleína B, previamente aislada de Neuroleína lobata (39) y las estructuras generadas por el computador, que son dos conformaciones de la misma estructura con radical de isobutirato, en el C-8.

Discusión y Conclusiones.

Como se puede apreciar en la sección de lactonas sesquiterpénicas, el anillo común en la mayoría de especies del género *Calea* es de tipo furanoheliangólido, que se presenta en 18 de las 27 especies estudiadas, existiendo 4 especies para las cuales no se reportan lactonas sesquiterpénicas. En cuanto a los llamados caleinólidos se presentan solo en algunas especies del género *Calea*. En las especies *Calea berteiriana*, *C. harley*, *C. prunifolia*, *C. subcordata* y *C. solidaginea* se presentan guayanólidos. Para *Calea clematridea*, *C. rotundifolia* y *C. trichomata* se han reportado eremofilanos y como es sabido estas lactonas sesquiterpénicas (guayanólidos y eremofilanos) están relacionadas biogenéticamente con los furanoheliangólidos.

Nuestro grupo aisló de *Calea zacatechichi* Sch. dos nuevas lactonas sesquiterpénicas de tipo caleinólido (55), que provisionalmente se llamarán caleinólidos "J" y "K" (ver las siguientes estructuras).



J ^R McDer.
X Tegl

Las lactonas sesquiterpénicas aisladas de *Neuroleena macrocephala*, son la neuroleína B, previamente aislada de *N. lobata* (39). y la estructura con radical isobutirato en el

C-8, que dentro de la red cristalina presenta dos conformaciones (ver molécula A y B), esto se debe a la tensión interna de la red. Estas lactonas también son de tipo caleinólido

Con respecto a las flavonas los estudios sistematicos de Calea berteriana, C. clematidea y C. solidaginacea, muestran la presencia de acacetina al igual que C. zacatechichi. (de la cual nosotros también aislamos acacetina), por lo que sería de gran interés ver si las demás especies del género presentan acacetina, pudiendo ser esta una flavona que se utilice como caracter taxonómico del género Calea. Las plantas del género Neurolaena presentan flavonas pero no se ha reportado acacetina para ellas.

Por otro lado los timoles del género presentan una gran diversidad de oxidaciones. Es de notar que Calea nelsonii presenta timoles (vide supra) pero hasta el momento no se han encontrado lactonas sesquiterpénicas. Por lo que los timoles no pueden ser utilizados como caracter taxonómico.

Los poliacetilenos solo se han reportado en 6 especies de Calea y Neurolaena lobata no presenta dichas estructuras.

En una plática reciente el Dr. N. Fischer nos comentaba que en el Royal Garden de la ciudad de Nueva York se está re clasificando a la Calea zacatechichi y sus variedades, en base a sus características morfológicas y la química que presentan.

Es recomendable realizar un segundo estudio fitoquímico de las especies pertenecientes al género Calea, para las cua

les no se indica la presencia lactonas sesquiterpénicas, flavonas ó poliacetilenos. También este segundo estudio se debe hacer para el género *Neurolaena*.

Conclusiones.

- 1.- La presencia de furanoheliangólidos en 18 de las 27 especies estudiadas del género *Calea*, hace que el esqueleto de estos compuestos sea un buen caracter taxonómico para el género, la coocurrencia de furanoheliangólidos y caleinólidos mejora esta posición.
- 2.- La presencia exclusiva de caleinólidos es propia del género *Neurolaena*.
- 3.- Es claro que los furanoheliangólidos y caleinólidos tienen relación biogenética, además que su ocurrencia nos sirve para diferenciar a nivel de género (vide supra), entre *Calea* y *Neurolaena*. Debido a su relación biogenética estos metabolitos secundarios, caleinólidos y furanoheliangólidos, nos sirve para relacionar a los géneros *Calea* y *Neurolaena* a nivel subtribal.
- 4.- Entre los flavonoides encontrados en el género *Calea* la acacetina parece ser un buen caracter taxonómico para el género. Su coocurren-

cia con furancheliangólidos, nos dá un mejor perfil taxonómico para esté.

5.- Por su gran diversidad los timoles no pueden considerarse buenos caracteres taxonómicos para el género *Calea*.

6.- De acuerdo con los datos anteriores los géneros *Calea* y *Neurolaena* se deben colocar en la subtribu *Galinsoginae*.

Bibliografía.

- 1.- Heywood V. H., The Biology and Chemistry of Compositae (1981) Ed. Academic Press 2 vol, pag 663.
- 2.- Ibidem 1 pag 664.
- 3.- Ortega A., Romo de Vivar A., Díaz E., Romo J.,
Revista Latinoamericana de Química, 1,81,(1970).
- 4.- Bohlmann F., Zdero C., Phytochemistry, 15, 1177
(1976).
- 5.- Herz W., y Kumar N., Phytochemistry, 19, 593,
(1980).
- 6.- Borges del Castillo J., Manreza M.T., Ferrero F.,
Rodríguez L., Rodríguez Ubis J.C., y Vázquez
Bueno P., Revista Latinoamericana de Química 15, 96
(1984).
- 7.- Evans S.R., Proceedings Indian Academic Science
(Plant Science), 93,281, (1984).
- 8.- Lasser T., La Flora de Venezuela, vol X 1a y 2a

parte. Ed. Instituto Botanico Dir. Rec. Nat. Ren.
(1969) pag. 662.

9.- Ibidem 8, pags 755-757.

10.- Romo de Vivar A., Revista Latinoamericana de
Quimica 8, 63, (1977).

11.- Seaman F.C., Botanical Review ,48, 120, (1982).

12.- Ibidem 11.

13.- Kelsey R.B., (1974) The Systematic usefulness
of the Sesquiterpene lactones in genus Artemi-
sia Section tridentatae (sagebrush) of Montana
Doctoral Thesis. Univ. of Montana.

14.- Payne T.A., Geissman A.J., Lucas y Sartlosh
Biochemical System 1,21, (1973).

15.- Ibidem 13.

16.- Ibidem 14.

17.- Ibidem 6.

- 33.- Ober G.A., Urbastch E.L., y Fisher H.N. *Phytochemistry*, 24, 2728, (1985).
- 34.- Ober A.G., Quijano L., Urbastch E.L., y Fischer N.H., *Phytochemistry*, 23, 1289, (1984).
- 35.- a) Ober A.G., Quijano L., Urbastch E.L., y Fischer N.H., *Phytochemistry*, 23, 910, (1984).
b) Ober A.G., Quijano L., Urbastch E.L., y Fischer N.H., *Phytochemistry*, 23, 1439, (1984).
- 36.- a) Bohlmann F., Jakupovic J., *Phytochemistry*, 18, 119, (1979)
b) Herz W., y Kumar N., *Phytochemistry*, 19, 593, (1980).
c) Borges del Castillo J., Manresa Ferrero M.T., Rodríguez F.L., Vazquez Bueno P., Genovés N.L., y Castillo Arévalo S., *Journal of Natural Products*, 44, 348, (1981).
- 37.- Bohlmann F., Gupta R.M., King M.R., y Robinson H., *Phytochemistry*, 21, 2593, (1982).
- 38.- a) Quijano L., Calderon S.L., y Rios T., *Revista Latinoamericana de Química*, 8, 90, (1977).

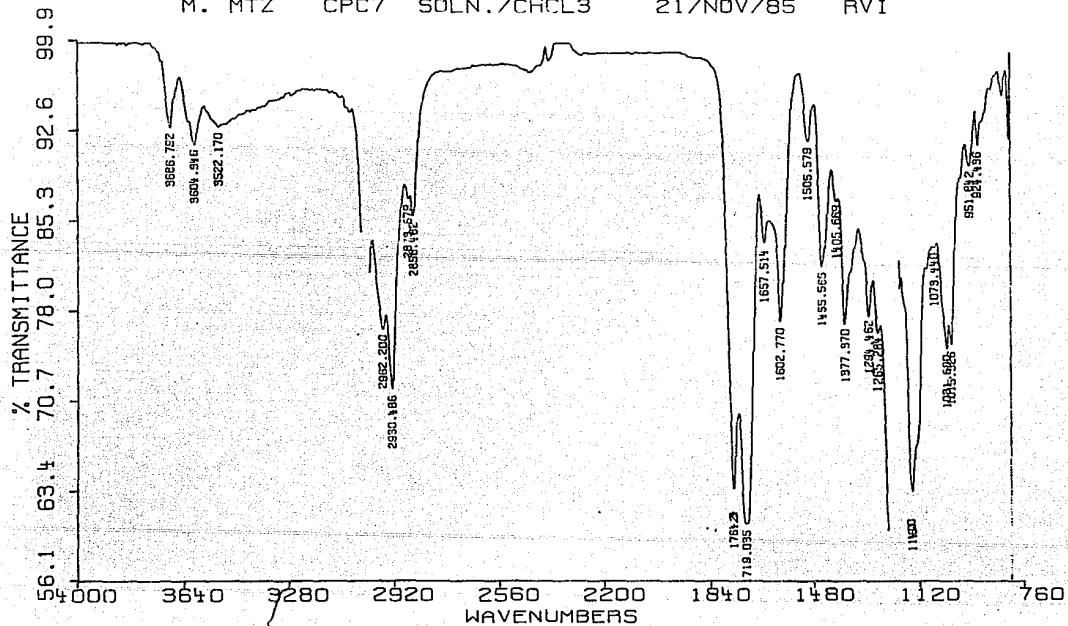
- 18.- Bohlmann F., Gupta R.K., King R.M., y Robinson H.
Phytochemistry, 21, 2117, (1982).
- 19.- a) Ober G.A., Urbatsch E.L., Fischer H.N., Phyto-
chemistry, 24, 795, (1985).
b) Ober G.A., Urbatsch E.L., y Fischer H.N., Phy-
chemistry, 24, 1743, (1985).
c) Ober G.A., Bronczek R.F., y Fischer H.N., Jour-
nal of Natural Products, 48, 242, (1985).
- 20.- Schneda-Hischmann G., Zdero C., Baruah N.R., y
Bohlmann F., Phytochemistry, 24, 2019, (1985).
- 21.- Lourenco T.O., Olisue G., y Roque F.N., Phytoche-
mistry, 20, 773, (1981).
- 22.- Bohlmann F., Mohammadi D., Mohammadi P.S. Jakupo-
vic J., King R.M., y Robinson H., Phytochemistry,
23, 1095, (1982).
- 23.- Bohlmann F., Mathur R., Jakupovic J., Gupta R.K.,
King R.M., y Robinson H., Phytochemistry, 21,
2045, (1982).
- 24.- Borges del Castillo J., Manresa Ferrero M.T.,
Rodriguez Luis F., Vazquez Bueno P., Gupta M.,
y Joseph Nathan F., Journal of Natural Products

- 45, 311 (1982).
- 25.- Vichniewski W., Goulart E.G., y Herz W., *Phytochemistry*, 21, 464, (1982).
- 26.- Bohlmann F., Fritz U., King R.M., y Robinson H., *Phytochemistry*, 20, 743, (1981).
- 27.- Bohlmann F., Bapuji M., King R.M., y Robinson H., *Phytochemistry*, 21, 1164 (1982).
- 28.- Ferreira Z.S., Roque F.R., Gotlieb R.O., Oliveira F., Gotlieb E.H., *Phytochemistry*, 19, 1481, (1980).
- 29.- Bohlmann F., Borthakur N., King R.M., y Robinson H., *Phytochemistry*, 21, 1793, (1982).
- 30.- Bohlmann F., Gupta K.R., Jakupovic J., y Robinson H., *Phytochemistry*, 20, 1635, (1981).
- 31.- Bohlmann F., Zdero C., *Phytochemistry*, 16, 1065, (1977).
- 32.- Bohlmann F., Zdero C., King M.R., y Robinson H., *Phytochemistry*, 20, 1643, (1981).

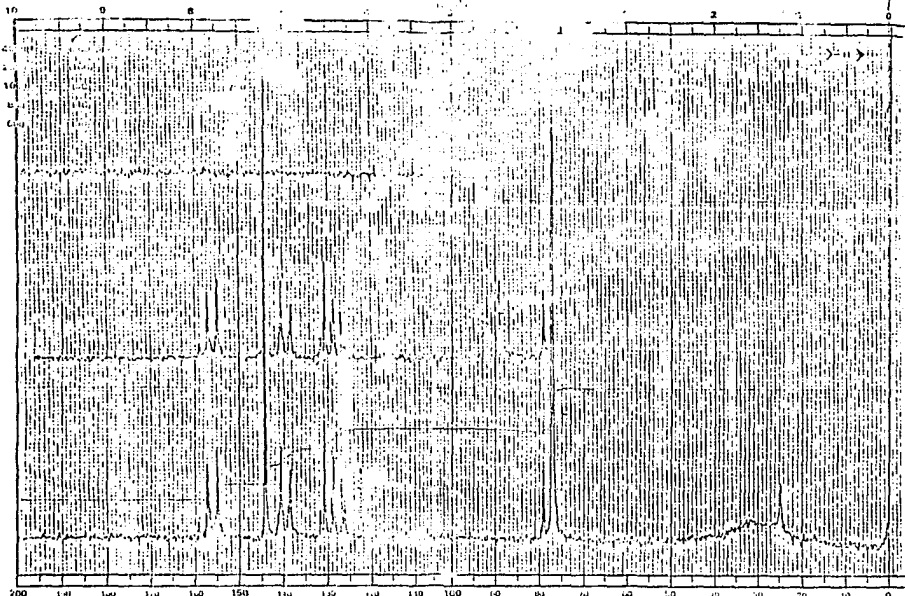
- b) Quijano L., Calderon S.L., y Rios T., Revista Latinoamericana de Química, 9, 86, (1977).
- c) Quijano L., Romo de Vivar A., y Rios T., Phytochemistry, 18, 1745, (1979).
- 39.- a) Kerr M.K., Mabry J.t., y Yaser S., Phytochemistry, 20, 791, (1981).
- b) Manchand S.P., y Elount F.J., Journal Organic Chemistry, 43, 4352, (1978).
- 40.- Hansel R., y Cubukcu B., Phytochemistry, 21, 2362, (1972).
- 41.- Beissman T.A., (1962: The Chemistry of Flavonoids Compounds. Ed Mac Millan New York pags, 423-468.
- 42.- Ulubelen A., y Mabry J.T., Journal of Natural Products, 44, 457, (1981).
- 43.- Ulubelen A., Kerr M.K., y Mabry J.T., Phytochemistry 19, 1761, (1980).
- 44.- Richards W.O., y Hawley J.K., Journal Chemical Education, 16,6, (1939).
- 45.- Index Merck 10a ed. pag 9250.

- 46.- Mann J., (1980) Secondary Metabolism
Ed Oxford University Press. U.K. pags 33-35.
- 47.- Comunicacion personal de Bohlmann a Mabry ver
referencia 43.
- 48.- Picmann A., Towers E.A., Lam J., Journal of
Chromatography 189, 187, (1980).
- 49.- Comunicación personal de Antonio Sanchez F.
- 50.- Ibidem 41.
- 51.- Mabry J.T., Martham K.R., y Thomas G., (1976)
The Systematic Identification of Flavonoids
- 52.- Baker W., Hemming R., y Ollis W.D., Journal Che-
mistry Society, pag 691 (1951).
- 53.- Saadther 17512 y 36900.
- 54.- Gracias a Antonio Sanchez F., que aisló y deter-
minó dichas estructuras, proporcionando los es-
tandares.
- 55.- Esquivel B., (1983) Dos Nuevas Lactonas Sesqui-
terpénicas de Calea zacatechichi Sch. tesis pro-
fesional Facultad de Química. U.N.A.M.

M. MTZ CPC7 SOLN./CHCL3 21/NOV/85 RVI



ESPECTRO # 1.



CFT 20
 SPECTRUM NO. _____
 OPERATOR _____ DATE 2/1/70
 SAMPLE _____
 TIME OD. Secs. _____ Min. _____ Secs. _____

Handwritten notes:
 2.0
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
 100
 110
 120
 130
 140
 150
 160
 170
 180
 190
 200

NUCLEI: ^1H ^{13}C ^{15}N ^{31}P ^{19}F ^{3}H ^{23}Na ^{29}Si ^{33}S ^{77}Se ^{125}Te ^{199}Au ^{209}Bi ^{207}Pb ^{205}Tl ^{203}Hg ^{201}Hg ^{199}Au ^{197}Au ^{195}Pt ^{193}Ir ^{191}Ir ^{187}Re ^{185}Re ^{183}W ^{181}W ^{187}Os ^{185}Os ^{183}Os ^{181}Os ^{179}Y ^{177}Y ^{175}Y ^{173}Y ^{171}Y ^{169}Y ^{167}Y ^{165}Y ^{163}Y ^{161}Y ^{159}Y ^{157}Y ^{155}Y ^{153}Y ^{151}Y ^{149}Y ^{147}Y ^{145}Y ^{143}Y ^{141}Y ^{139}Y ^{137}Y ^{135}Y ^{133}Y ^{131}Y ^{129}Y ^{127}Y ^{125}Y ^{123}Y ^{121}Y ^{119}Y ^{117}Y ^{115}Y ^{113}Y ^{111}Y ^{109}Y ^{107}Y ^{105}Y ^{103}Y ^{101}Y ^{99}Y ^{97}Y ^{95}Y ^{93}Y ^{91}Y ^{89}Y ^{87}Y ^{85}Y ^{83}Y ^{81}Y ^{79}Y ^{77}Y ^{75}Y ^{73}Y ^{71}Y ^{69}Y ^{67}Y ^{65}Y ^{63}Y ^{61}Y ^{59}Y ^{57}Y ^{55}Y ^{53}Y ^{51}Y ^{49}Y ^{47}Y ^{45}Y ^{43}Y ^{41}Y ^{39}Y ^{37}Y ^{35}Y ^{33}Y ^{31}Y ^{29}Y ^{27}Y ^{25}Y ^{23}Y ^{21}Y ^{19}Y ^{17}Y ^{15}Y ^{13}Y ^{11}Y ^9Y ^7Y ^5Y ^3Y ^1Y ^{13}C ^{15}N ^{31}P ^{19}F ^3H ^{23}Na ^{29}Si ^{33}S ^{77}Se ^{125}Te ^{199}Au ^{209}Bi ^{207}Pb ^{205}Tl ^{203}Hg ^{201}Hg ^{199}Au ^{197}Au ^{195}Pt ^{193}Ir ^{191}Ir ^{187}Re ^{185}Re ^{183}Os ^{181}Os ^{179}Y ^{177}Y ^{175}Y ^{173}Y ^{171}Y ^{169}Y ^{167}Y ^{165}Y ^{163}Y ^{161}Y ^{159}Y ^{157}Y ^{155}Y ^{153}Y ^{151}Y ^{149}Y ^{147}Y ^{145}Y ^{143}Y ^{141}Y ^{139}Y ^{137}Y ^{135}Y ^{133}Y ^{131}Y ^{129}Y ^{127}Y ^{125}Y ^{123}Y ^{121}Y ^{119}Y ^{117}Y ^{115}Y ^{113}Y ^{111}Y ^{109}Y ^{107}Y ^{105}Y ^{103}Y ^{101}Y ^{99}Y ^{97}Y ^{95}Y ^{93}Y ^{91}Y ^{89}Y ^{87}Y ^{85}Y ^{83}Y ^{81}Y ^{79}Y ^{77}Y ^{75}Y ^{73}Y ^{71}Y ^{69}Y ^{67}Y ^{65}Y ^{63}Y ^{61}Y ^{59}Y ^{57}Y ^{55}Y ^{53}Y ^{51}Y ^{49}Y ^{47}Y ^{45}Y ^{43}Y ^{41}Y ^{39}Y ^{37}Y ^{35}Y ^{33}Y ^{31}Y ^{29}Y ^{27}Y ^{25}Y ^{23}Y ^{21}Y ^{19}Y ^{17}Y ^{15}Y ^{13}Y ^{11}Y ^9Y ^7Y ^5Y ^3Y ^1Y

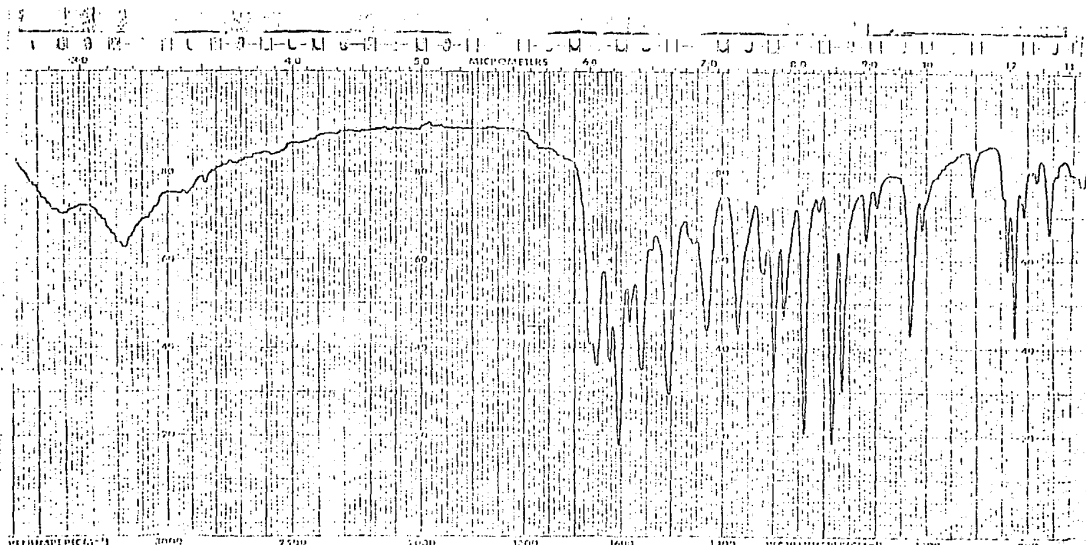
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____ Hz
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ Hz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 GENS ENHANCEMENT (SE) _____ sec
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____

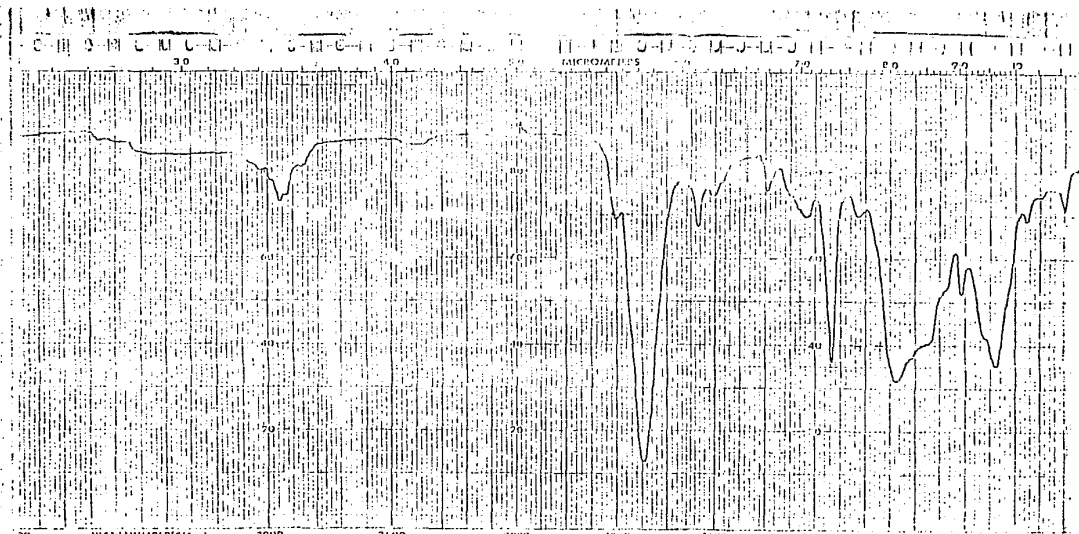
ESPECTRO # 2.

V. J. WILMOT & SONS, INC.
 1000 N. W. 10th St.
 Fort Lauderdale, Fla. 33304
 MODEL 2000A CHART NO. HCV 20



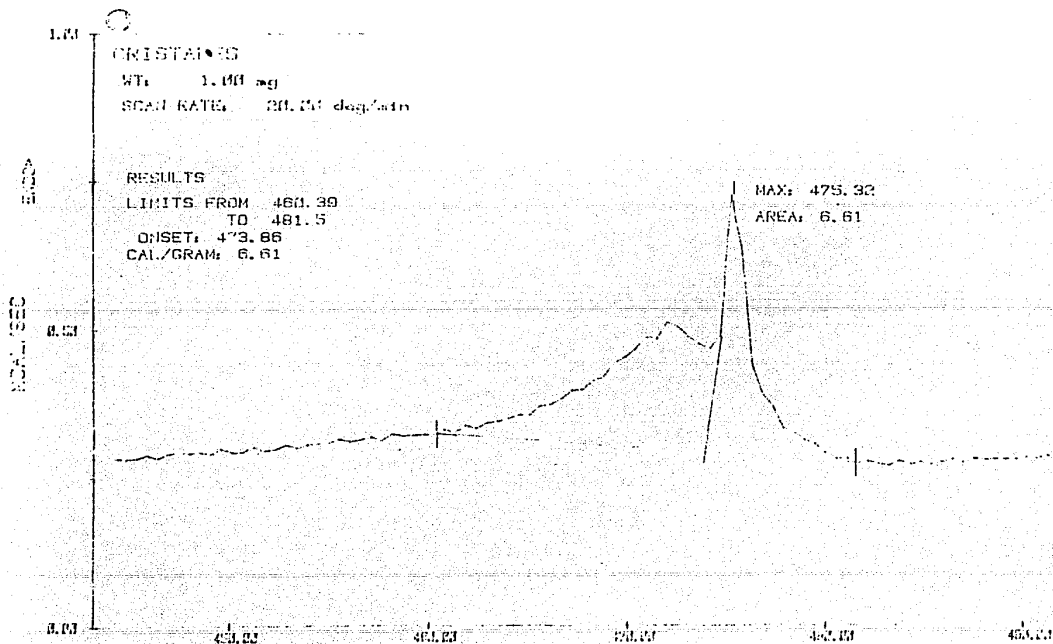
| | | | | | |
|---|--|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| NOME: <i>Acetona</i> CONCENTRAÇÃO: <i>100%</i> PREPARO: <i>l.l.</i> | NOME: <i>l.l.</i> CONCENTRAÇÃO: <i>100%</i> PREPARO: <i>l.l.</i> | AB'GUSA 1000000 1000000 1000000 | 1000000 1000000 1000000 | 1000000 1000000 1000000 | 1000000 1000000 1000000 |
|---|--|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|

ESPECTRO # 3.



| | | | | | | | | | |
|----------------|------------|--------------|------|--------------------|------|-----------------------|------|----------------|------|
| 30 | WAVENUMBER | 3000 | 2500 | 2000 | 1800 | 1600 | 1400 | 1200 | 1000 |
| SOURCE: "1185" | | SOLVENT: CHL | | CONCENTRATION: 10% | | CELL THICKNESS: 0.5mm | | ABSCISSA: 1 | |
| OBJECT: "1118" | | SAMPLING: 1 | | SCANNING: 1 | | RECORDING: 1 | | ENLARGEMENT: 1 | |

ESPECTRO # 4.



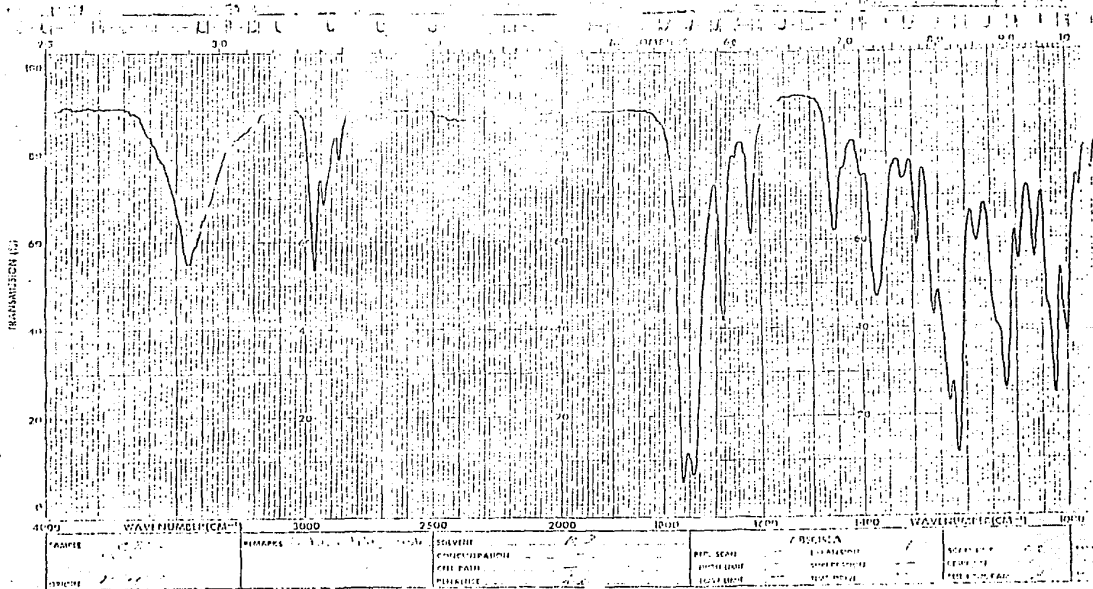
ASAVE

DATE: 05/12/95

TIME: 09: 21

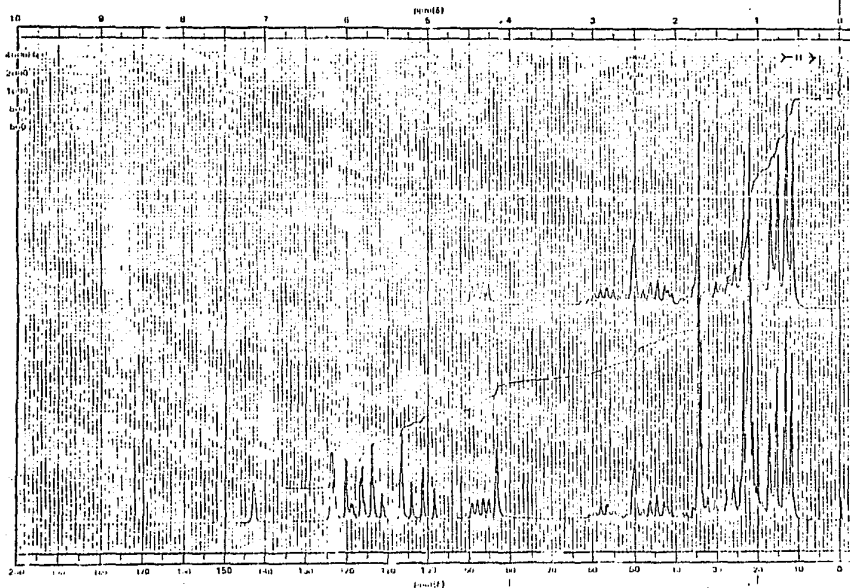
TEMPERATURE (K)

TERMOGRAMA # 1.



| | | | | | |
|-------------------|--------|-------------------|---------------|-------------------|--------|
| 4000 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 |
| WAVENUMBER (CM⁻¹) | | WAVENUMBER (CM⁻¹) | | WAVENUMBER (CM⁻¹) | |
| NAME | MARKER | SOLVENT | CONCENTRATION | REF. CELL | SCALAR |
| | | | | | |
| DATE | | | | | |
| | | | | | |

ESPECTRO # 5.



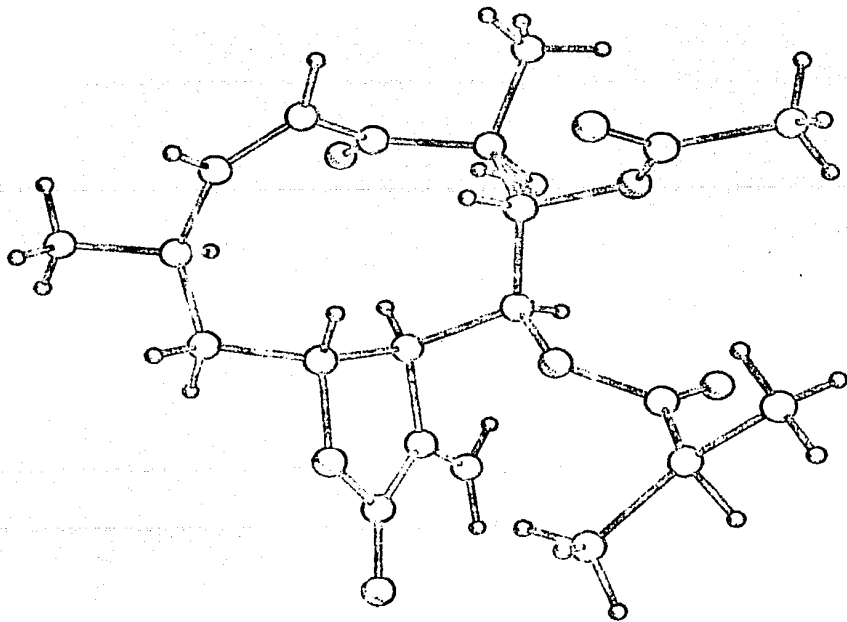
C1220
 SPECTRUM NO. _____
 OPERATOR _____ DATE _____
 SAMPLE _____
 (USE DO 5 and DO 1 format)

NUCLEI NO ¹³C ¹⁵N ¹⁹F
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPECTRUM RATE _____ rpm TEMP. _____ °C
 ACQUISITION _____
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 FID ON CHANNELS (CH) _____
 ACQUISITION PULSES (PUL) _____
 PULSE WIDTH (PW) _____ μSec
 PULSE DELAY (PD) _____ μSec
 DELAY BETWEEN PULSES (D) _____ μSec
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HEIGHT (H) _____
 RESOLUTION (RES) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER PULSES (DPL) _____
 NOISE BANDWIDTH (NBW) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____
 DISPLAY _____
 SCIS ENHANCEMENT (SE) _____ μSec
 WIDTH OF P1 (W1) _____ Hz
 END OF P1 (EP1) _____ Hz
 WIDTH OF P2 (W2) _____ Hz
 END OF P2 (EP2) _____ Hz
 CHANNEL CENTER (CC) _____ Hz
 CHANNEL CENTER (SC) _____ Hz
 CHANNEL CENTER (FC) _____ Hz

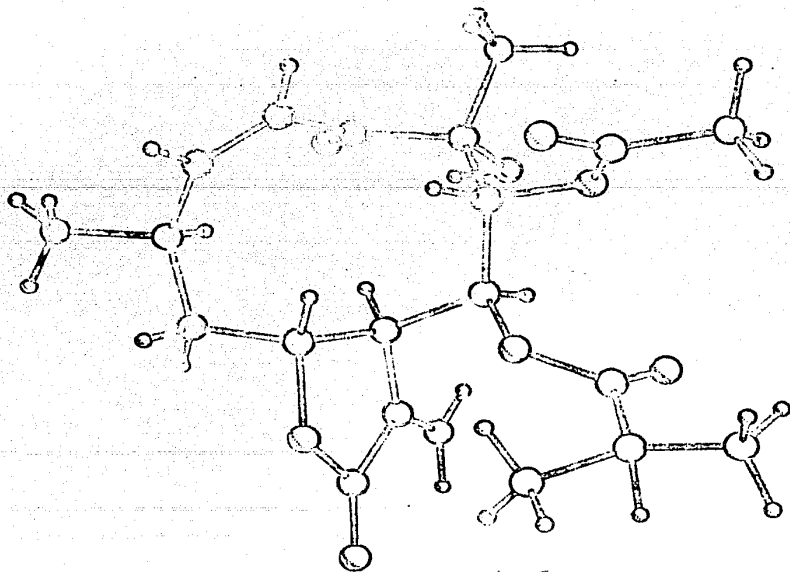
BY WILMAD COASTAL, INC.
 MODEL _____
 SERIAL NO. _____
 MADE IN _____
 CHART NO. W-120

ESPECTRO # 6.

NEUROLEINA (MOLECULA "A")



NUCLEICA (MOLECULA 33)



Índice

| | pag. |
|--------------------------|------|
| Introducción | 1 |
| Objetivo | 6 |
| Generalidades | 7 |
| Materiales y Métodos | 30 |
| Resultados | 35 |
| Discusión y Conclusiones | 39 |
| Bibliografía | 43 |
| Espectros | 50 |
| Índice | 60 |