

28
2 Gen



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

" ESTUDIO QUIMICO DE OTROS COMPONENTES

DE *Penstemon Atropurpureces* "

T E S I S

Q u e p r e s e n t a

ALFONSO RAUL DIAZ TAGLE

Para obtener el Título de

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

México, D. F.

1985



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.

CONTENIDO

I.- INTRODUCCION

II.- GENERALIDADES

A.- IRIDOIDES

B.- FENILPROPANOIDES

III.- PARTE TEORICA

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

V.- CONCLUSIONES

VI.- ESPECTROS

VII.- BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N *

Una de las actividades humanas más antiguas es el estudio de las plantas y de los animales, particularmente como fuentes de alimento. Desde los primeros tiempos, el hombre tenía que distinguir entre aquellas plantas que eran venenosas y la que no lo eran, y así desarrolló el conocimiento de las drogas de origen natural, el cuál se fué transmitiendo al principio verbalmente y después en forma escrita como en papiros, pergaminos, tablas de barro cocido, etc.¹

Hasta principios de siglo, el estudio de los productos naturales se había desarrollado en el aspecto botánico, refiriéndose particularmente a la descripción e identificación de las drogas, lo mismo enteras que pulverizadas, así como su historia, recolección, preparación y almacenamiento. En la actualidad se trata de encontrar en los productos naturales alguna utilidad específica, ya sea en farmacología ó en la industria en general.

El estudio de las plantas del género *Penstemon* ha adquirido importancia debido a que poseen una serie de compuestos denominados Iridoides. El género *Penstemon* pertenece a la familia de las Escrofulariaceas,² del orden *Tubiflorae*, las cuales están comprendidas dentro de la subclase de las Dicotiledóneas

Gamopétalas, a las cuales pertenecen las plantas cuyos pétalos están soldados por lo menos por sus bases.

Las Escrofulariaceas comprenden 25 géneros y unas 2600 - especies, de las cuales alrededor del 30% son hierbas anuales y el 64% aproximadamente, son hierbas perennes y pequeños arbustos. Pueden mencionarse las siguientes subfamilias con algunos de sus géneros:

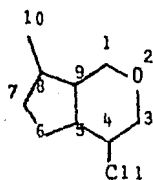
- Verbascoideas ó Seudolanoideas: *Verbascum*, *Celsia*
- Escrofularioideas: *Linaria*, *Antirrhinum*, *Scrophularia*,
Chelome, *Penstemon*, *Mimulus*, *Gratiola*,
Selago, etc.
- Rinantoideas: *Veronica*, *Digitalis*, *Isoplexis*, *Gerardia*,
Euphrasia, *Bartsia*, *Pedicularis*, etc.

En éste trabajo se estudia a Penstemon atropurpureces, - una planta que crece en los alrededores de la ciudad de México y en las zonas elevadas de la sierra morelense, en los meses de Julio a Septiembre.³ Presenta las características particulares del género que son: su cáliz es pentapartido, con segmentos imbricados (acomodamiento en forma de tejas), corola tubular con el extremo dilatado, la garganta abierta y el limbo pentadividido, estambres fértiles y su fruto es capsular. Son hierbas que crecen en zonas templadas con una altura de 60 a 90 cm. y sus flores son rojas, rosas ó escarlatas.

GENERALIDADES *

A.- Iridoides:

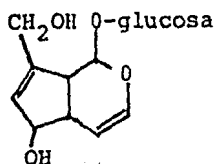
De las plantas pertenecientes a la familia de las Escrofulariaceas, se han aislado como componentes principales una serie de compuestos denominados Iridoides, los cuales son un grupo de productos naturales que se caracterizan por presentar como estructura base, un anillo de ciclopentano-pirano.



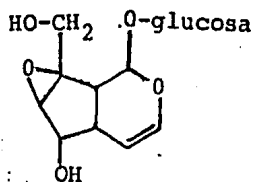
Los iridoides pueden estar presentes en forma libre ó en forma de glucósidos:

a).- Iridoides glucosídicos: Son los iridoides representativos, y son sustancias de fórmula estructural muy variada. Presentan un doble enlace entre las posiciones 3 y 4, mientras que en la posición 1, en lugar de un grupo OH, presentan una -D-glucosa ó algún otro carbohidrato.

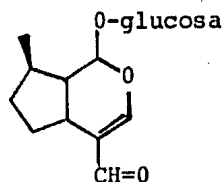
Ejemplos:



Aucubina



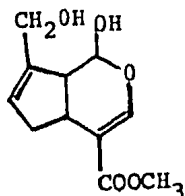
Catalpol



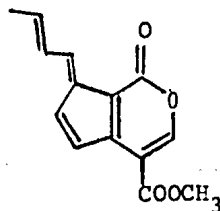
Boschnalósido

b).- Iridoides libres: Son aquellos compuestos que poseen las mismas características estructurales que los anteriores, sólo que difieren en no tener en la posición 1 un carbohidrato.

Ejemplos:

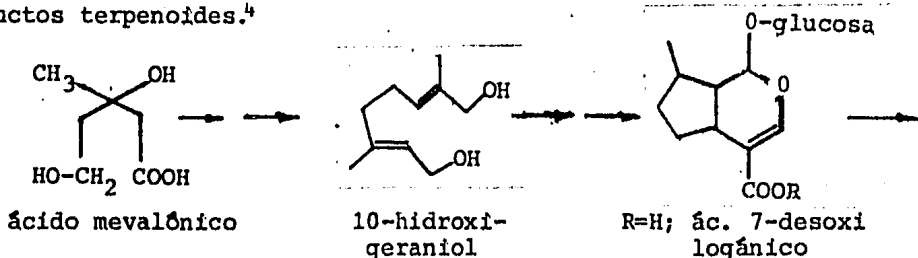


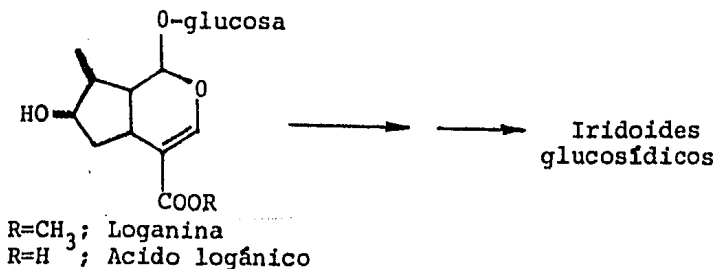
Genipina



Fulvoplumericina

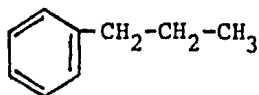
La biosíntesis de los iridoides se propone que sigue la vía del ácido mevalónico, que es la vía metabólica de los productos terpenoides.⁴





B.- Fenilpropanoides:

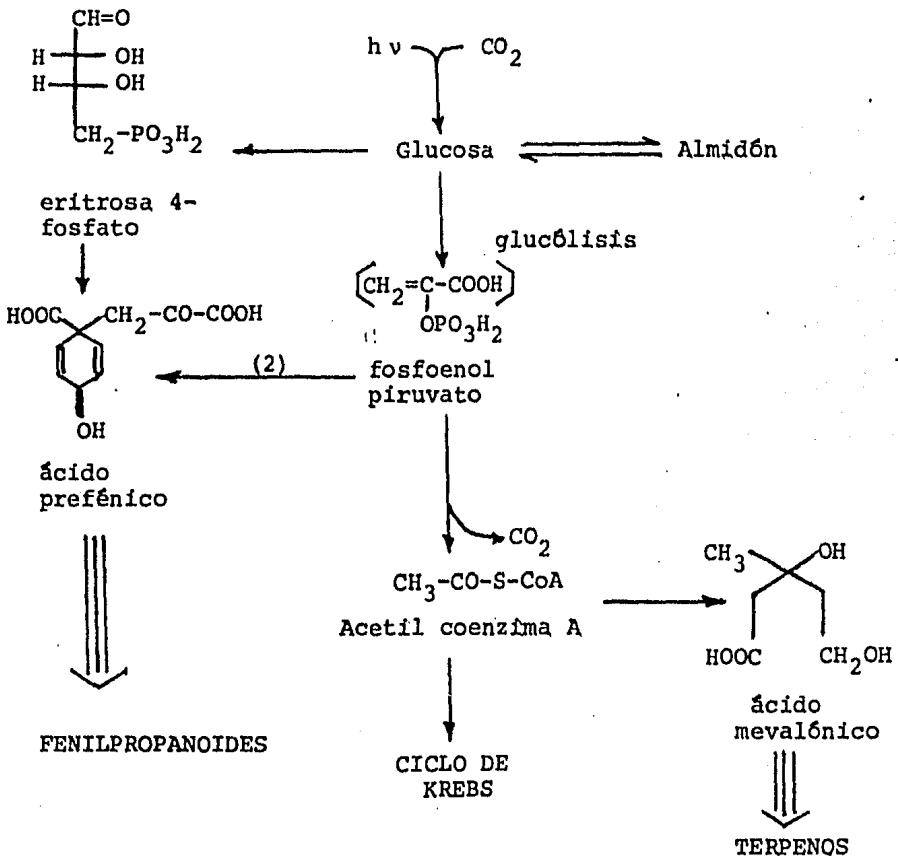
Los componentes denominados Fenilpropanoides ó fenilpropanos, son aquellos compuestos naturales que poseen en su estructura el esqueleto del fenilpropano:⁵



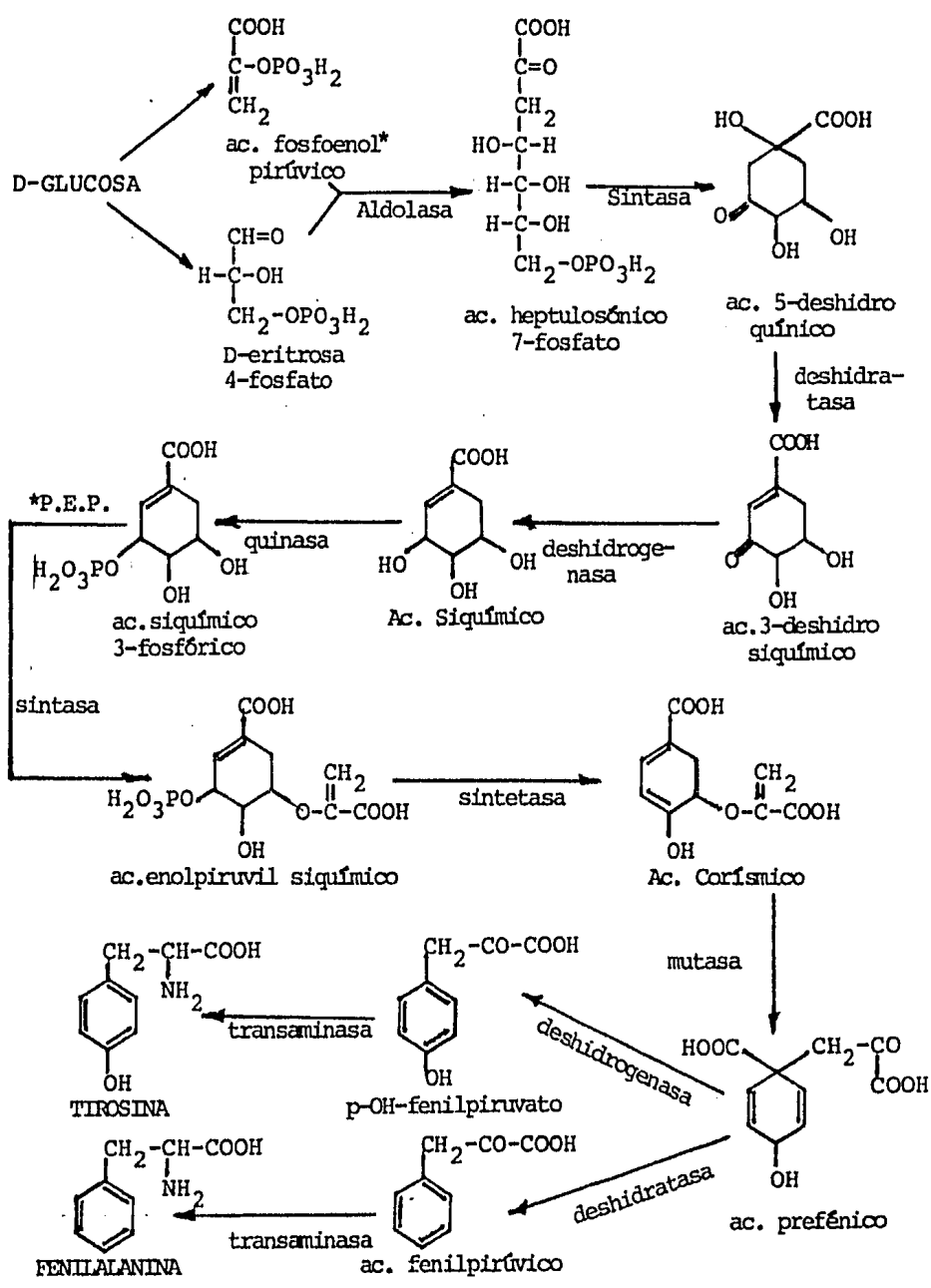
Los fenilpropanoides existen en una gran variedad del reino vegetal, y han sido encontrados en la familia de las Escrofulariaceas, ya sea en forma libre ó en forma de glucósidos, ésteres ó amidas.⁶ Se dividen en 2 grupos principales:

a).- Fenilpropanoides libres: Los aceites esenciales poseen como componentes principales, mono y sesquiterpenos, pero en ocasiones, en ciertos géneros ó familias, los fenilpropanoides se encuentran como uno de los componentes principales, y en ocasiones, el principal componente de éstos aceites esenciales.

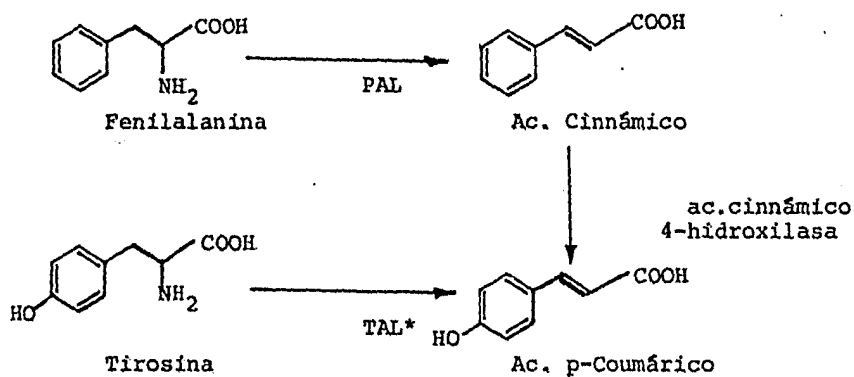
Los terpenos y los fenilpropanoides, son biosintetizados por vías similares.⁵



Los precursores más importantes de los fenilpropanoides, son los ácidos cinnámico y p-hidroxicinnámico (p-coumárico), los cuales son sintetizados en forma natural mediante la vía del ácido siquímico.⁷ La configuración que presentan éstos ácidos es la forma Trans.

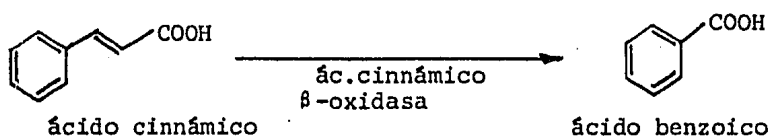


Se conoce que el ácido cinnámico se forma por la desaminación de la fenilalanina, mediante la acción de la enzima - fenil alanina amoniaco liasa (PAL), mientras que el ácido p-coumárico se origina de igual manera a partir de la tirosina por la acción de la tirosina amoniaco liasa (TAL)*, aunque no se ha logrado aislar , pero se cree que ésta vía es posible. El ácido p-coumárico también se puede formar por la hidroxilación del ácido cinnámico.

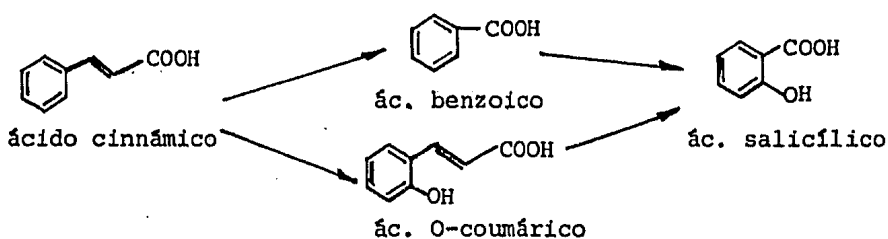


Frecuentemente se ha encontrado que éstos compuestos sufren una β -oxidación en el C_3 del lado de la cadena para dar estructuras Ar-C_1 . Estos compuestos se pueden encontrar como componentes de los aceites esenciales, pero también se pueden encontrar en plantas no productoras de aceite, en las -- cuales se encuentran en forma libre ó esterificada.

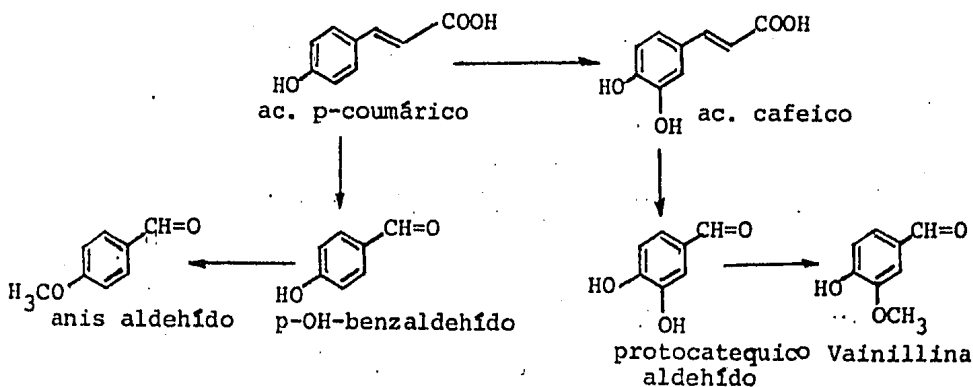
El compuesto más simple de este tipo, es el ácido benzoico, el cual se forma por la β -oxidación del ácido cinnámico:



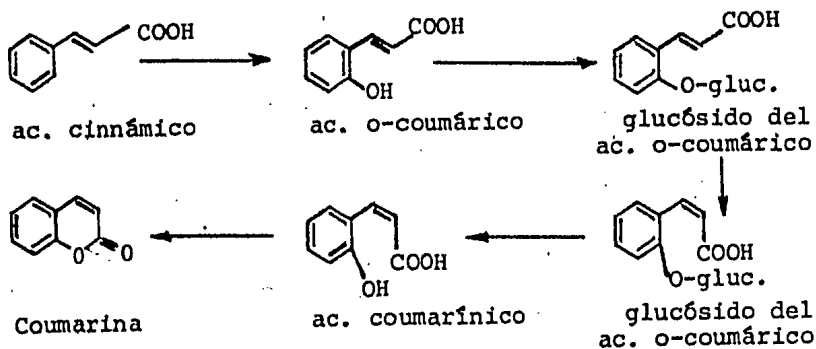
Es muy frecuente la presencia de ésteres del ácido salicílico en las plantas dicotiledóneas. La formación de este ácido sigue la vía biosintética:



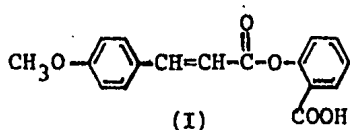
Uno de los principales compuestos aromáticos formados por la β -oxidación del ácido cinnámico es la vainillina, la cual se encuentra en muchas plantas y su vía biogenética es:



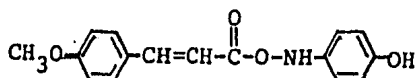
También el ácido cinnámico es un precursor importante en la obtención de coumarinas, las cuales se encuentran en estado nativo, exclusivamente en forma de glucósidos, y algunos - con actividad biológica específica. En el primer paso, el ácido cinnámico es hidroxilado en la posición orto.⁸



Además de sus propiedades aromatizantes, los fenilpropanoides libres presentan actividad terapéutica. Por ejemplo, los derivados del ácido p-metoxicinnámico han sido estudiados y - se ha encontrado que poseen actividad antipirética, analgésica y actividad antiinflamatoria, según estudios hechos por Eun Bang Lee y colaboradores.⁹ Los compuestos más importantes son:

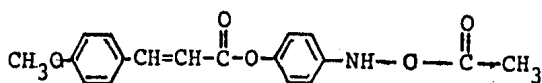


Acido p-metoxicinnamoil-salicílico.



(II)

N-(p-metoxicinnamoil)
p-aminofenol.

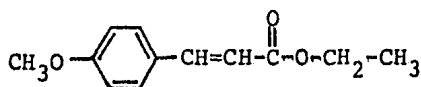


(III)

p-acetamido fenil-
p-metoxicinnamato

El compuesto I presentó mayor actividad antipirética, el compuesto III presentó una remarcada acción antiinflamatoria y los compuestos I y II poseen acción analgésica.

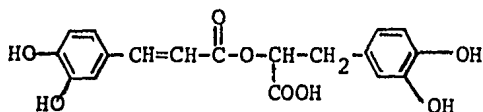
Existen otros compuestos naturales derivados de los fenilpropanoides, que presentan actividad biológica, como el etil-p-metoxicinnamato, el cual fué aislado de los rizomas secos de Curcuma zedoria¹⁰



(EPMC)

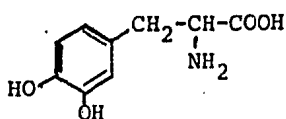
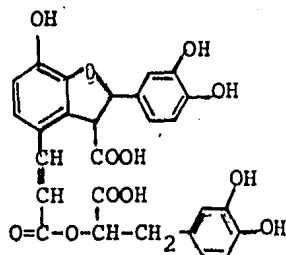
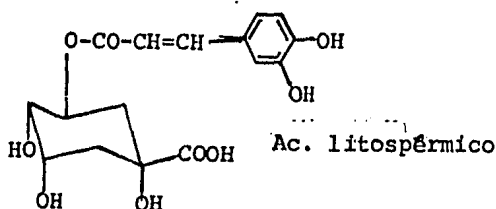
El etil-p-metoxicinnamato presentó una acción antifúngica, ya que inhibió el crecimiento de Trichophyton rubrum, - Aspergillus niger, Saccharomyces cerevisiae y Epidermophyton floccosum en una concentración menor a los 10 mg/ml. A concentraciones mayores, inhibió el crecimiento de una gran variedad de hongos. No presentó acción antibacteriana, pero se ha reportado que posee actividad antihelmíntica.

Se han encontrado derivados del ácido cafeico como el ácido Rosmarínico, que se encuentra distribuido en gran variedad de plantas, pero sin actividad biológica identificada.¹¹⁻¹²



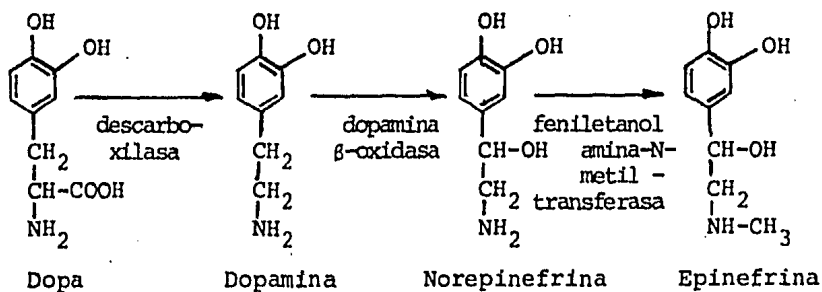
Acido Rosmarínico
(cafeoil éster del ácido 2,4-dihidroxifenilacético)

Otros derivados del ácido cafeico son el ácido litospermico, el ácido clorogénico y quizá el derivado más importante, el derivado aminado, la Dopa.¹²

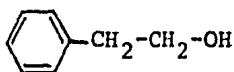


3-(3,4-dihidroxi)-fenil-alanina
Dopa

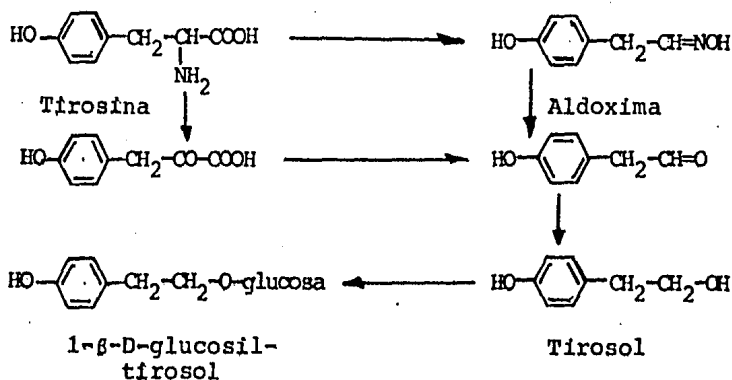
La Dopa, a través de su metabolito, la dopamina, es el medicamento más efectivo para el tratamiento del Parkinsonismo. La Dopa es el precursor de la dopamina, norepinefrina y de la epinefrina, que son medicamentos simpaticomiméticos.¹³



Un grupo de compuestos que pueden ser incluidos dentro de los fenilpropanoides libres, son aquellos que poseen un grupo alcohol, los Fenil etil alcoholes:¹⁴



Las investigaciones hechas para establecer su biosíntesis en plantas superiores, proporcionan algunas rutas, como la que se establece en seguida:



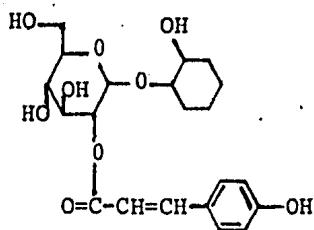
Este tipo de compuestos presentan actividad bacteriostática contra bacterias Gram negativas!⁵ Se encontró que los fenil-etil alcoholes inhiben en forma selectiva y reversiblemente la síntesis de DNA de las bacterias susceptibles, mientras que la síntesis de RNA y la producción de proteínas sigue sin inhibición. Se probó la actividad de varios derivados contra Escherichia coli B,¹ de los cuales, los derivados con mayor actividad se representan en el siguiente cuadro:

	Concentración (molx10 ⁻⁵ /ml)	Actividad relativa
Fenil etil alcohol (FEA)	2.64	100 %
O-metoxi Fenil etil alcohol	1.58	168 %
m-metoxi Fenil etil alcohol	2.18	121 %
p-metoxi Fenil etil alcohol	0.48	550 %
2,3-dimetoxi Fenil etil alcohol	1.38	191 %
2,4-dimetoxi Fenil etil alcohol	1.53	172 %
3,5-dimetoxi Fenil etil alcohol	1.11	237 %
3,4-dihidroxi Fenil etil alcohol	2.73	104 %
Fenil etil amina	1.70	160 %
p-metoxi Fenil etil amina	0.88	300 %

b).- Fenilpropanoides glucosídicos: A éste grupo de compuestos pertenecen los glucósidos que poseen uno ó varios azúcares unidos al grupo fenilpropano mediante un enlace éster.

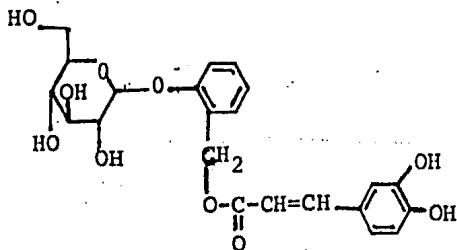
b.1).- Fenilpropanoides glucosídicos con un azúcar:

Los fenilpropanoides glucosídicos más sencillos son aquellos que sólo se unen a un carbohidrato; los compuestos reportados con éstas características son: La Purpureína, aislada de Salix purpúrea (Salicaceae):¹⁶

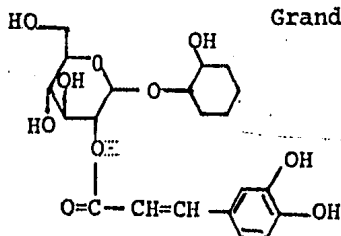


Purpureina :

el Populósido y el Gradidentósido aislados de Populus grandidentada, de la misma familia de las Salicaceas.¹⁷

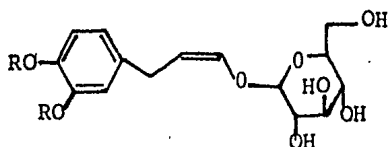


Populósido



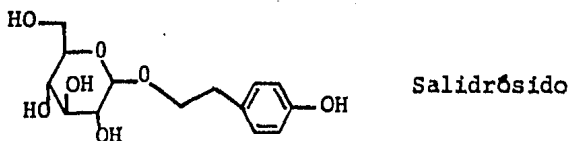
Grandidentósido

Se encontraron una serie de fenilpropanoides glucosídicos, los cuales tienen la estructura siguiente:¹⁸



en donde R se substituye por una gran variedad de radicales.

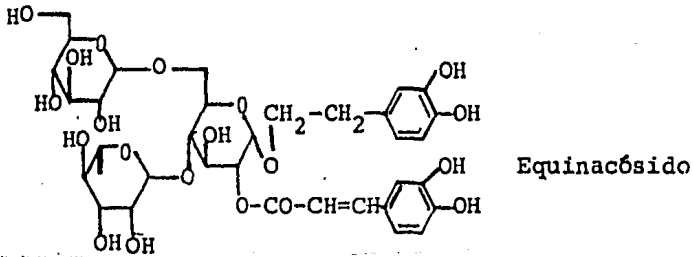
El Salidrósido es un derivado del tirosol (p-hidroxifenil alcohol) y fué aislado de Syringa vulgaris (Oleaceae)⁶ y de Salix triandra L. (Salicaceae)³¹



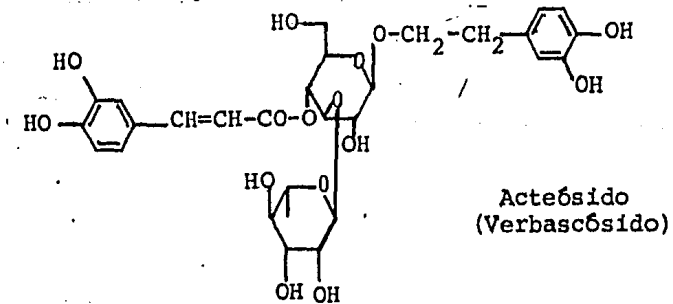
b.2).- Fenilpropanoides con 2 ó más azúcares:

Los fenilpropanoides glucosídicos que más interés han presentado, son los que poseen dos ó más azúcares unidos al núcleo del fenilpropano, ya que varios de ellos han probado tener actividad biológica específica.

El primer fenilpropanoide glucosídico reportado es el E-quinacósido, aislado en 1950 por A. Stoll a partir de Echinacea angustifolia (Compositen), el cuál propuso la estructura:¹⁹

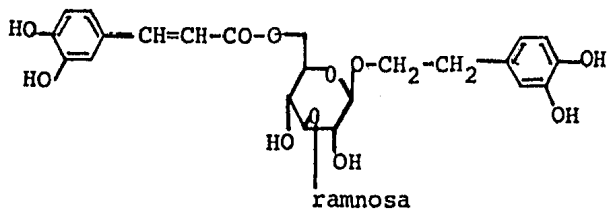
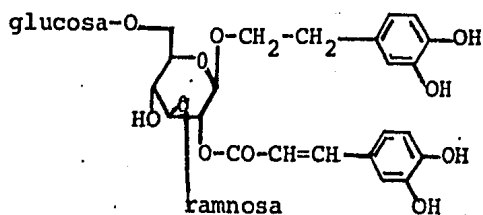
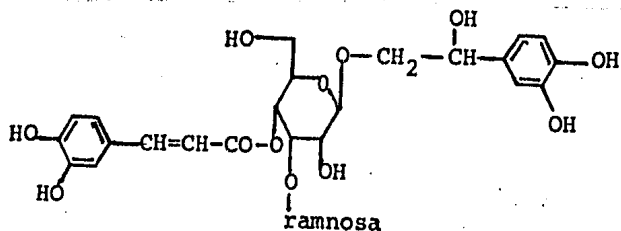
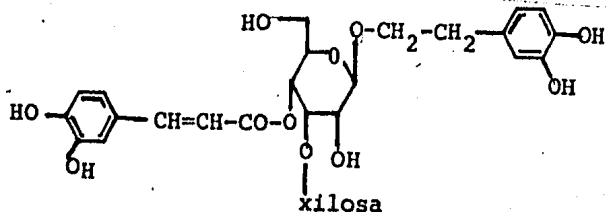


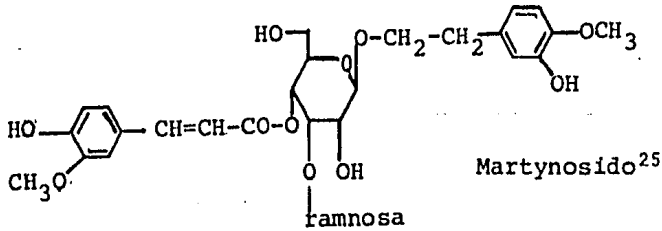
El equinacósido presentó actividad antibacteriana, específicamente contra estafilococos. Su estructura fué comprobada al obtenerse de *Magnolia grandiflora* L. por Koppaka Rao en 1975.²⁰ Posteriormente se aislaron dos fenilpropanoides glucosídicos llamados Acteósido y Neoacteósido de *Syringa vulgaris* (Oleaceae)²¹ en 1968; no especifican claramente sus propiedades espectrométricas y en 1981 lo llaman Verbascósido, aislado de *Orobanche rapum-genista*.²²



El acteósido ha sido aislado de *Syringa vulgaris* (Oleaceae)²¹ *Conandron ramoides* (Gesneriaceae)²³ *Clerodendrum myricoides* (Gesneriaceae)²⁴ *Martynia louisiana* Mill. (Martyniaceae)²⁵ *Osmanthus fragrans* (Oleaceae)²³ y de *Orobanche rapum-genista* (Orobanchaceae).²² También reportan haber aislado el acteósido del género *Acanthaceae*.

En todos los casos en los cuales se aísla el acteosido, se observa que existen mezclas de compuestos con estructuras semejantes como las siguientes:

Isoacteosido²⁴Neoacteosido²¹Orobancosido²²Conandrosido²³



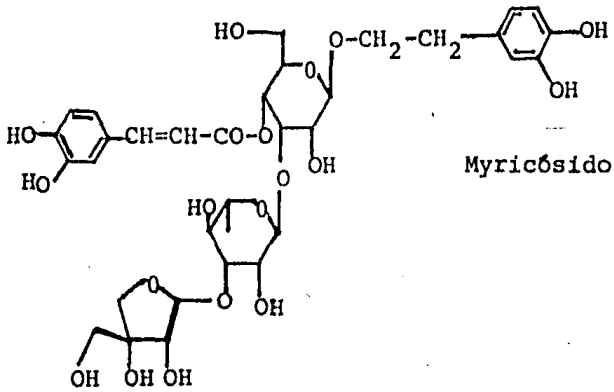
lo que indica que la posibilidad de presentarse en una planta mezclas de algunos de éstos compuestos, es muy alta.

El acteósido ha sido estudiado y se ha comprobado que presenta actividad farmacéutica:

- a).- Actúa como agonista de la acción antitemor de la Dopa²²
- b).- Es un agente antihipertensivo.
- c).- Presenta actividad analgésica.
- d).- Se cree que actúa como parte de un mecanismo de defensa químico, usado por las plantas contra los ataques patógenos.⁶
- e).- También parece ser capaz de inactivar partículas de virus, quizá por acoplamiento oxidativo con las proteínas virales.²⁶

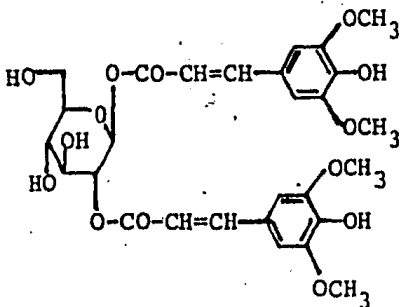
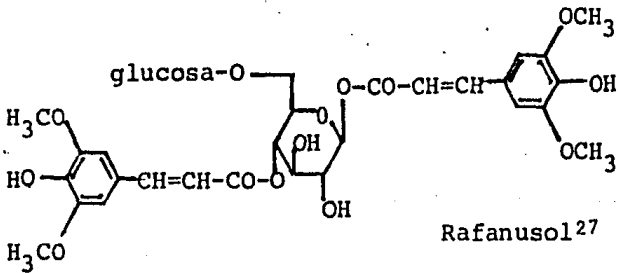
La biosíntesis del acteósido y del tirosol se efectuó - mediante estudios de trazas radioactivas y se encontró que el principal precursor del acteósido es la fenilalanina, mientras que para el tirosol lo son la tirosina y la tiramina.⁶

Otros glucósidos de fenilpropanoides con acción biológica comprobada son;

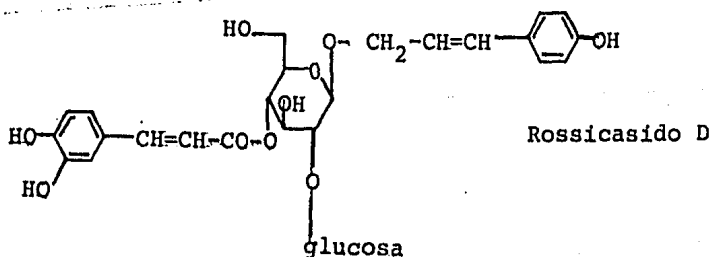
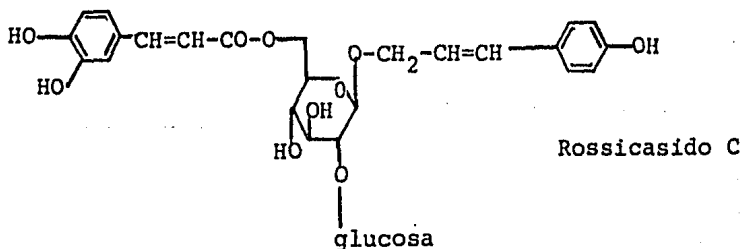
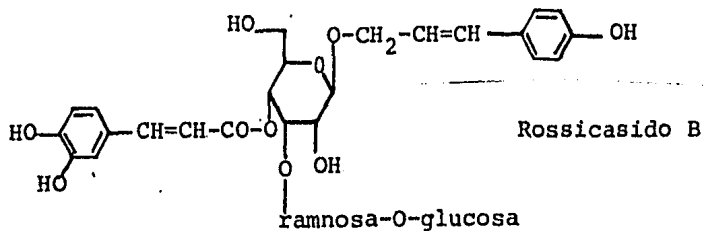


El myricósido, aislado de *Cloradendrum myricoides* (Verbenaceae), es el primer fenilpropanoide glucosídico al cuál se le ha comprobado su acción repelente a insectos.²⁴

Otro grupo de fenilpropanoides son aquellos a los que se les ha comprobado su acción inhibitoria del crecimiento de ciertas plantas, como lo son el Rafanusol y el éster del ácido sinápico (1,2-disinapoil-glucosa).

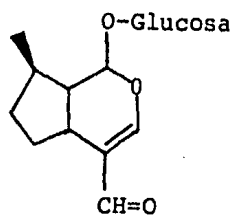


Se han aislado otra serie de glucósidos en los cuales, no se ha descrito alguna actividad biológica, aunque probablemente sí la tengan, como los Rossicasidos B, C y D aislados de *Bosh-niakia rossica* (Orobanchaceae).³⁰



P A R T E T E O R I C A *

El estudio fitoquímico de las plantas pertenecientes al género *Penstemon* de la familia de las Escrofulariaceas, se inició con la planta *Penstemon atropurpureces* que se recolectó en el cerro del Ajusco. Del extracto metanólico de las partes aéreas de la planta, se aisló un compuesto de tipo iridoidal - glucosídico, el cuál se identificó como el Boschnalósido;²⁸

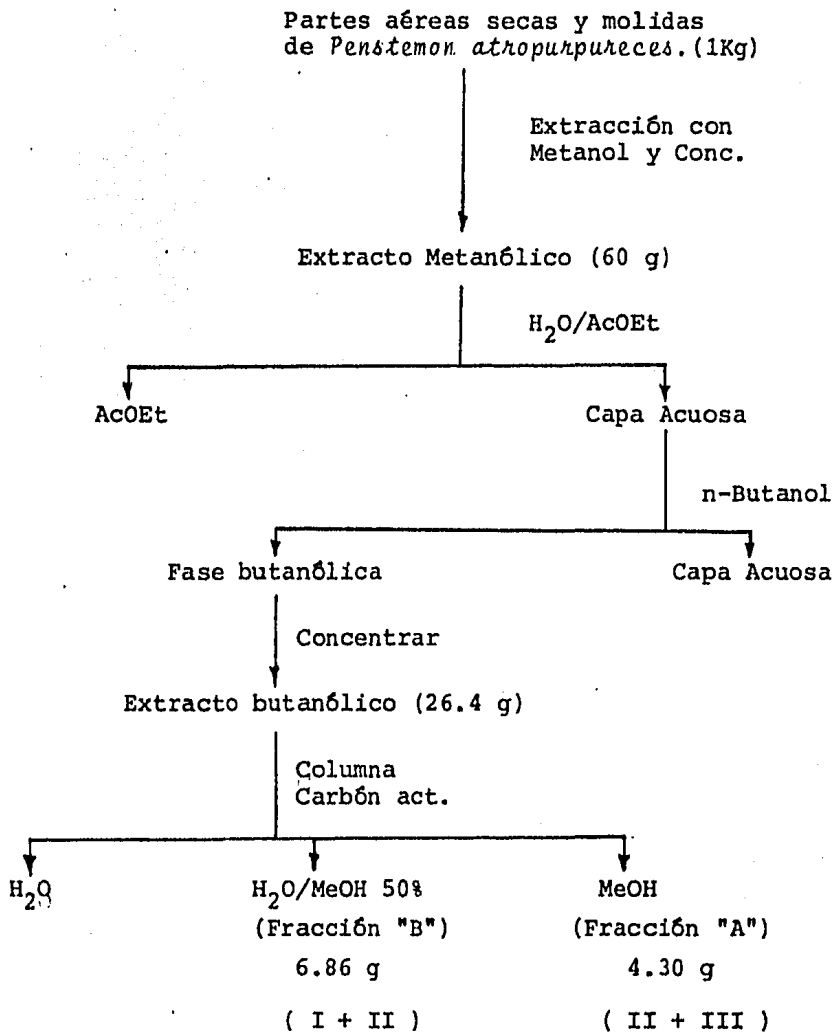


Boschnalósido

(I)

También se observó la presencia de otro componente de éste tipo iridoidal, cuya identificación y determinación estructural es parte de éste trabajo. Durante el proceso de separación de éstos productos, se observó la existencia de otros componentes de mayor polaridad. Se buscó la manera de aislarlos y se encontró que la ruta de separación más efectiva es la descrita en el esquema I.

Proceso de separación de los componentes polares de *Penstemon atropurpureces*.



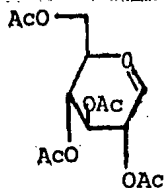
ESQUEMA I

Del esquema anterior, la Fracción "B" está formada principalmente por dos compuestos iridoidales. Como ya se mencionó, el producto más abundante de ésta fracción es el Boschnalósido (I), el cuál se separó por cromatografía en columna flash del otro componente. Los datos de I.R., R.M.P., R.f. y punto de fusión, son idénticos a los reportados para el boschnalósido.

Identificación de II: El producto II se separó del boschnalósido por cromatografías sucesivas en sílica gel (11 mg) y se determinaron sus espectros de I.R. y de R.M.P. Es un polvo amorfo de R.f. 0.66 (MeOH-CH₂Cl₂ 3:7); en I.R. presenta una banda ancha a 3357 cm⁻¹ que indica la presencia de grupos hidroxilos, a 2875 una pequeña banda debida a la vibración de grupo aldehído y a 1663 y 1625 cm⁻¹ se observan 2 bandas que indican un sistema aldehído α,β insaturado y doble ligadura de enol-éter. En R.M.P. presentó una señal doble a 0.88 p.p.m. con un J=7 Hz, el cuál integra para 3 hidrógenos de un metilo secundario; a 4.78 p.p.m. existe una señal doble de J=7 Hz que se debe a un protón anomérico; a 5.86 p.p.m. existe un singulete que se debe a la presencia de un protón hemiacetálico; a 7.48 p.p.m. un singulete que corresponde a un protón vinílico de un sistema enol-éter y por último un singulete a 9.13 p.p.m. de un aldehído tipo α,β insaturado.

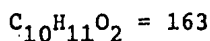
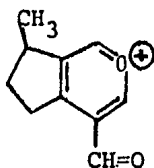
La acetilación de II con anhídrido acético en piridina, produjo el tetra-acetato II-1, el cuál es un producto más estable que el original. Es un sólido cristalino incoloro, con un punto de fusión de 184-186°C, el cual en I.R. presenta una banda a 3558 cm^{-1} que corresponde a la presencia de grupo hidroxilo; a 2858 cm^{-1} se observó la existencia de grupo aldehído, a 1760 y 1750 se observa el grupo éster y a 1639 y 1530 se observa el grupo aldehído α,β insaturado y doble ligadura de enol-éter. El espectro de R.M.P. presenta la misma señal doble de $J=7\text{ Hz}$ a 0.93 p.p.m., que indica un grupo metilo secundario; a 1.95, 2.0, 2.03 y 2.1 se observan 4 singuletes de 4 grupos acetatos; a 3.06 p.p.m. hay un singulete ancho que intercambia con D_2O y se debe a un grupo hidroxilo; a 5.53 una señal doble de un protón anomérico; a 7.1 p.p.m. un singulete que indica la presencia de un protón vinílico de un sistema enol-éter, y a 9.35 p.p.m. una señal simple de un protón aldehídico α,β insaturado.

El espectro de masas de II-1, proporcionó datos más cercanos para establecer la estructura del compuesto; presenta como pico base el fragmento de m/z 331 que corresponde a la fracción de una glucosa acetilada:



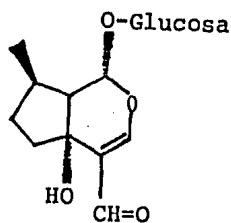
$$\text{C}_{14}\text{O}_{10}\text{H}_{18} = 331$$

La fracción que corresponde a m/z 163, se explica con un fragmento del tipo:



En la literatura se encontró que la fragmentación del espectro de masas de II-1 es semejante al que corresponde el Plantarenalósido acetilado, que fué aislado de *Tecoma stans* (Bignoniaceae)³⁴; *Plantago arenia* (Escrofulariaceae)³⁴ y de *Leucocarpus perfoliatus* (Escrofulariaceae)³⁵

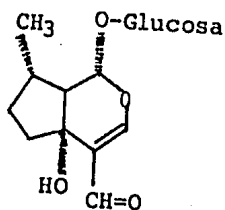
De acuerdo a lo anterior se establece que el compuesto II es, el Plantarenalósido, ya que están de acuerdo el punto de fusión del tetra-acetato, y los datos espectroscópicos de R.M. P. , I.R. y de E.M.



Plantarenalósido

(II)

También ha sido aislado un estereoisómero del plantarenalósido de la planta *Tecoma stans* (Bignoniaceae) por A. Bianco conocido como el Estantiósido, que presenta el siguiente arreglo estructural:³⁷



Estantiósido

La diferencia que se observa espectroscópicamente, es en las señales de los acetatos de éstos productos, y es la siguiente: en el acetato del estantiósido el grupo metilo de C₁₀ aparece a 1.13 p.p.m., mientras que el mismo metilo en el plantarenalósido está a 0.93 p.p.m., y el protón anomérico de C₁ del estantiósido aparece a 5.48 p.p.m., y el mismo protón en el plantarenalósido los hace a 5.53 p.p.m., lo que está de acuerdo con el producto II, por lo que se confirma que se tiene el Plantarenalósido.

Identificación del compuesto III: De la fracción "A" - (esquema I), se logró aislar el producto III mediante cromatografías sucesivas en columna flash de sílica gel, el cual solidificó en CH₂Cl₂ teniendo un punto de descomposición de 132-134°C y un R.f. de 0.62 (CH₂Cl₂-MeOH 7:3).

En el espectro de I.R. muestra una banda ancha a 3400 cm^{-1} de grupos hidroxilos, a 1700 la presencia del grupo éster, a 1630 doble ligadura, a 1161 se observa la vibración C-O-C de grupo éter, y a 1609 y 1520 cm^{-1} la presencia de grupos aromáticos. En R.M.P. (D_2O) se observan 2 dobletes de $J=16\text{ Hz}$ en 6.11 y 7.41 p.p.m. que corresponden a los protones de una doble ligadura conjugada (Ar-CH=CH), la cuál indica la presencia de un éster cinnámico; en la región de las bases oxigenadas ($3-5\text{ p.p.m.}$) se observan señales múltiples características de carbohidratos; a 5.21 un singulete de un protón anomérico y una señal doble de $J=6\text{ Hz}$ a 1.1 p.p.m. , que integra para 3 protones y que indica la existencia de una ramnosa.

La acetilación de III produce el nona-acetato III-1, el cuál es un polvo amorfo con un punto de descomposición de $73-75^\circ\text{C}$; una $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ a 283 nm ($\log \epsilon = 4.39$) en el espectro de U.V., y con una rotación específica de $[\alpha] = -49$. El espectro de I.R. muestra la ausencia de grupos hidroxilos; a 1755 cm^{-1} se observa la banda característica de los grupos carbonilos de éster, a 1640 se ve la banda de doble ligadura y a 1509 la presencia de grupos aromáticos. El espectro de R.M.P. presenta una señal doble a 1.03 p.p.m. de $J=6\text{ Hz}$ que corresponde al grupo metilo de una ramnosa; se observan 5 singuletes a $1.86, 1.93, 2.01, 2.08$ y 2.10 que corresponden a 5 acetatos; a $2.25, 2.26, 2.28$ y $2.30, 4$ singuletes correspondientes a 4 acetatos aromáticos.

Una señal triple a 2.85 se atribuye a un metileno bencílico (Ar-CH_2-), a 6.31 y 7.61 existen 2 dobletes de $J=6$ Hz y se asignan a los protones de una doble ligadura conjugada -- (Ar-CH=CH-), a 5.05 una señal doble de $J=1$ Hz de un protón anomérico y entre 7.01 y 7.31 p.p.m. un multiplete para 6 protones aromáticos.

Basándose en los datos anteriores, se estableció que el producto III, aislado de la Fracción "A", es un fenilpropanoide de glucosídico, formado por una glucopiranososa y una ramnopiranososa, así como de un éster cinnámico y de un éter fenilpropiónico. La búsqueda en la literatura de compuestos con éstas características, condujo a confirmar que el compuesto III es el Acteósido (3,4-dihidroxi- β -fenil etil-O- α -L-ramnopiranosil-(1 \rightarrow 3)- β -D-(4-O-cafeoil)-glucopiranosido, aislado primeramente por Birkofer de *Syringa vulgaris* L. (Oleaceae)?¹

Para establecer la estructura de III, se hicieron las siguientes observaciones: Se comparó los espectros de R.M.N. - de ^1H y de ^{13}C del producto III con los datos reportados por C. Andary?²² (Tabla 1 y Tabla 2).

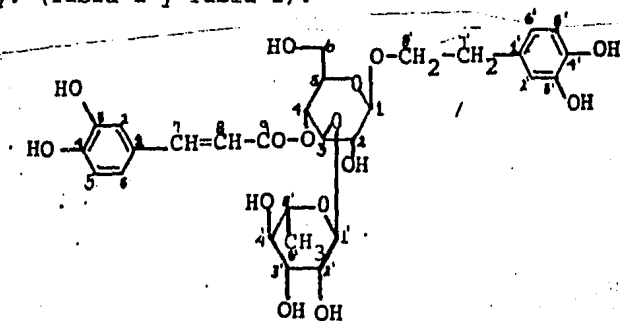


TABLA # 1

(Comparación del espectro de R.M.N. ^{13}C
de III con el reportado por Andary).

#C	Derivado Cafeico		#C	Feniletíl alcohol	
	Reportado*	Encontrado°		Reportado*	Encontrado°
1	124.40	127.48	1'	131.56	127.55
2	115.79	116.02	2'	117.54	117.12
3	146.35	148.09	3'	145.58	145.33
4	149.33	148.35	4'	144.10	145.06
5	114.70	115.62	5'	116.84	116.13
6	123.36	123.60	6'	121.66	120.54
7	148.06	148.25	7'	35.99	35.01
8	117.03	117.01	8'	72.07	72.74
9	169.50	168.76			

#C	Glucosa		#C	Ramnosa	
	Reportado*	Encontrado°		Reportado*	Encontrado°
1	103.44	102.33	1'	102.82	102.22
2	75.29	74.89	2'	71.84	71.32
3	82.01	81.47	3'	71.68	71.23
4	70.36	70.88	4'	73.27	72.80
5	75.60	74.95	5'	70.36	70.08
6	62.01	61.22	6'	18.60	18.03

* $\text{D}_2\text{O} + (\text{CD}_2)_2\text{CO}$

° Dioxano

TABLA # 2

(Espectros de R.M.P. comparados de III con los datos reportados por Andary).

	H	Reportado	Encontrado	
		(DMSO-d ₆ + CF ₃ COOH)*	D ₂ O°	DMSO-d ₆ °
Derivado Cafeico	2	7.0	7.16	7.10
	7	7.43 (d,16)	7.65 (d,16)	7.41 (d,16)
	8	6.18 (d,16)	6.33 (d,16)	6.11 (d,16)
Feniletíl alcohol	7'	2.72 (m,8)	2.83 (m)	2.68 (m,8)
Glucosa	1	4.33 (d,7.5)	4.45 (d,7.5)	----
Ramnosa	1'	5.03 (d,1)	5.21 (d,1)	5.01 (d,1)
	6'	1.01 (d,6)	1.10 (d,6)	0.96 (d,6)

(señal, J=Hz)

* 250 MHz

° 80 MHz

En el espectro de R.M.P., sólo se distinguen algunas señales características, ya que la acción de los disolventes, así como la resolución del aparato utilizado no permiten hacer una comparación más precisa. El espectro de R.M.N. ¹³C presentó valores semejantes, ya que la influencia del disolvente interfiere en los resultados en forma apreciable²² A pesar de todo, éstos datos confirman la estructura propuesta para el compuesto III de la Fracción "A".

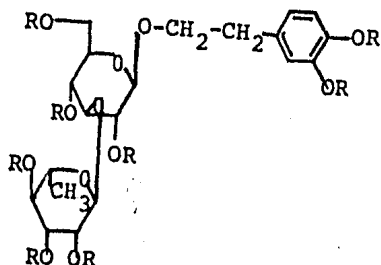
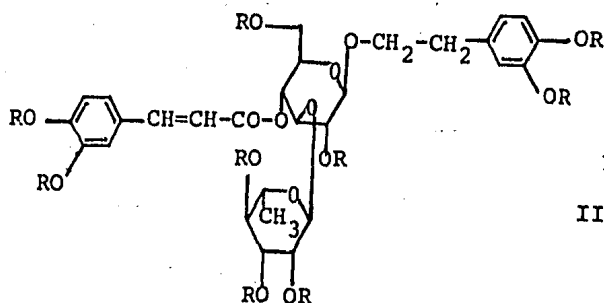
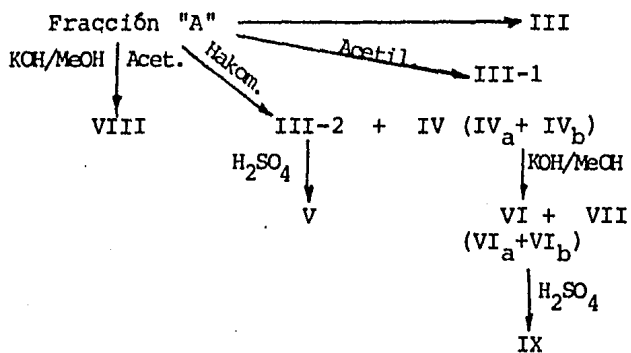
Los datos que confirman la presencia del Acteosido son - los que proporciona el acetato III-1, ya que son idénticos a los reportados por Hiroshi Sasaki, en los espectros de I.R., R.M.P. y U.V.²⁵ El análisis elemental del producto III-1 se calculó para $C_{47}H_{54}O_{24}$, de donde C=56.43%, H=5.43%, y se obtuvo C=57.05%, H=5.70%. El espectro de R.M.N.¹³C, asigna los carbonos según la Tabla #3.

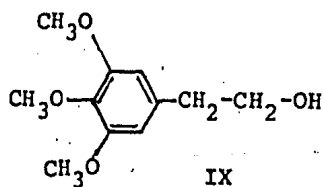
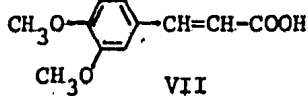
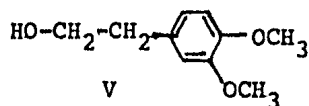
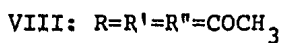
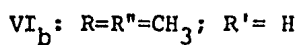
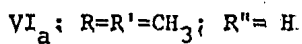
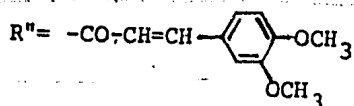
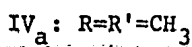
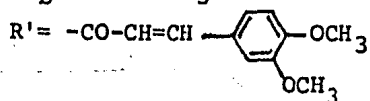
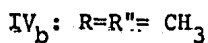
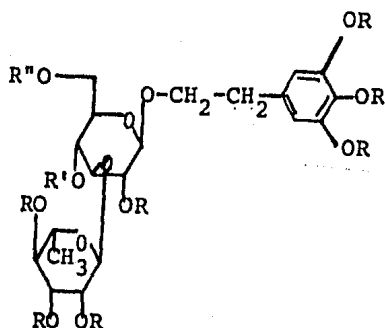
TABLA # 3

(Asignación de Carbonos para el compuesto III en RMN¹³C)*

#C	Derivado Cafeico	#C	Feniletíl alcohol	#C	Glucosa	#C	Ramosa
1	132.91	1'	137.61	1	100.83	1'	99.06
2	124.12	2'	123.90	2	70.28	2'	72.45
3	142.80	3'	142.05	3	80.21	3'	69.69
4	144.06	4'	141.80	4	68.83	4'	69.99
5	123.20	5'	122.91	5	72.26	5'	67.45
6	126.36	6'	127.19	6	62.53	6'	17.54
7	144.43	7'	35.52				
8	118.30	8'	70.90				
9	164.97						

* $CDCl_3$



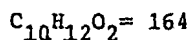
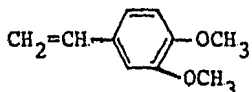


ESQUEMA II

Cuando se sometió la fracción "A" (Esquema I) a una reacción de permetilación siguiendo el método de Hakomori, se obtuvo, después del proceso de separación, dos productos con características similares. (III-2 y IV).

El producto III-2 fué purificado por Cromatografía Líquido-Líquido y se obtuvo un aceite con un ión molecular de m/z - 574, que corresponde a la fracción del acetósido permetilado al perder el derivado cafeico (Esquema II). En el I.R. no se observa la presencia de grupos hidróxilos ni de doble ligadura trans, a 1590 y 1516 se observan las señales características de anillo aromático. En R.M.P. se presenta el doblete característico de la ramnosa a 1.3 p.p.m. ($J=6$ Hz); a 3.4 (3H), 3.45 (3H), 3.49 (6H), 3.51 (3H) y 3.55 (3H) existen 5 singuletes de 6 metoxilos de azúcares y a 3.85 y 3.86 p.p.m., 2 singuletes de 2 metoxilos aromáticos. A 4.25 p.p.m. un doblete de $J=7.5$ Hz de un protón anomérico que se atribuye al C_1 de la glucosa; en 5.3 una señal simple ancha del protón del C_1 de la ramnosa y a 6.75 un multiplete de 3 hidrógenos aromáticos. Estos datos son idénticos a los reportados por Hiroshi Sasaki²⁵

El espectro de masas tiene como pico base el fragmento de m/z 164 que corresponde a:



El producto III-2 se hidrolizó en medio ácido con H_2SO_4 -2N y se obtuvo el producto V, que en I.R. presenta una banda ancha a 3425 cm^{-1} de grupo hidroxilo, y a 1590 y 1515 cm^{-1} , - las bandas correspondientes a grupos aromáticos. En R.M.P. - presenta un singulete ancho a 1.55 que intercambia con D_2O - del grupo hidroxilo, a 2.8 se observa un triplete de $J=7\text{ Hz}$ de 2 protones bencílicos, a 3.8 p.p.m. otro triplete de $J=7\text{ Hz}$ de dos hidrógenos de metileno ($\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); a 3.85 y 3.87 p.p.m. dos singuletes de 2 metoxilos aromáticos y entre 6.74 y 6.77 un multiplete de 3 hidrógenos aromáticos. El espectro de masas proporciona como ión molecular la fracción de m/z de 182 y el pico base de m/z 151. De acuerdo a los datos anteriores, el producto V se identificó como el 3,4-dimetoxi-fenil-etanol, en donde la fracción de m/z 151 corresponde a la pérdida de un grupo metoxilo.

El otro producto permetilado (IV), presenta en I.R. una - banda de grupo éster a 1711 cm^{-1} , a 1632 doble ligadura, a 1606 y 1512 cm^{-1} señales de aromáticos y no se observan señales de hidroxilos. El espectro de R.M.P. puso en evidencia que el aceite aislado es una mezcla de 2 componentes similares, ya que presenta 2 señales correspondientes al metilo de la ramnosa, a 1.29 y a 1.10 p.p.m. (2d, $J=6\text{ Hz}$), en una proporción de 2 a 1.

Se observa también las señales simples de metoxilos de azúcares entre 3.29 y 3.6 p.p.m., y a 3.86 y 3.9 p.p.m. se observan señales simples de metoxilos aromáticos. Las señales correspondientes a los protones de la doble ligadura del derivado caféico, aparecen a 6.26 y 7.63 p.p.m. ($2d$, $J=16$ Hz) y en menor intensidad se observa otro par de señales a 6.31 y 7.65 p.p.m. Entre 6.86 y 7.25 p.p.m. se observa una señal múltiple de protones aromáticos.

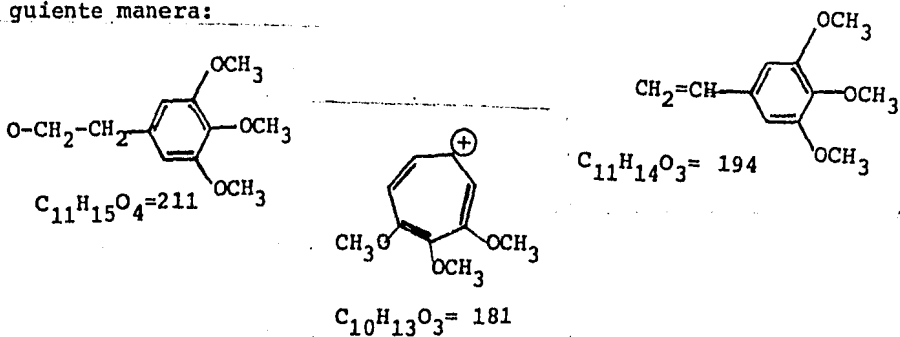
El espectro de masas de éste aceite (IV), tiene como ión molecular m/z 780, que no corresponde al acetósido permetilado, ya que el ión molecular esperado es de 750. Esto indica que en la Fracción "A" existe una mezcla del acetósido y de un producto similar, el cuál presenta un grupo metoxilo más.

La mezcla que se observa en el espectro de R.M.P. se debe a que la reacción de permetilación de compuestos con éstas características, produce una transposición del grupo éster caféico de la posición C_4 de la glucosa, al C_6 de la misma glucosa, como se ha descrito en la literatura. ($IV_a + IV_b$).²¹⁼²³⁻²⁵

Cuando se hizo la hidrólisis alcalina del producto IV, con KOH en Metanol, se obtuvo por cromatografía en columna de sílica gel, un aceite (VI) con un R.f. de 0.46 (AcOEt 100%), el cuál mostró en F.R. banda de hidroxilo a 3450 cm^{-1} , no hay doble ligadura trans, se observan a 1600 y 1530 las bandas de anillos aromáticos y a 1016 cm^{-1} banda de puente étereo.

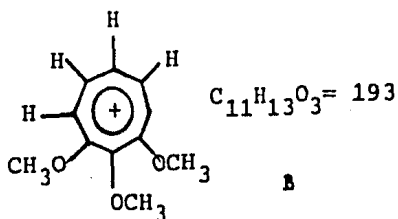
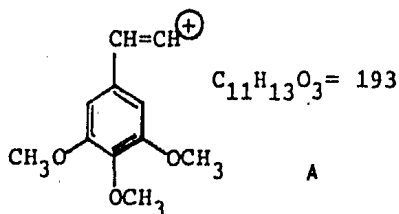
El espectro de R.M.P. presenta la señal doble de la ramnosa a 1.13 p.p.m. (d , $J=6$ Hz); las señales simples a 3.4(3H), 3.5 (3H), 3.55 (6H), y 3.57 (3H) debidos a metoxilos de azúcares y a 3.87 y 3.88 p.p.m., 2 singuletes de metoxilos aromáticos. Las señales doble centradas a 4.3 y 4.4 p.p.m. ($J=7.5$ Hz) se pueden interpretar como las señales debidas al protón del $-C_1$ de la glucosa, y las señales simples anchas centradas a 5.3 y 5.03 p.p.m. se atribuyen al protón del C_1 de la ramnosa. Como se mencionó anteriormente, la duplicidad de las señales se debe a la existencia de 2 productos semejantes, en donde las señales que aparecen a mayor campo, se deben al producto que tiene vecino un grupo hidróxilo (VI_b) al C_1 de la ramnosa. A. 6.85 p.p.m. una señal simple de protones aromáticos y a 1.97 p.p.m., una señal simple que desaparece con D_2O del grupo hidroxilo.

El espectro de masas de VI mostró como ión molecular el fragmento de m/z 590. Del análisis de éste espectro, se encuentran los iones de m/z de 211, 194 y 181, los cuales se derivan del fragmento aromático de la molécula y se explican de la siguiente manera:

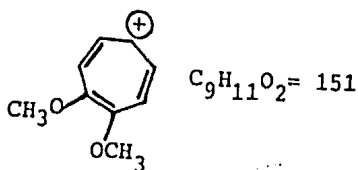


De la hidrólisis básica de IV, además del producto VI, se libera otro producto, VII, que en I.R. presenta una banda ancha a 3540 cm^{-1} de grupo hidroxilo, a 1690 grupo éster, a 1640 doble ligadura, a 1600 y 1517 presencia de anillo aromático, y a 1260 grupo carboxilo. El espectro de R.M.P. presenta a 3.75 p.p.m. un singulete de 2 metoxilos aromáticos, a 6.2 y 7.51 p.p.m. 2 dobletes de $J=16$ Hz de los protones de una doble ligadura conjugada ($\text{Ar}-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), y entre 6.85 y 7.05 una señal múltiple de 3 protones aromáticos. Este producto se identificó como el ácido 3,4-dimetoxi-cinnámico.

Para confirmar la existencia del compuesto con un grupo metoxilo más, se hidrolizó en medio ácido (H_2SO_4 2N) el producto VI, de donde se separó, después de cromatografía en columna, un producto IX, que presenta en I.R. una pequeña banda a 3500 cm^{-1} de hidroxilo, a 1606 y 1513 cm^{-1} bandas correspondientes a aromáticos. El espectro de masas proporcionó el ión molecular de m/z 193, mientras que el ión esperado es de 212, lo que indica que el ión m/z 193 es M^+-19 (que se origina por la pérdida de una molécula de agua+1). Este fragmento puede explicarse de la siguiente forma:



Un fragmento semejante al fragmento B se encuentra descrito en la literatura.³⁶ También se tiene la fracción de m/z 151 que debe corresponder a:



El producto IX se identificó como el 3,4,5-trimetoxi-fenil-etanol. Con éstos datos se confirma la existencia de un grupo metoxilo más en el anillo aromático, lo que indica que se trata de un compuesto nuevo, ya que los compuestos reportados con éstas características no presentan una estructura similar a la que se propone. (Ver esquema No. II).

Por otra parte, cuando se hizo la reacción de hidrólisis en medio básico de la Fracción "A" y posteriormente una reacción de acetilación, se obtuvo el producto VIII, que en I.R. - presenta una banda a 1750 cm^{-1} de grupo éster, y a 1506 y 1430 cm^{-1} presencia de grupos aromáticos. En R.M.P. se observa el doblete de ramnosa a 1.1 con un $J=6\text{ Hz}$, cinco singuletes entre 1.95 y 2.11 p.p.m. de acetatos de azúcares y 2 singuletes a 2.25 y 2.26 de acetatos aromáticos; a 2.85 p.p.m. una señal triple -

de $J=7$ Hz de 2 protones bencílicos, y a 7.05 p.p.m. se observa un multiplete de los protones aromáticos.

El espectro de masas no corresponde al producto hidrolizado y acetilado del acteósido, ya que el ión molecular esperado es de m/z 798, mientras que en el espectro se observa como ión molecular la fracción de m/z 842 que corresponde al producto IV hidrolizado en medio básico y posteriormente acetilado, donde m/z 842 es M^+-15 , ó sea la pérdida de un metilo.

La substitución de los grupos cafeico y feniletíl alcohol, se atribuyen en el caso de la molécula IV, en las mismas posiciones que III, en base a los datos espectroscópicos y a la relación biogenética que debe existir entre ambos, ya que son moléculas muy similares, y su comportamiento químico es también muy semejante.

Se tuvo dificultad en aislar los azúcares, primeramente por la pequeña cantidad de muestra hidrolizada y en segunda, por su solubilidad en agua, y las condiciones que requieren para poder ser identificados, por lo que se sigue trabajando para poder encontrar las mejores condiciones de aislamiento y purificación de éstos carbohidratos.

El control de la pureza de los productos se hizo por medio de cromatografía en capa fina, utilizando placas de sílica gel 60 Merck F-254, empleando como revelador una solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N.

Las cromatografías preparativas en capa fina se efectuaron en placas PSC - Fertigplatten Kiesel F-254.

Los espectros de R.M.P. y R.M.N. ^{13}C fueron hechos por el M.en C. Ricardo J. Cárdenas en un aparato Varian FT-80A, utilizando CDCl_3 , D_2O y dioxano como disolventes, y tetrametilsilano como referencia interna.

La rotación óptica fué hecha en un tubo de 1 dm en la línea D del sodio en cloroformo. Los espectros de I.R. se efectuaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 283B por el químico -- René Villena Iribe.

Los espectros de masas los realizaron el Q. Humberto Bórzquez Leyva y el I.Q. Luis Velazco Ibarra en un espectrómetro Hewlett-Packard 5985B.

Las separaciones por cromatografía líquido-líquido las realizó la Q. Carmen Márquez en un cromatografo Varian, modelo 8500 en una columna Si-10 de 25 cm x 2.2 mm.

Los disolventes utilizados se abreviaron de la siguiente manera: Hex, hexano; CH_2Cl_2 , cloruro de metileno; AcOEt, acetato de etilo; MeOH, metanol.

P A R T E E X P E R I M E N T A L *

Se recolectó en el mes de Julio de 1983 un lote de *Pennisetum atropurpureces* (Escarfulariaceae) sobre el Km 14 de la carretera panorámica del Cerro de Ajusco, la cuál, una vez seca (1 Kg), se molió y se dejó en extracción a temperatura ambiente en metanol, durante tres días. Después de ese tiempo se filtró y se concentró, por destilación simple del metanol. El extracto metanólico (60 g) se suspendió en agua destilada y se hicieron extracciones con AcOEt, con el fin de eliminar los productos poco polares.

A la fase acuosa se le hicieron extracciones con n-Butanol; la fase acuosa se desechó y la fase butanólica se destiló a presión reducida.

El extracto butanólico (26.4 g) se suspendió en agua destilada y se hizo pasar por una columna de carbón activado, la cuál se eluyó con agua, agua/MeOH 50% y MeOH. Las fracciones acuosas se desecharon, mientras que las de agua/MeOH 50% se concentraron y se obtuvo una mezcla de los productos I y II (Fracción "B") principalmente (6.86 g).

En las fracciones metanólicas se obtiene una mezcla de II, III y otros productos (Fracción "A") que pesó 4.30 g.

El R.f. de los productos I, II y III en TLC, en un sistema de eluyentes CH_2Cl_2 -MeOH 7:3 son 0.80, 0.66 y 0.62 respectivamente.

Aislamiento de I y II: Se tomó 1 g de la Fracción "B" y se fraccionó en una columna flash de gel de sílice (malla 300-400) eluyendo con una mezcla de AcOEt-MeOH variando gradualmente la polaridad. En las fracciones iniciales eluidas con una mezcla de AcOEt-MeOH 9:1, se obtuvo 200 mg del producto I el cual - cristalizó de acetona. Este producto fué previamente aislado por el Q.F.B. Alfonso Lira Rocha de ésta misma planta²⁸, y fué comparado e identificado por el punto de fusión, R.f., I.R. y R.M.P.

En las fracciones siguientes se obtuvo una mezcla de los productos I y II (600 mg), los cuales se unieron y se recromatografiaron en columna flash de gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de CH_2Cl_2 -MeOH 8:2. Se logró separar 120 mg más del producto I y sólo se obtuvieron 11 mg del producto - II. El resto era todavía una mezcla de ambos.

El producto II es un sólido amorfo con un R.f. de 0.66 en un sistema de eluyentes CH_2Cl_2 -MeOH 7:3. En I.R. ν max: (película): 3357 (hidroxilos), 2875 (aldehído), 1663 y 1625 cm^{-1} - (doble ligadura enol-eter). R.M.P. (D_2O) δ : 0.88 (3H, d, J=7 Hz, metilo secundario); 1.75-2.28 (5H, m); 2.5 (1H, m); 4.78

(1H, d, J=7 Hz); 5.86 (1H, s, hemiacetálico); 7.48 (1H, s, vinílico); y 9.13 p.p.m. (1H, s, aldehído).

Acetilación del compuesto II: (II-1) Se tomaron 500 mg - de la Fracción "B" y se disolvieron en 5 ml de piridina y se hicieron reaccionar con 5 ml de anhídrido acético, dejándose reaccionar a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla de reacción se vertió sobre agua y se hicieron extracciones con AcOEt. Las fracciones orgánicas se lavaron con ácido clorhídrico al 10% hasta eliminar el exceso de piridina, y posteriormente se lavó con agua hasta pH neutro. Se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró a presión reducida. El producto acetilado se cromatografió en columna flash de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de Hex-AcOEt de polaridad creciente. Se aisló el producto II-1 de las fracciones eluidas en Hex-AcOEt 7:3, (59 mg), que cristalizó de MeOH con un R.f. de 0.36 en Hex-AcOEt 1:1 como eluyentes; punto de fusión de 184-186°C; I.R. (Nujol) ν max: 3558 (hidroxilo), 2858 (aldehído), 1760,-1750 (éster), 1689 y 1630 cm^{-1} (doble ligadura enol-eter). El espectro de masas presenta los iones m/z 469 (0.9%), 331 (100%), y 163 (28.2%). R.M.P. (CDCl_3) δ : 0.93 (3H, d, J=7 Hz, metilo secundario); 1.95 (3H, s); 2.0 (3H, s); 2.03 (3H, s); 2.1 (3H, s) (4x OAc); 2.48 (1H, m); 3.06 (1H, s ancho, intercambia con D_2O); 5.53 (1H, d, J=3 Hz, anomérico); 7.1 (1H, s, vinílico) y 9.35

p.p.m. (1H, s, aldehído).

Aislamiento de III: 1 g de la Fracción "A" se cromatografió en columna flash de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de AcOEt-MeOH de polaridad creciente, sin que se lograran separar los componentes satisfactoriamente. Se unieron las fracciones semejantes y se cromatografiaron por segunda vez en columna flash de gel de sílice usando ahora un sistema de eluyentes CH_2Cl_2 -MeOH variando gradualmente la polaridad. Se aisló el producto III (120 mg), un polvo amorfo que solidificó de CH_2Cl_2 con un R.f. de 0.62 (CH_2Cl_2 -MeOH 7:3); punto de descomposición de 132-134°C; I.R. (Nujol) v max: 3400 (hidroxilos); 1700 (éster), 1630 (doble ligadura), 1160 (éter), 1608 y 1520 (aromáticos). R.M.P. (D_2O) δ : 1.1 (3H, d, $J=6$ Hz); 2.83 (2H, m, Ar-CH₂-); 6.33 y 7.65 (2H, 2 d, $J=16$ Hz, Ar-CH=CH-); 6.95 - (6H, m, aromáticos); y señales correspondientes a metilenos de azúcares. R.M.N. ^{13}C (Tabla I).

Acetilación del compuesto III; (III-1) De la Fracción "A" se trató de separar el producto III por lo que se disolvió 1 g de muestra en 5 ml de piridina y 5 ml de anhídrido acético; se calentó en baño de vapor y se dejó reaccionar por 24 horas. Se trabajó de la manera usual y la mezcla acetilada se cromatografió en columna de gel de sílice, eluyéndose con una mezcla de disolventes de Hex-AcOEt, variando gradualmente la polaridad. En

las fracciones de la mezcla Hex-AcOEt 6:4, se obtiene el producto III-1 (660 mg), con un R.f. de 0.15 (Hex-AcOEt 1:1), pero los espectros de I.R. y R.M.N. mostraron que aún era una mezcla, por lo que se separaron 160 mg de éste producto por Cromatografía líquido-líquido, de donde se obtienen 99 mg de un polvo amorfo incoloro con un punto de descomposición de 73-75°C; Análisis elemental calculado para $C_{47}H_{54}O_{24}$: C, 56.43 ; H, 5.43. Encontrado: C, 57.05; H, 5.70. $[\alpha]_{589} = -49$ (CHCl₃); U.V. $\lambda_{max}^{MeOH} = 280$ nm (log $\epsilon = 4.31$); I.R. ν_{max} : 1755 (éster); 1640 (doble ligadura), 1509 (aromáticos), 1371 cm^{-1} ; R.M.P. δ : (CDCl₃): 1.03 (3H, d, J=6 Hz, metilo); 1.86 (3H, s); 1.93 (3H, s); 2.01 (3H, s); 2.08 (3H, s); 2.10 (3H, s) (5 OAc); 2.25 (3H, s); 2.26 (3H, s); 2.28 (3H, s); 2.30 (3H, s) (4 Ar-OAc); 2.85 (2H, t, J=7 Hz, Ar-CH₂-); 6.31 y 7.01 (2H, 2 d, J=16 Hz, Ar-CH=CH-); - 7.01 (3H, m, aromáticos); 7.31 (3H, m, aromáticos). R.M.N. ¹³C (Tabla II).

Permetilación de "A" por el método de Hakomori: (III-2 y

IV) 1 g de hidruro de sodio (NaH), se lavó varias veces con hexano, se le adicionó 10 ml de dimetil sulfóxido y se calentó la mezcla de reacción a 50-60°C con agitación constante y en una atmósfera de argón, durante 2 horas. Se adicionaron 6 ml del reactivo preparado anteriormente a una solución de 400 mg de la fracción "A" en 22 ml de dimetil sulfóxido; la mezcla se -

mantuvo en agitación durante 2 horas, a temperatura ambiente y en una atmósfera de argón. Transcurrido ese tiempo, se adicionó a la mezcla de reacción 6 ml de yoduro de metilo y se mantuvo la agitación por 2 horas más, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón.

La mezcla se vertió sobre hielo (200 g) y una vez que el hielo se fundió, se hicieron extracciones con AcOEt; los extractos se unieron y se lavaron con agua varias veces, se secaron con sulfato de sodio anhidro y se concentraron a presión reducida. Los productos permetilados se cromatografiaron en columna de gel de sílice y se obtuvieron 2 productos; el IV y el III-2, cuyos R.f. son 0.65 y 0.70 (AcOEt 100%) respectivamente. Del producto IV se obtuvieron 240 mg y es un aceite que presenta en I.R. (CHCl_3) ν max: 1711 (éster), 1632 (doble ligadura), 1600 y 1512 cm^{-1} (aromáticos). R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.29 (3H, d, J=6 Hz, metilo); 3.47 (6H, s); 3.50 (6H, s); 3.53 (6H, s); 3.86 (6H, s); 3.90 (6H, s) (10 x OCH_3); 4.31 (1H, d, J=8 Hz); 5.30 (1H, s ancho); 6.25 y 7.63 (2H, 2 d, J=16 Hz, Ar- $\text{CH}=\text{CH}$ -); 6.86-7.25 (6H, m, aromáticos). E.M.: M^+ m/z 780 (0.2%), 191 (24.7%), 181 (100%). Se observa que el producto IV es una mezcla de dos productos semejantes.

El producto III-2 se purificó por Cromatografía Líquido-Líquido y se obtuvieron 62 mg de un aceite que en I.R. presenta: I.R. (CHCl_3) ν max: No hay presencia de hidroxilos, 1593 y -

1516 (aromáticos), y a 1096 cm^{-1} (éter). R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.3 (3H , d, $J=6\text{ Hz}$, metilo); 3.40 (3H , s); 3.45 (3H , s); 3.49 (6H , s); 3.51 (3H , s); 3.55 (3H , s) (6x OCH_3); 3.85 (3H , s); 3.86 (3H , s); (2 x Ar- OCH_3); 4.25 (1H , d, $J=7.5\text{ Hz}$); 5.3 (1H , s ancho); 6.75 (3H , m, aromáticos). E.M.: M^+ m/z 574 (1.6%), 164 (100%), 101 (48.9%). C.L.L. Columna: Si-10, 25 cm x 2.2 mm; Eluyente: Hex- CHCl_3 7:3 (+ 4% MeOH); Flujo: 40 ml/hr.

Hidrólisis Básica de IV: (VI + VII) En 10 ml de MeOH, se disolvieron 49 mg del producto IV y se le agregó 49 mg de hidróxido de potasio finamente molido, y se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de ese tiempo se evaporó el disolvente y se cromatografió en columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de Hex-AcOEt de polaridad -- creciente. Se obtuvieron los productos VI (22 mg) y VII (9 mg), con un R.f. de 0.46 (AcOEt 100%) y 0.5 (Hex-AcOEt 1:1) respectivamente. El producto VI presenta: I.R. (CHCl_3) ν max: 3450 - (hidroxilo), 1600 y 1438 (aromáticos), y a 1016 cm^{-1} (éter). R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.31 (3H , d, $J=6\text{ Hz}$, metilo); 1.97 (1H , s ancho, intercambia con D_2O , hidroxilo); 3.40 (3H , s); 3.45 (3H , s); - 3.50 (6H , s); 3.55 (6H , s); 3.57 (3H , s); 3.87 (3H , s); 3.88 - (3H , s) (OCH_3); 4.30 (1H , d, $J=7.5\text{ Hz}$); 5.30 (1H , s ancho); - 6.85 (3H , m, aromáticos). E.M.: M^+ m/z 590 (0.6%), 88 (25.5%) y 181 (100%).

El producto VII es un aceite que presenta: I.R. (CHCl_3)
 ν max: 3540 (hidroxilo), 1690 (éster), 1640 (doble ligadura),
 1600 y 1517 (aromáticos), 1260 (carboxilo). R.M.P. (CDCl_3)
 δ : 3.75 (6H, s, Ar-OCH₃); 6.2 y 7.51 (2H, 2d, J=16 Hz, Ar-CH=
 CH-); 6.85-7.05 (3H, m, aromáticos).

Hidrólisis Ácida de III-2: (V) Se hidrolizaron 32 mg -
 del producto III-2 con 10 ml de ácido sulfúrico 2N y se dejó
 reaccionar en baño maría durante 3 horas. Después de ese tiem-
 po, se adicionaron 10 ml de agua destilada y se hicieron 3 ex-
 tracciones con CH_2Cl_2 (10 ml c/u). Se lavó la fase orgánica
 con agua hasta pH neutro, se secó con sulfato de sodio anhidro
 y se concentró a presión reducida. Se cromatografió la mezcla
 en placa delgada y se obtuvieron 9 mg de V, un aceite con un -
 R.f. de 0.38 (Hex-AcOEt 1:1); I.R. (CHCl_3) ν max: 3500 (hidro-
 xilo), 1590 y 1515 cm^{-1} (aromáticos). R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.55
 (1H, s, intercambia con D_2O); 2.80 (2H, t, J=7 Hz, Ar-CH₂-);
 3.85 (3H, s); 3.87 (3H, s) (2 x OCH₃); 3.80 (2H, t, J=7 Hz, -
 Ar-CH₂-CH₂-); 6.74-6.77 (3H, m, aromáticos). E.M.: M^+ m/z 182
 (32%); 151 (100%).

Hidrólisis Básica de "A": (VIII) Se disolvieron 300 mg
 de la fracción "A" en 10 ml de MeOH y se adicionaron 300 mg de
 hidróxido de potasio finamente molido, y se dejó reaccionar -

a temperatura ambiente durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se evaporó el disolvente con aire seco y se acetiló con anhídrido acético en piridina durante 2 horas, en baño de vapor. Se trató la muestra de acetilación de la manera acostumbrada y se cromatografió en columna de gel de sílice, eluyendo con una mezcla de Hex-AcOEt de polaridad creciente. Se separó un polvo amorfo, con punto de descomposición de 75-78°C, con un R.f. - de 0.34 (Hex-AcOEt 4:6), denominado como el producto VIII, y presenta: I.R. (CHCl_3) ν max: 1750 (éster), 1506 (aromáticos), 1430 y 1372 cm^{-1} . R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.1 (3H, d, $J=6$ Hz, metilo); 1.95 (3H, s); 2.01 (3H, s); 2.03 (3H, s); 2.08 (3H, s); - 2.11 (3H, s); 2.25 (3H, s); 2.26 (3H, s) (OCOCH_3); 2.85 (2H, t, $J=7$ Hz, Ar-CH_2 -); 7.05 p.p.m. (2H, m, aromáticos). E.M.: m/z 739 (1%), 561 (11%), 273 (100%).

Hidrólisis Ácida de VI: (IX) A 32 mg del producto VI, se le adicionaron 5 ml de ácido sulfúrico 2N, y se calentó en baño de vapor durante 2 horas. Después de ese tiempo se adicionaron 20 ml de agua y se hicieron extracciones con CH_2Cl_2 , se secó la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro y se concentró a presión reducida. Se purificó el producto IX por varias cromatografías sucesivas en placa fina, presentando un R.f. de 0.51 (Hex-AcOEt 1:1). En I.R. (CHCl_3) ν max: 3500 cm^{-1} (hidroxilo), 1606 y 1513 (aromáticos).

R.M.P. (CDCl_3) δ : 1.76 (1H, s ancho, OH); 3.08 (2H, t, -
J=7 Hz, Ar-CH₂-); 3.76 (3H, s); 3.83 (3H, s); 3.85 (3H, s) (OCH_3)
6.76 (2H, s, aromáticos). E.M. M^+ -19 m/z: 193 (100%), 151 -
(10%).

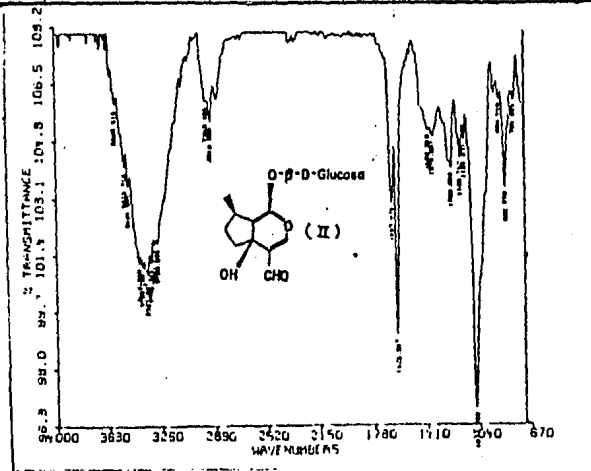
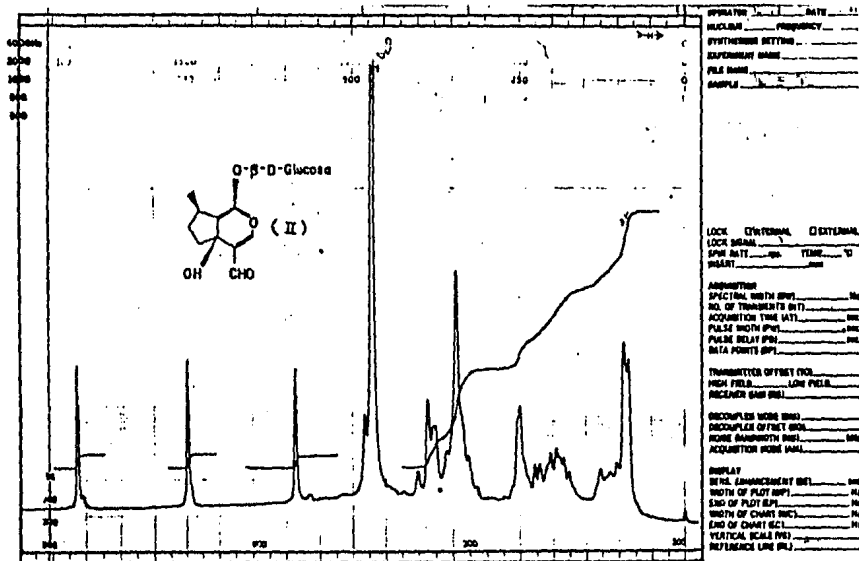
CONCLUSIONES *

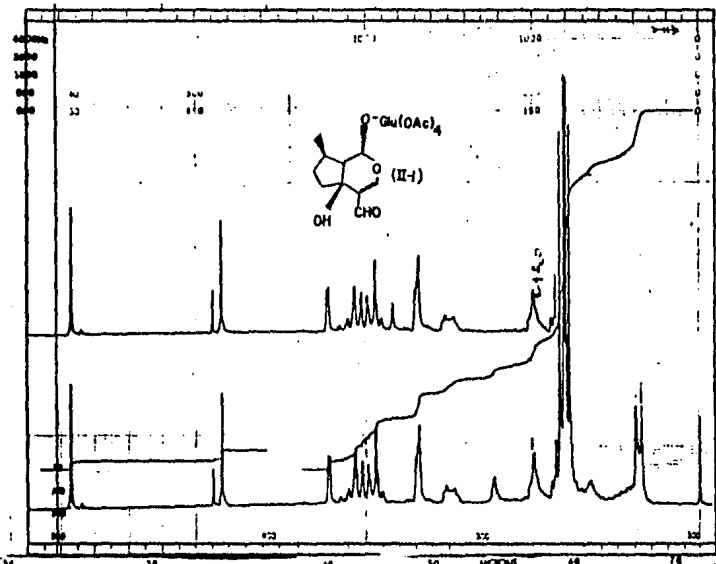
1.- Se aisló un iridoide glucosídico conocido, el Plan-tarenalósido, cuya identificación se logró en base a sus da-tos espectrométricos.

2.- Se identificó por primera vez, la presencia de fe-nilpropanoides glucosídicos en una planta mexicana, cuyo -- principal componente es el Acteósido (III) ((3,4-dihidroxi-(β -fenil etil)-O- α -L-ramnopiranosil-(1 \rightarrow 3)- β -D-(4-O-Cafeoil)-glucopiranósido)).

3.- Se ha comprobado que el Acteósido presenta activi-dad biológica como analgésico, antihipertensivo, agonista de la Dopa, mecanismo de defensa químico de las plantas y como inactivante de virus.

4.- Se detectó la presencia de otro fenilpropanoide glucosídico, el (3,4,5-trihidroxi- β -feniletíl)-O- α -L-ram-nopiranosil-(1 \rightarrow 3)- β -D-(4-O-Cafeoil)-glucopiranósido, pero su aislamiento y purificación se encuentran todavía en es-tudio.





MAGNIFICATION _____
 SYSTEMS RETURN _____
 EXPERIMENT NAME _____
 FILE NAME SPICED-10 (JAN)
 SAMPLE 100 (JAN)

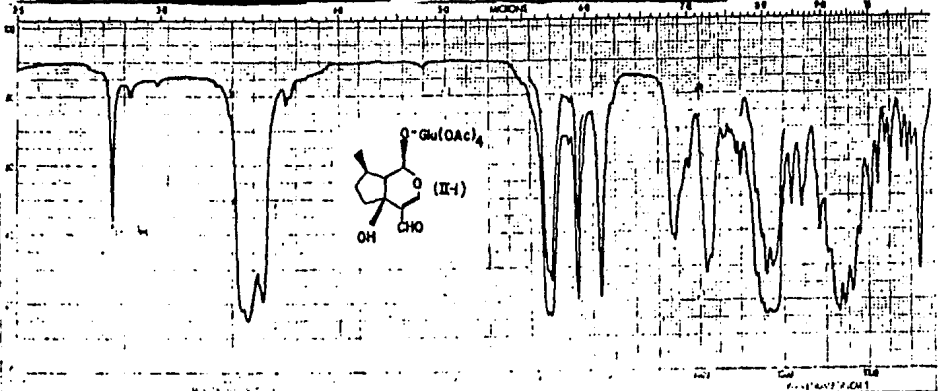
LOCK CYCLICAL INTERNAL
 LOCK BURN _____
 SPIN RATE _____ RPM _____ °C
 HEAT _____ °C

ACQUISITION
 SPECTRA WITH INT. _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ min
 PULSE WIDTH (PW) _____ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECORDER GAIN (RG) _____

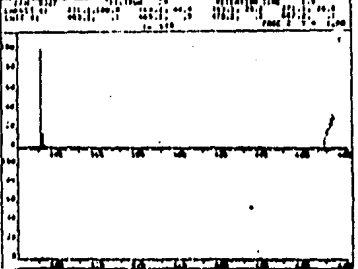
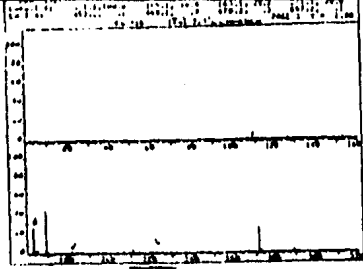
DECOUPLE MODE (DM) _____
 DECOUPLE OFFSET (DO) _____
 NOISE BACKGROUND (NB) _____
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 DE INCL. ORIENTATION (DI) _____
 WIDTH OF PULSE REP. _____
 NO. OF PULSES (NP) _____
 WIDTH OF CHART (WC) _____
 NO. OF CHART (NC) _____
 VELOCITY SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____



Name: _____
 Compound: SPICED-10
 Cell Name: 100
 Date: _____

SCALE
DIV



FT-60A SPECTRUM NO. _____
 OPERATOR _____ DATE _____
 RECEIVER _____ FREQUENCY _____
 SYNTHESIZER SETTINGS _____
 EXPERIMENT NAME _____
 FILE NAME _____
 SAMPLE _____

56

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SWR METER _____ TEMP _____
 OSCILLATOR _____

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSMITS (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) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ MHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 GAIN ENHANCEMENT (GE) _____
 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) _____

PRINT _____ DATE _____

RECEIVER _____ FREQUENCY _____
 SYNTHESIZER SETTINGS _____
 EXPERIMENT NAME _____
 FILE NAME _____
 SAMPLE _____

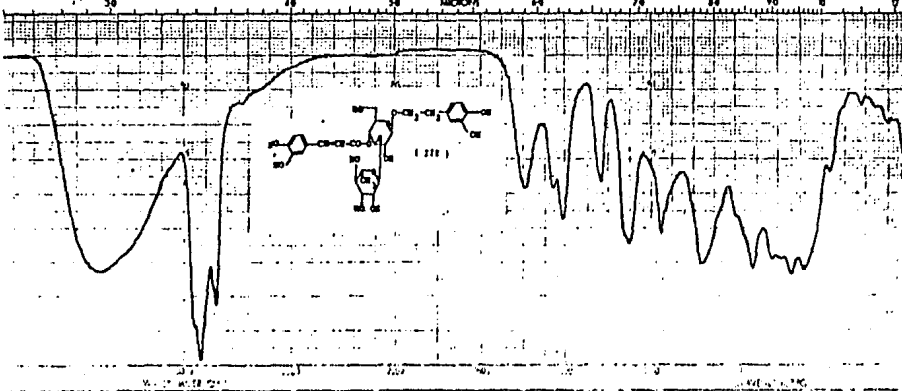
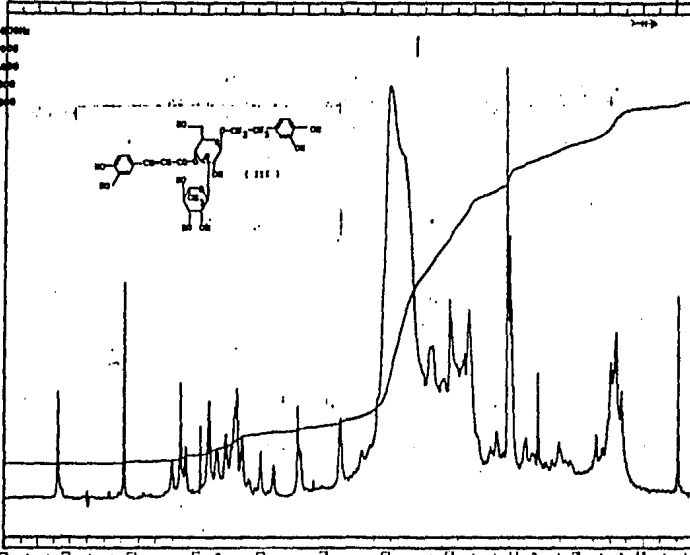
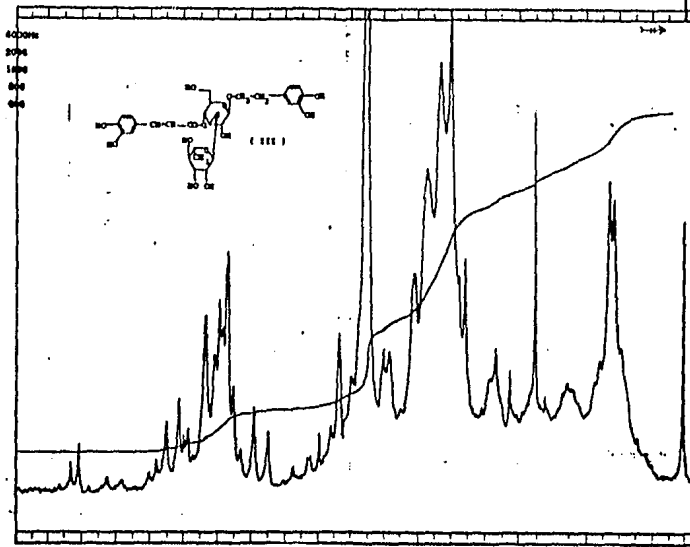
LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SWR METER _____ TEMP _____
 OSCILLATOR _____

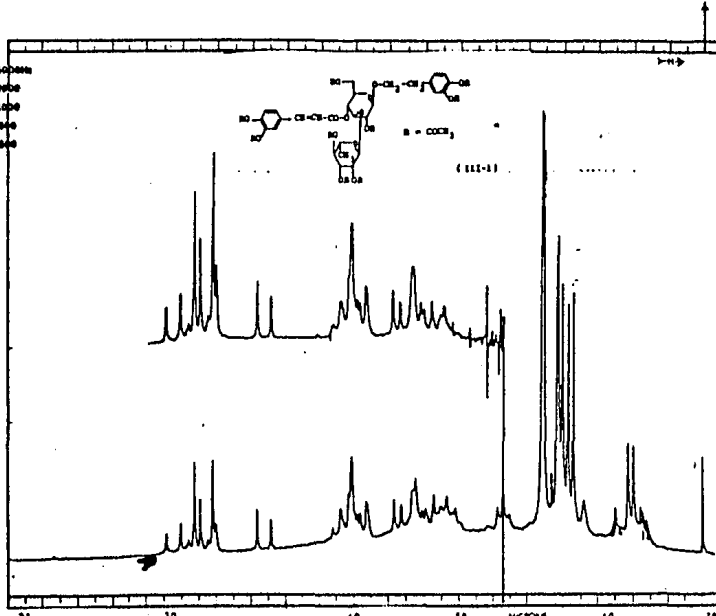
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSMITS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ MHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 GAIN ENHANCEMENT (GE) _____
 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) _____

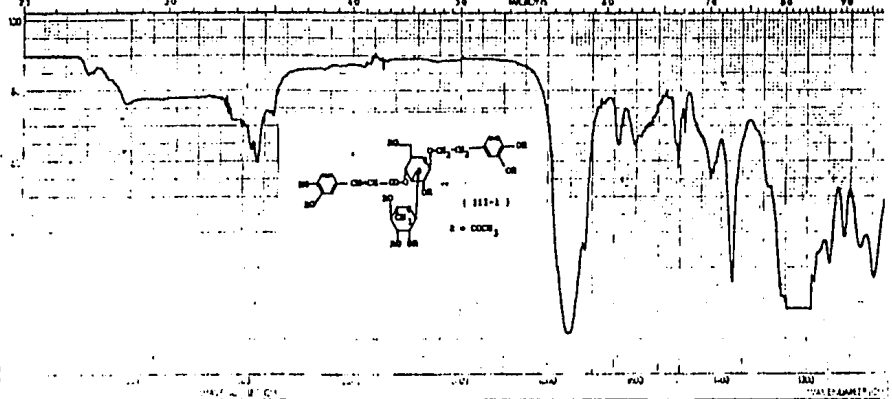




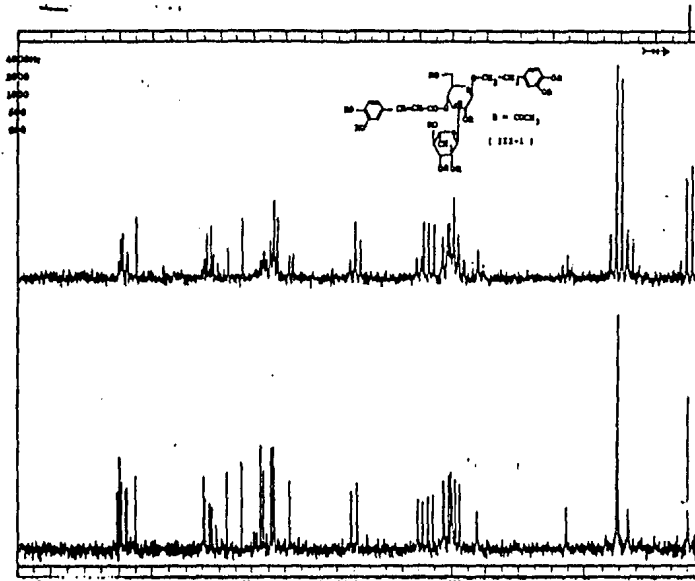
FT-40A SPECTRUM NO. 1031
 OPERATOR _____ DATE _____
 NUCLEUS _____ FREQUENCY _____
 SYNTHESIZE SETTING _____
 EXPERIMENT NAME _____
 PULP NAME _____
 SAMPLE 1-21

B. C. 300 °C Oct 1966

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK BRAMA _____
 SPIN RATE _____ RPM TEMP _____ °C
 RESIST _____ OHM
 ACQUISITION SPECTRAL WIDTH (MHz) 150.0 Hz
 NO. OF TRANSCENTS (BT) _____
 ACQUISITION TIME (MT) _____ 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 SIGNAL ENHANCEMENT (SE) _____
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ cm
 END OF PLOT (EP) _____ cm
 WIDTH OF CHART (WC) _____ cm
 END OF CHART (EC) _____ cm
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____



1-21
 1031
 1-21
 1031



FROM SPECTRUM NO. 1111

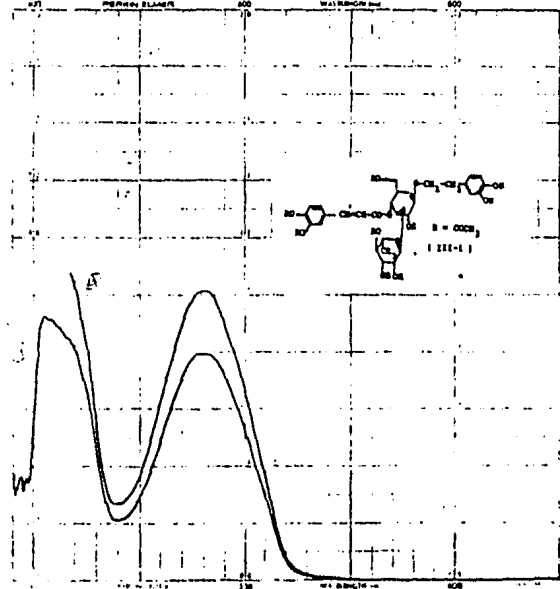
DATE: 11/11/61

EXPERIMENT NAME: 1111-1

FILE NAME: 1111-1

SAMPLE: 1111-1

PPM	ASSIGNMENT
7.80	aromatic H
7.70	aromatic H
7.60	aromatic H
7.50	aromatic H
7.40	aromatic H
7.30	aromatic H
7.20	aromatic H
7.10	aromatic H
7.00	aromatic H
6.90	aromatic H
6.80	aromatic H
6.70	aromatic H
6.60	aromatic H
6.50	aromatic H
6.40	aromatic H
6.30	aromatic H
6.20	aromatic H
6.10	aromatic H
6.00	aromatic H
5.90	aromatic H
5.80	aromatic H
5.70	aromatic H
5.60	aromatic H
5.50	aromatic H
5.40	aromatic H
5.30	aromatic H
5.20	aromatic H
5.10	aromatic H
5.00	aromatic H
4.90	aromatic H
4.80	aromatic H
4.70	aromatic H
4.60	aromatic H
4.50	aromatic H
4.40	aromatic H
4.30	aromatic H
4.20	aromatic H
4.10	aromatic H
4.00	aromatic H
3.90	aromatic H
3.80	aromatic H
3.70	aromatic H
3.60	aromatic H
3.50	aromatic H
3.40	aromatic H
3.30	aromatic H
3.20	aromatic H
3.10	aromatic H
3.00	aromatic H
2.90	aromatic H
2.80	aromatic H
2.70	aromatic H
2.60	aromatic H
2.50	aromatic H
2.40	aromatic H
2.30	aromatic H
2.20	aromatic H
2.10	aromatic H
2.00	aromatic H
1.90	aromatic H
1.80	aromatic H
1.70	aromatic H
1.60	aromatic H
1.50	aromatic H
1.40	aromatic H
1.30	aromatic H
1.20	aromatic H
1.10	aromatic H
1.00	aromatic H
0.90	aromatic H
0.80	aromatic H
0.70	aromatic H
0.60	aromatic H
0.50	aromatic H
0.40	aromatic H
0.30	aromatic H
0.20	aromatic H
0.10	aromatic H
0.00	aromatic H



PERKIN ELMER

SPECTRUM NO. 1111

EXPERIMENT NAME: 1111-1

FILE NAME: 1111-1

SAMPLE: 1111-1

CONCENTRATION: 0.4 g/l

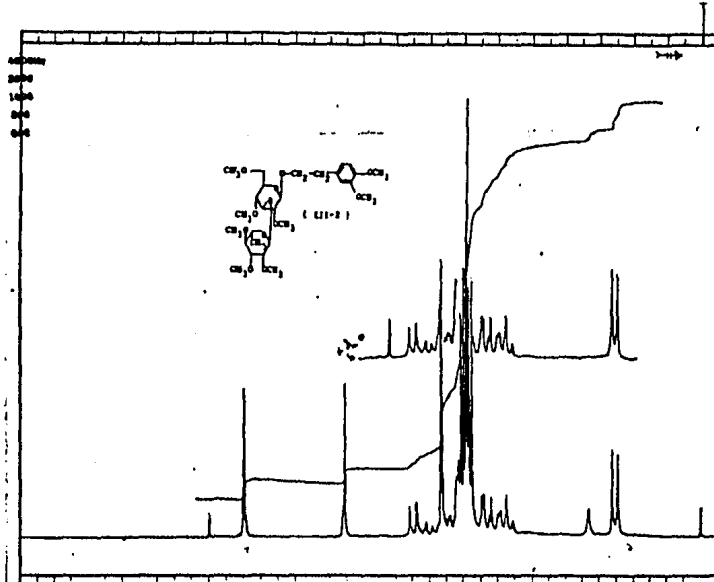
SOLVENT: CH₂Cl₂

ACCESSORY: -

REMARKS: 11/11/61

DATE: 11/11/61

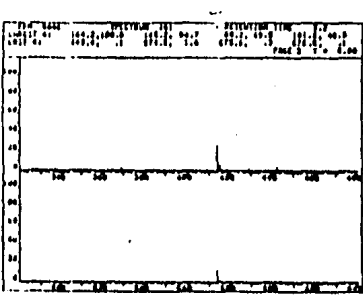
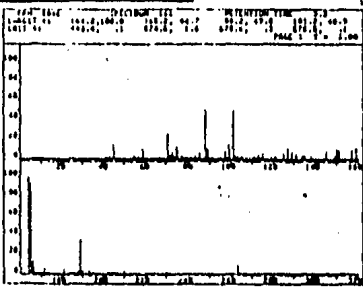
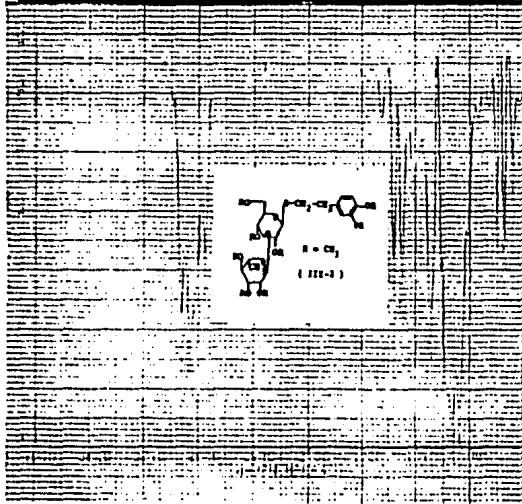
OPERATOR: J. W. HARRIS

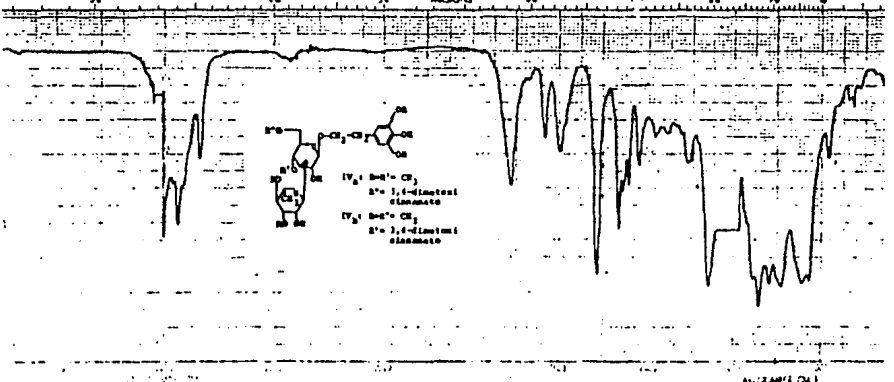
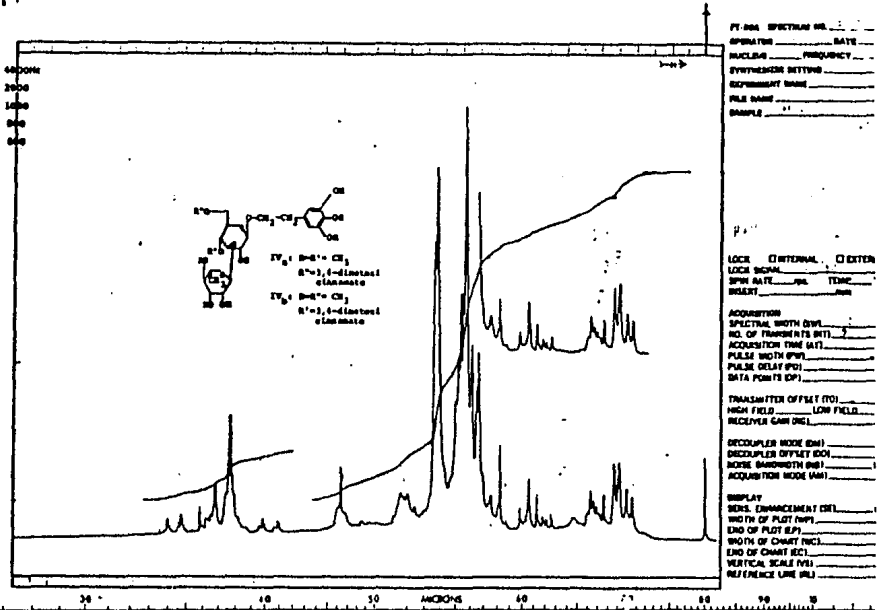


PC-90A SPECTRUM NO. 7377
 OPERATOR TC DATE 1/1/68
 INCLUDE X FREQUENCY _____
 SYNTHESIZER SETTINGS _____
 EXPERIMENTER NAME _____
 FILE NAME _____
 SAMPLE HJE

Handwritten: BenzA 12
2

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK BRUSH CR-10
 RPM RATE 30 TUNE 0
 OFFSET _____
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (PPM) 120.0 Hz
 NO. OF TRANSIENTS (RT) _____
 ACQUISITION TIME (MIN) _____
 PULSE WIDTH (PPM) _____
 PULSE DELAY (PPM) _____
 DATA POINTS (RT) _____
 TRANSMITTER OFFSET (PPM) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECLAIMA GAIN (dB) _____
 DECOUPLER MODE (PPM) _____
 DECOUPLER OFFSET (PPM) _____
 NOISE BANDWIDTH (PPM) _____
 ACQUISITION MODE (PPM) _____
 DISPLAY
 SCALE (ENHANCEMENT) (dB) _____
 WIDTH OF PLOT (PPM) _____
 END OF PLOT (PPM) _____
 WIDTH OF CHART (PPM) _____
 END OF CHART (PPM) _____
 VERTICAL SCALE (PPM) _____
 REFERENCE LINE (PPM) _____

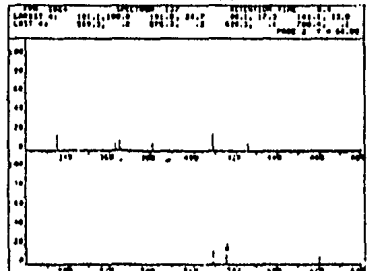
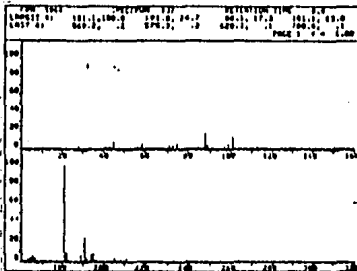


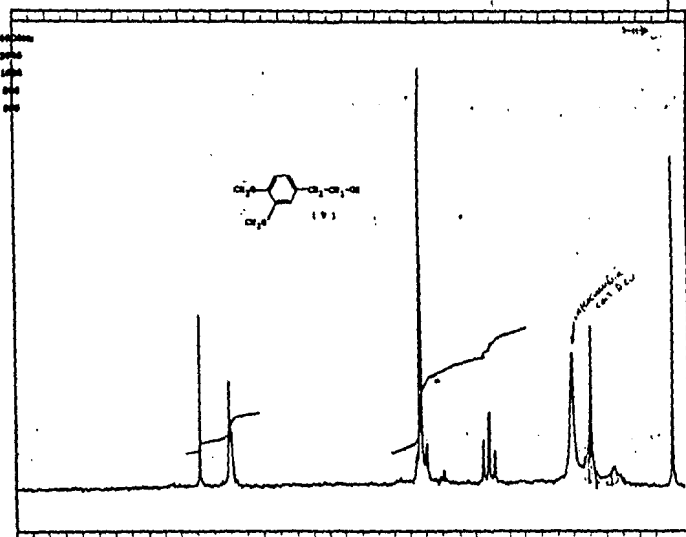


1,2-dimethoxy-3,4-dihydroquinoline
 MSF

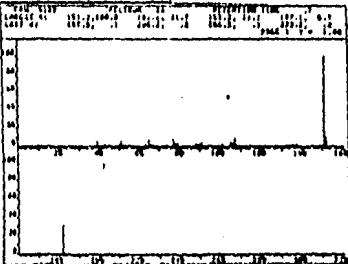
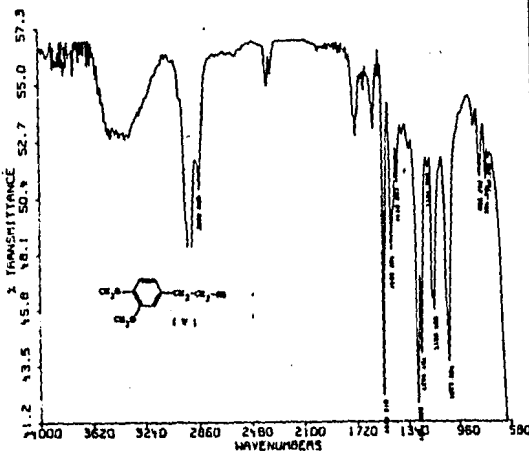
MSF
 MSF
 MSF

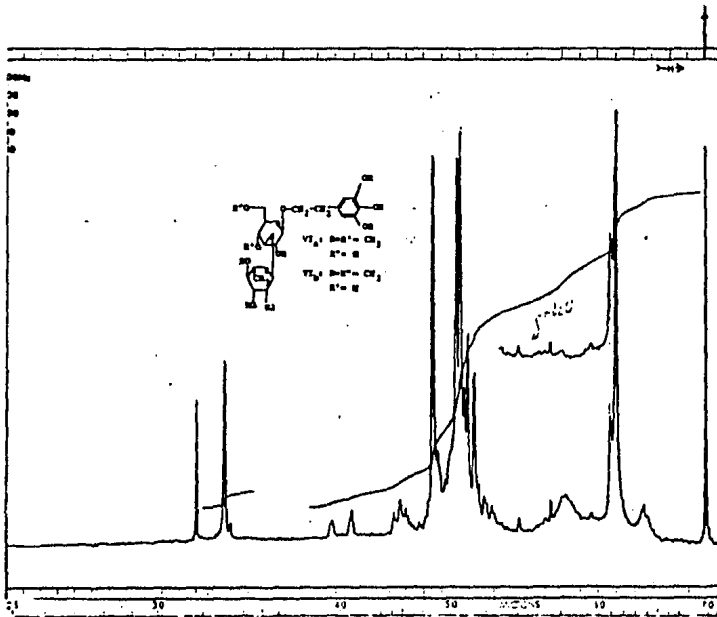
SCAN
 01





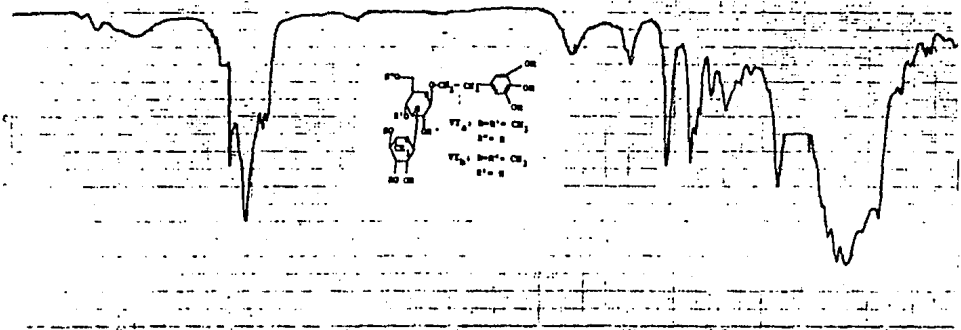
FT-20B SPECTROMETER
 OPERATOR: J.P. BATHURST
 NUCLEUS: ^1H FREQUENCY: _____
 CYCLES/REV: _____
 EXPERIMENT NAME: _____
 FILE NAME: _____
 SAMPLE: LSC
 PULSES: _____
 RECORDED: 4/10/60
 LOCK: INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL: ()
 SPIN RATE: _____ RPM TEMP: _____ °C
 MODE: _____
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (HZ): 50.0
 NO. OF TRANSIENTS (N): 10
 ACQUISITION TIME (MIN): 10
 PULSE WIDTH (SEC): 10
 PULSE DELAY (SEC): 10
 DATA POINTS (K): _____
 TRANSMITTER OFFSET (HZ): _____
 HIGH FIELD: _____ LOW FIELD: _____
 RECEIVED GAIN (DB): _____
 DECOUPLED MODE (ON/OFF): _____
 DECOUPLED OFFSET (HZ): _____
 NOISE BANDWIDTH (HZ): _____
 ACQUISITION MODE (N): _____
 DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (DB): _____
 WIDTH OF PLOT (PPM): _____
 END OF PLOT (PPM): _____
 WIDTH OF CURVE (PPM): _____
 END OF CURVE (PPM): _____
 VERTICAL SCALE (PPM): _____
 REFERENCE LINE (PPM): _____



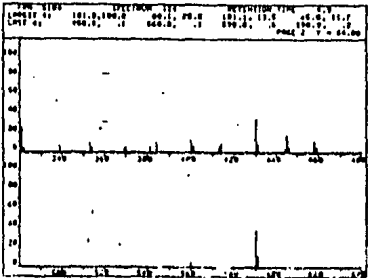
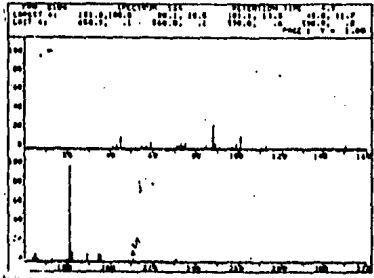


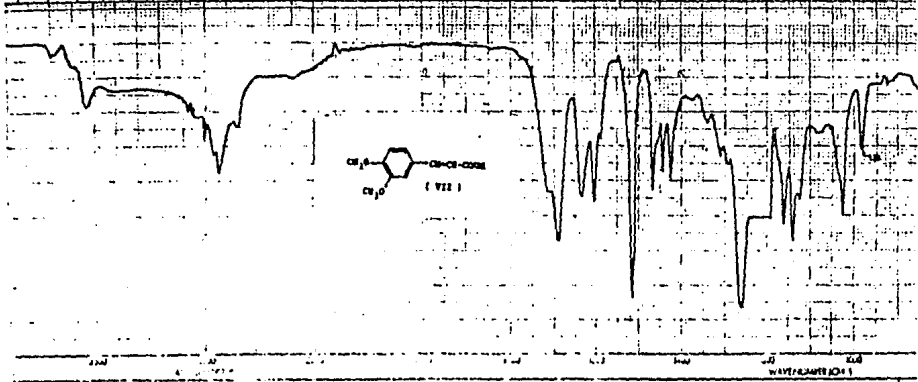
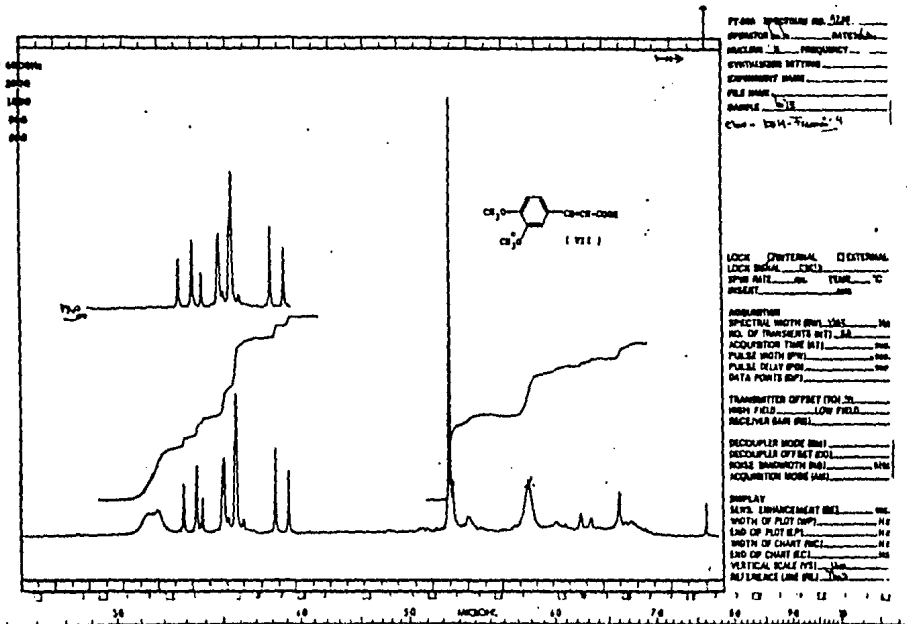
FT-80A SPECTRA
 OPERATOR: J.J.
 PULS: 100
 SYNTHESIS: NO
 EXPANSION: 800
 FILE: 8000
 SAMPLE:

NAME: 1111
 LOCK: CHECK
 LOCK ISOLATE:
 SPM RATE:
 INVERT:
 ACQUISITION: 1000
 SPECTRAL WIDTH: 10000
 NO. OF TRANSLS: 1000
 ACQUISITION TIME: 100
 PULSE WIDTH: 10
 PULSE DELAY: 10
 DATA POINTS: 1000
 TRANSMITTER: 0
 HIGH FREQ:
 RECEIVER: 800
 DECOUPLER: NO
 DECOUPLER OPT:
 NOISE BANDING:
 ACQUISITION: 100
 DISPLAY: 1000
 X-SCALE: 1000
 WIDTH OF PLOT: 1000
 END OF PLOT: 1000
 WIDTH OF CHART: 1000
 END OF CHART: 1000
 VERTICAL SCALE: 1000
 REFERENCE: 1000



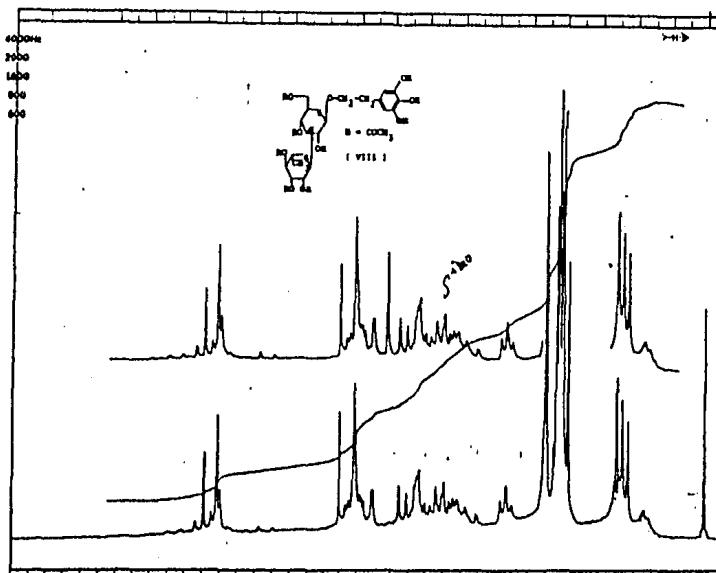
NAME: 1111
 OPERATOR: J.J.
 PULS: 100
 SYNTHESIS: NO
 EXPANSION: 800
 FILE: 8000
 SAMPLE:





FILE _____
 C. L. _____
 S. L. _____
 DATE _____

CHANGE _____
 WAVELENGTHS (cm⁻¹) _____
 SCA _____
 INT _____



OPERATOR: _____ INSTRUMENT: _____
 NUCLEUS: 13C FREQUENCY: _____
 SYNTHESIS METHOD: _____
 EXPERIMENT NAME: _____
 FILE NAME: _____
 SAMPLE: LAM
 *13C-NMR - Acetone-d6

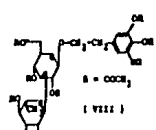
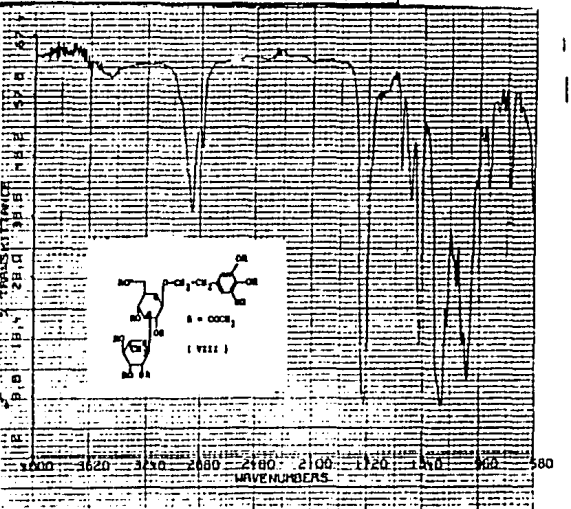
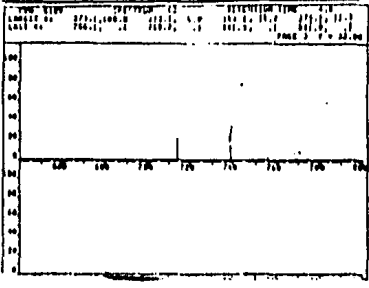
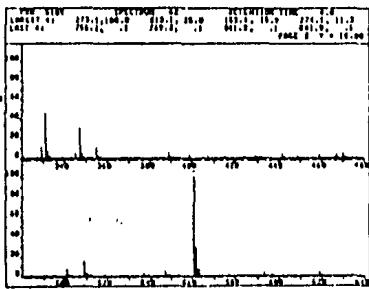
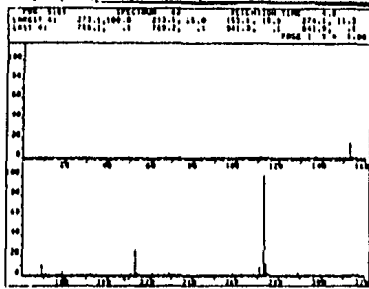
LOCK SYSTEM: INTERNAL
 LOCK SIGNAL: LAM
 SPIN RATE: _____ RPM TIME: _____ °C
 INJECT: _____

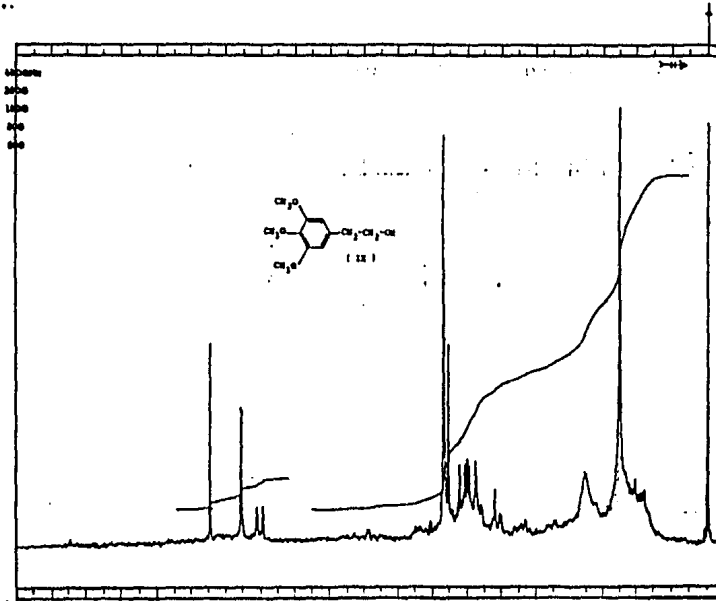
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (HZ): 507 Hz
 NO. OF TRANSFORMS (FT): 10
 ACQUISITION TIME (HT): 3 sec
 PULSE WIDTH (PW): _____ sec
 PULSE DELAY (PD): _____ sec
 DATA POINTS (SP): _____

TRANSMITTER OFFSET (FO): 0
 HIGH FIELD: _____ LOW FIELD: _____
 RECEIVER GAIN (RG): _____

DECOUPLED NOISE (DN): _____
 DECOUPLED OFFSET (DO): _____
 NOISE BANDWIDTH (NB): _____ MHz
 ACQUISITION NOISE (AN): _____

DISPLAY
 SCALES: ENHANCEMENT (EE): _____ sec
 WIDTH OF PLOT (PW): _____ Hz
 END OF PLOT (EP): _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC): _____ Hz
 END OF CHART (EC): _____ Hz
 HORIZONTAL SCALE (HS): _____ cm
 VERTICAL SCALE (VS): _____ cm
 REFERENCE LINE (RL): _____ Hz

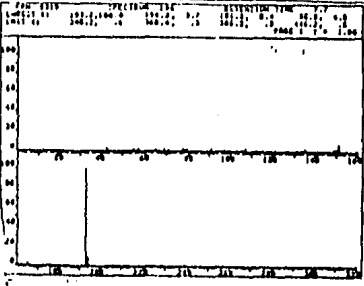
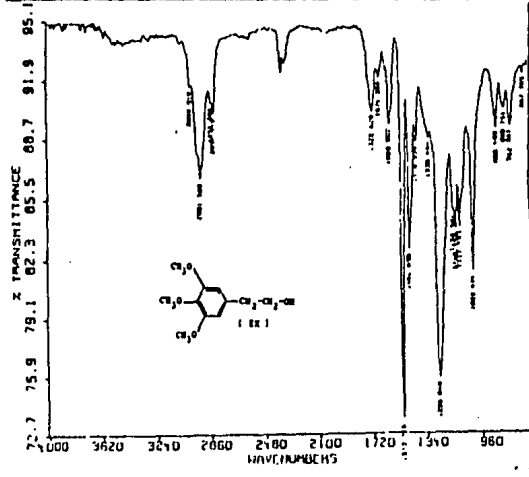




FT 80A SPECTRUM NO. ()
 OPERATOR J. J. DATE 11-1-74
 NUCLEAR FREQUENCY _____
 SYNTHESIS METHOD _____
 EXPERIMENT NAME _____
 FILE NAME _____
 SAMPLE 4032

H-43104-2

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK RANGE 8.25
 SPIN RATE _____ TEMP. 50
 RESULT _____
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (HZ) 12.7 Hz
 NO. OF TRANSIENTS (RT) _____
 ACQUISITION TIME (RT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PPH) _____ sec.
 PULSE DELAY (PP) _____ sec.
 DATA POINTS (SP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (dB) _____
 DECOUPLED MODE (ON) _____
 DECOUPLED OFFSET (SC) _____
 SCOPE BANDWIDTH (MHz) _____
 ACQUISITION MODE (LINE) _____
 DISPLAY
 BEPL. ENHANCEMENT (dB) _____
 WIDTH OF PLOT (PP) _____
 END OF PLOT (PP) _____
 WIDTH OF CHART (PP) _____
 END OF CHART (PP) _____
 VERTICAL SCALE (PP) _____
 REFERENCE LINE (PP) 7.55



NAME 8119 - SPECIES 130
 L 4001.51 402.1494.0 404.29 406.43 408.57 410.71 412.85
 415.00 417.14 419.28 421.42 423.56 425.70 427.84 430.00 432.14
 434.28 436.42 438.56 440.70 442.84 445.00 447.14 449.28 451.42 453.56
 455.70 457.84 460.00 462.14 464.28 466.42 468.56 470.70 472.84 475.00 477.14
 479.28 481.42 483.56 485.70 487.84 490.00 492.14 494.28 496.42 498.56
 500.70 502.84 505.00 507.14 509.28 511.42 513.56 515.70 517.84 520.00
 522.14 524.28 526.42 528.56 530.70 532.84 535.00 537.14 539.28 541.42
 543.56 545.70 547.84 550.00 552.14 554.28 556.42 558.56 560.70 562.84
 565.00 567.14 569.28 571.42 573.56 575.70 577.84 580.00 582.14 584.28
 586.42 588.56 590.70 592.84 595.00 597.14 599.28 601.42 603.56 605.70
 607.84 610.00 612.14 614.28 616.42 618.56 620.70 622.84 625.00 627.14
 629.28 631.42 633.56 635.70 637.84 640.00 642.14 644.28 646.42 648.56
 650.70 652.84 655.00 657.14 659.28 661.42 663.56 665.70 667.84 670.00
 672.14 674.28 676.42 678.56 680.70 682.84 685.00 687.14 689.28 691.42
 693.56 695.70 697.84 700.00 702.14 704.28 706.42 708.56 710.70 712.84
 715.00 717.14 719.28 721.42 723.56 725.70 727.84 730.00 732.14 734.28
 736.42 738.56 740.70 742.84 745.00 747.14 749.28 751.42 753.56 755.70
 757.84 760.00 762.14 764.28 766.42 768.56 770.70 772.84 775.00 777.14
 779.28 781.42 783.56 785.70 787.84 790.00 792.14 794.28 796.42 798.56
 800.70 802.84 805.00 807.14 809.28 811.42 813.56 815.70 817.84 820.00
 822.14 824.28 826.42 828.56 830.70 832.84 835.00 837.14 839.28 841.42
 843.56 845.70 847.84 850.00 852.14 854.28 856.42 858.56 860.70 862.84
 865.00 867.14 869.28 871.42 873.56 875.70 877.84 880.00 882.14 884.28
 886.42 888.56 890.70 892.84 895.00 897.14 899.28 901.42 903.56 905.70
 907.84 910.00 912.14 914.28 916.42 918.56 920.70 922.84 925.00 927.14
 929.28 931.42 933.56 935.70 937.84 940.00 942.14 944.28 946.42 948.56
 950.70 952.84 955.00 957.14 959.28 961.42 963.56 965.70 967.84 970.00
 972.14 974.28 976.42 978.56 980.70 982.84 985.00 987.14 989.28 991.42
 993.56 995.70 997.84 1000.00 1002.14 1004.28 1006.42 1008.56 1010.70
 1012.84 1015.00 1017.14 1019.28 1021.42 1023.56 1025.70 1027.84 1030.00
 1032.14 1034.28 1036.42 1038.56 1040.70 1042.84 1045.00 1047.14 1049.28
 1051.42 1053.56 1055.70 1057.84 1060.00 1062.14 1064.28 1066.42 1068.56
 1070.70 1072.84 1075.00 1077.14 1079.28 1081.42 1083.56 1085.70 1087.84
 1090.00 1092.14 1094.28 1096.42 1098.56 1100.70 1102.84 1105.00 1107.14
 1109.28 1111.42 1113.56 1115.70 1117.84 1120.00 1122.14 1124.28 1126.42
 1128.56 1130.70 1132.84 1135.00 1137.14 1139.28 1141.42 1143.56 1145.70
 1147.84 1150.00 1152.14 1154.28 1156.42 1158.56 1160.70 1162.84 1165.00
 1167.14 1169.28 1171.42 1173.56 1175.70 1177.84 1180.00 1182.14 1184.28
 1186.42 1188.56 1190.70 1192.84 1195.00 1197.14 1199.28 1201.42 1203.56
 1205.70 1207.84 1210.00 1212.14 1214.28 1216.42 1218.56 1220.70 1222.84
 1225.00 1227.14 1229.28 1231.42 1233.56 1235.70 1237.84 1240.00 1242.14
 1244.28 1246.42 1248.56 1250.70 1252.84 1255.00 1257.14 1259.28 1261.42
 1263.56 1265.70 1267.84 1270.00 1272.14 1274.28 1276.42 1278.56 1280.70
 1282.84 1285.00 1287.14 1289.28 1291.42 1293.56 1295.70 1297.84 1300.00
 1302.14 1304.28 1306.42 1308.56 1310.70 1312.84 1315.00 1317.14 1319.28
 1321.42 1323.56 1325.70 1327.84 1330.00 1332.14 1334.28 1336.42 1338.56
 1340.70 1342.84 1345.00 1347.14 1349.28 1351.42 1353.56 1355.70 1357.84
 1360.00 1362.14 1364.28 1366.42 1368.56 1370.70 1372.84 1375.00 1377.14
 1379.28 1381.42 1383.56 1385.70 1387.84 1390.00 1392.14 1394.28 1396.42
 1398.56 1400.70 1402.84 1405.00 1407.14 1409.28 1411.42 1413.56 1415.70
 1417.84 1420.00 1422.14 1424.28 1426.42 1428.56 1430.70 1432.84 1435.00
 1437.14 1439.28 1441.42 1443.56 1445.70 1447.84 1450.00 1452.14 1454.28
 1456.42 1458.56 1460.70 1462.84 1465.00 1467.14 1469.28 1471.42 1473.56
 1475.70 1477.84 1480.00 1482.14 1484.28 1486.42 1488.56 1490.70 1492.84
 1495.00 1497.14 1499.28 1501.42 1503.56 1505.70 1507.84 1510.00 1512.14
 1514.28 1516.42 1518.56 1520.70 1522.84 1525.00 1527.14 1529.28 1531.42
 1533.56 1535.70 1537.84 1540.00 1542.14 1544.28 1546.42 1548.56 1550.70
 1552.84 1555.00 1557.14 1559.28 1561.42 1563.56 1565.70 1567.84 1570.00
 1572.14 1574.28 1576.42 1578.56 1580.70 1582.84 1585.00 1587.14 1589.28
 1591.42 1593.56 1595.70 1597.84 1600.00 1602.14 1604.28 1606.42 1608.56
 1610.70 1612.84 1615.00 1617.14 1619.28 1621.42 1623.56 1625.70 1627.84
 1630.00 1632.14 1634.28 1636.42 1638.56 1640.70 1642.84 1645.00 1647.14
 1649.28 1651.42 1653.56 1655.70 1657.84 1660.00 1662.14 1664.28 1666.42
 1668.56 1670.70 1672.84 1675.00 1677.14 1679.28 1681.42 1683.56 1685.70
 1687.84 1690.00 1692.14 1694.28 1696.42 1698.56 1700.70 1702.84 1705.00
 1707.14 1709.28 1711.42 1713.56 1715.70 1717.84 1720.00 1722.14 1724.28
 1726.42 1728.56 1730.70 1732.84 1735.00 1737.14 1739.28 1741.42 1743.56
 1745.70 1747.84 1750.00 1752.14 1754.28 1756.42 1758.56 1760.70 1762.84
 1765.00 1767.14 1769.28 1771.42 1773.56 1775.70 1777.84 1780.00 1782.14
 1784.28 1786.42 1788.56 1790.70 1792.84 1795.00 1797.14 1799.28 1801.42
 1803.56 1805.70 1807.84 1810.00 1812.14 1814.28 1816.42 1818.56 1820.70
 1822.84 1825.00 1827.14 1829.28 1831.42 1833.56 1835.70 1837.84 1840.00
 1842.14 1844.28 1846.42 1848.56 1850.70 1852.84 1855.00 1857.14 1859.28
 1861.42 1863.56 1865.70 1867.84 1870.00 1872.14 1874.28 1876.42 1878.56
 1880.70 1882.84 1885.00 1887.14 1889.28 1891.42 1893.56 1895.70 1897.84
 1900.00 1902.14 1904.28 1906.42 1908.56 1910.70 1912.84 1915.00 1917.14
 1919.28 1921.42 1923.56 1925.70 1927.84 1930.00 1932.14 1934.28 1936.42
 1938.56 1940.70 1942.84 1945.00 1947.14 1949.28 1951.42 1953.56 1955.70
 1957.84 1960.00 1962.14 1964.28 1966.42 1968.56 1970.70 1972.84 1975.00
 1977.14 1979.28 1981.42 1983.56 1985.70 1987.84 1990.00 1992.14 1994.28
 1996.42 1998.56 2000.70 2002.84 2005.00 2007.14 2009.28 2011.42 2013.56
 2015.70 2017.84 2020.00 2022.14 2024.28 2026.42 2028.56 2030.70 2032.84
 2035.00 2037.14 2039.28 2041.42 2043.56 2045.70 2047.84 2050.00 2052.14
 2054.28 2056.42 2058.56 2060.70 2062.84 2065.00 2067.14 2069.28 2071.42
 2073.56 2075.70 2077.84 2080.00 2082.14 2084.28 2086.42 2088.56 2090.70
 2092.84 2095.00 2097.14 2099.28 2101.42 2103.56 2105.70 2107.84 2110.00
 2112.14 2114.28 2116.42 2118.56 2120.70 2122.84 2125.00 2127.14 2129.28
 2131.42 2133.56 2135.70 2137.84 2140.00 2142.14 2144.28 2146.42 2148.56
 2150.70 2152.84 2155.00 2157.14 2159.28 2161.42 2163.56 2165.70 2167.84
 2170.00 2172.14 2174.28 2176.42 2178.56 2180.70 2182.84 2185.00 2187.14
 2189.28 2191.42 2193.56 2195.70 2197.84 2200.00 2202.14 2204.28 2206.42
 2208.56 2210.70 2212.84 2215.00 2217.14 2219.28 2221.42 2223.56 2225.70
 2227.84 2230.00 2232.14 2234.28 2236.42 2238.56 2240.70 2242.84 2245.00
 2247.14 2249.28 2251.42 2253.56 2255.70 2257.84 2260.00 2262.14 2264.28
 2266.42 2268.56 2270.70 2272.84 2275.00 2277.14 2279.28 2281.42 2283.56
 2285.70 2287.84 2290.00 2292.14 2294.28 2296.42 2298.56 2300.70 2302.84
 2305.00 2307.14 2309.28 2311.42 2313.56 2315.70 2317.84 2320.00 2322.14
 2324.28 2326.42 2328.56 2330.70 2332.84 2335.00 2337.14 2339.28 2341.42
 2343.56 2345.70 2347.84 2350.00 2352.14 2354.28 2356.42 2358.56 2360.70
 2362.84 2365.00 2367.14 2369.28 2371.42 2373.56 2375.70 2377.84 2380.00
 2382.14 2384.28 2386.42 2388.56 2390.70 2392.84 2395.00 2397.14 2399.28
 2401.42 2403.56 2405.70 2407.84 2410.00 2412.14 2414.28 2416.42 2418.56
 2420.70 2422.84 2425.00 2427.14 2429.28 2431.42 2433.56 2435.70 2437.84
 2440.00 2442.14 2444.28 2446.42 2448.56 2450.70 2452.84 2455.00 2457.14
 2459.28 2461.42 2463.56 2465.70 2467.84 2470.00 2472.14 2474.28 2476.42
 2478.56 2480.70 2482.84 2485.00 2487.14 2489.28 2491.42 2493.56 2495.70
 2497.84 2500.00 2502.14 2504.28 2506.42 2508.56 2510.70 2512.84 2515.00
 2517.14 2519.28 2521.42 2523.56 2525.70 2527.84 2530.00 2532.14 2534.28
 2536.42 2538.56 2540.70 2542.84 2545.00 2547.14 2549.28 2551.42 2553.56
 2555.70 2557.84 2560.00 2562.14 2564.28 2566.42 2568.56 2570.70 2572.84
 2575.00 2577.14 2579.28 2581.42 2583.56 2585.70 2587.84 2590.00 2592.14
 2594.28 2596.42 2598.56 2600.70 2602.84 2605.00 2607.14 2609.28 2611.42
 2613.56 2615.70 2617.84 2620.00 2622.14 2624.28 2626.42 2628.56 2630.70
 2632.84 2635.00 2637.14 2639.28 2641.42 2643.56 2645.70 2647.84 2650.00
 2652.14 2654.28 2656.42 2658.56 2660.70 2662.84 2665.00 2667.14 2669.28
 2671.42 2673.56 2675.70 2677.84 2680.00 2682.14 2684.28 2686.42 2688.56
 2690.70 2692.84 2695.00 2697.14 2699.28 2701.42 2703.56 2705.70 2707.84
 2710.00 2712.14 2714.28 2716.42 2718.56 2720.70 2722.84 2725.00 2727.14
 2729.28 2731.42 2733.56 2735.70 2737.84 2740.00 2742.14 2744.28 2746.42
 2748.56 2750.70 2752.84 2755.00 2757.14 2759.28 2761.42 2763.56 2765.70
 2767.84 2770.00 2772.14 2774.28 2776.42 2778.56 2780.70 2782.84 2785.00
 2787.14 2789.28 2791.42 2793.56 2795.70 2797.84 2800.00 2802.14 2804.28
 2806.42 2808.56 2810.70 2812.84 2815.00 2817.14 2819.28 2821.42 2823.56
 2825.70 2827.84 2830.00 2832.14 2834.28 2836.42 2838.56 2840.70 2842.84
 2845.00 2847.14 2849.28 2851.42 2853.56 2855.70 2857.84 2860.00 2862.14
 2864.28 2866.42 2868.56 2870.70 2872.84 2875.00 2877.14 2879.28 2881.42
 2883.56 2885.70 2887.84 2890.00 2892.14 2894.28 2896.42 2898.56 2900.70
 2902.84 2905.00 2907.14 2909.28 2911.42 2913.56 2915.70 2917.84 2920.00
 2922.14 2924.28 2926.42 2928.56 2930.70 2932.84 2935.00 2937.14 2939.28
 2941.42 2943.56 2945.70 2947.84 2950.00 2952.14 2954.28 2956.42 2958.56
 2960.70 2962.84 2965.00 2967.14 2969.28 2971.42 2973.56 2975.70 2977.84
 2980.00 2982.14 2984.28 2986.42 2988.56 2990.70 2992.84 2995.00 2997.14
 2999.28 3001.42 3003.56 3005.70 3007.84 3010.00 3012.14 3014.28 3016.42
 3018.56 3020.70 3022.84 3025.00 3027.14 3029.28 3031.42 3033.56 3035.70
 3037.84 3040.00 3042.14 3044.28 3046.42 3048.56 3050.70 3052.84 3055.00
 3057.14 3059.28 3061.42 3063.56 3065.70 3067.84 3070.00 3072.14 3074.28
 3076.42 3078.56 3080.70 3082.84 3085.00 3087.14 3089.28 3091.42 3093.56
 3095.70 3097.84 3100.00 3102.14 3104.28 3106.42 3108.56 3110.70 3112.84
 3115.00 3117.14 3119.28 3121.42 3123.56 3125.70 3127.84 3130.00 3132.14
 3134.28 3136.42 3138.56 3140.70 3142.84 3145.00 3147.14 3149.28 3151.42
 3153.56 3155.70 3157.84 3160.00 3162.14 3164.28 3166.42 3168.56 3170.70
 3172.84 3175.00 3177.14 3179.28 3181.42 3183.56 3185.70 3187.84 3190.00
 3192.14 3194.28 3196.42 3198.56 3200.70 3202.84 3205.00 3207.14 3209.28
 3211.42 3213.56 3215.70 3217.84 3220.00 3222.14 3224.28 3226.42 3228.56
 3230.70 3232.84 3235.00 3237.14 3239.28 3241.42 3243.56 3245.70 3247.84
 3250.00 3252.14 3254.28 3256.42 3258.56 3260.70 3262.84 3265.00 3267.14
 3269.28 3271.42 3273.56 3275.70 3277.84 3280.00 3282.14 3284.28 3286.42
 3288.56 3290.70 3292.84 3295.00 3297.14 3299.28 3301.42 3303.56 3305.70
 3307.84 3310.00 3312.14 3314.28 3316.42 3318.56 3320.70 3322.84 33

B I B L I O G R A F I A *

- 1.- G.E. Trease y W.C. Evans, Farmacognosia, 3a. edición, Ed. Continental, S.A., México, D.F. (1984), pag. 3,678.
- 2.- H.W. Youngken, Tratado de Farmacognosia, 6a. edición, Ed. Atlante, S.A., México, D.F. (1951), pag. 1018,1029.
- 3.- O. Sánchez, Flora del Valle de México, 2a. edición, Ed. - Herrero, México, D.F. (1979), pag. 311,358.
- 4.- H. Inouye, Planta Médica, Vol. 33, pag. 193-196, (1975).
- 5.- D.L. Pavia y G.M. Lampman, Introduction to Organic Chemistry, Ed. W.B. Saunders Co., U.S.A., pag. 144, (1976)
- 6.- B.E. Ellis, Phytochemistry, Vol. 22, No. 9, pag. 1941-1943 (1983).
- 7.- H. Friedrich, Lloydia, Vol. 39, No.1, pag. 1-7 (1976).
- 8.- T. Kosuge y E.E. Conn, Journal of Biological Chemistry, - Vol. 236, No. 6, pag. 1617-1621 (1961).
- 9.- E.B. Lee, K.H. Shin y W.S. Woo, Journal Medical Chemistry, Vol. 11, pag. 1262-1263 (1968).
- 10.- S.K. Gupta y A.B. Banerjee, Lloydia, Vol. 39, No.4, pag.- 218-222 (1976).
- 11.- M.H. Zenk, H.El-Shagi y B. Ulbrich, Naturwissenschaften, - Vol. 64, pag. 585-586 (1977).

- 12.- C.J. Kelly, *Journal Organic Chemistry*, Vol. 41, No.3, - pag. 449-454 (1976).
- 13.- L.S. Goodman y A. Gilman, Bases Farmacológicas de la -
Terapéutica, 5a.edición Ed. Interamericana, pag 356 (1978)
- 14.- H. Kindl y S. Schiefer, *Phytochemistry*, Vol.10, pag. 1795-1802 (1971).
- 15.- E.Z. Khafagy y L.P. Lambooy, *Journal Med. Chemistry*, Vol.9 pag. 936-940 (1966).
- 16.- I.A. Pearl y S.F. Darling, *Phytochemistry*, Vol. 9, pag. - 853-856 (1970).
- 17.- R.L. Erickson, I.A. Pearl y S.F. Darling, *Phytochemistry*, Vol. 9, pag. 857-863 (1970).
- 18.- F. Bohlmann, C. Zden, R.M. King, y H. Robinson, *Phytochemistry*, Vol. 22, No.6, pag. 1485-1488 (1983).
- 19.- A. Stoll, J. Renz y A. Brack, *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 33, No. 238, pag. 1877-1893 (1950).
- 20.- K.V. Rao y R.J. Juneau, *Lloydia*, Vol. 38, No.4, pag. 339-342 (1975).
- 21.- L. Birkofer, C. Kaiser y U. Thomas, *Z. fur Naturforschung*, pag. 1051-1058 (1968).
- 22.- C. Andary, R. Wylde y C. Laffete, *Phytochemistry*, Vol.21, No. 5, pag. 1123-1127 (1982).
- 23.- G. Nonaka y I. Nishioka, *Phytochemistry*, Vol. 16, pag. - 1265-1267 (1977).

- 24.- R. Cooper, P. Solomon y K. Nakanishi, *Journal American - Chemical Society*, Vol. 102, pag. 7953-7955 (1980).
- 25.- H. Sasaki, H. Taguchi y T. Endo, *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 26, No.7, pag. 2111-2121 (1978).
- 26.- M. Legrand, B. Fritig y L. Hirth, *Phytochemistry*, Vol.15 pag. 1353-1359 (1976).
- 27.- T. Hase y K. Hasekawa, *Phytochemistry*, Vol. 21, No. 5, - pag. 1021-1022 (1982).
- 28.- A.S. Lira Rocha, *Estudio Fitoquímico de Penstemon atropurpureces*, Reporte de Servicio Social, Q.F.B., U.A.M. - Xochimilco (1983).
- 29.- D. Strack, B. Dahlbender y L. Grotjahn, *Phytochemistry*, Vol. 23, No.3, pag. 657-659 (1984)
- 30.- T. Konishi y J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 29, No.10 pag. 2807-2815 (1981).
- 31.- H. Thieme y H.J. Winkler, *Pharmazie*, Vol. 26, pag. 235-243 (1971).
- 32.- K.D. Thiel, B.G. Helbig, *Pharmazie*, Vol. 36, No. 1, pag. 50-53 (1981).
- 33.- H. Inouye, T. Nishioka y K. Inoue, *Phytochemistry*, Vol. 14 pag. 2029-2032 (1975).
- 34.- A. Bianco, M.Massa y J.U. Ognakwa, *Phytochemistry*, Vol.-20, No. 8, pag. 1871-1872 (1981).

- 35.- Y. Ozaki, J. Johne y M. Hesse, *Helvetica Chimica Acta*, -
Vol. 62, No. 275, pag. 2708-2711 (1979).
- 36.- S. Damtoft, S.R. Jensen y B.J. Nielsen, *Phytochemistry*,
Vol. 20, No. 12, pag. 2717-2732 (1981).
- 37.- A. Bianco, M. Guiso y C. Ivarone, *Gazzetta Chimica Italia-*
na, Vol. 112, pag. 199-203 (1982).