

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## NUEVO SESQUITERPENO DE Verbesina virgata Cav.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
**MA. DE LOURDES QUINTERO GARNICA**  
MEXICO, D. F. 1982



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## CONTENIDO

	pág.
I. INTRODUCCION	1
II. PARTE TEORICA	7
* Identificación del 4 $\beta$ -cinnamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ - dihidroxiudesm-7-eno.	
** Elucidación de la estereoquímica del -- 4 $\beta$ -cinnamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7- eno.	
III. CONCLUSIONES	20
IV. PARTE EXPERIMENTAL	21
V. ESPECTROS	28
VI. BIBLIOGRAFIA	53

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

El género *Verbesina* pertenece a la subtribu *Verbesininae* en la tribu *Heliantheae* de la familia de las *Compositae*.

De las trece tribus de que consta la familia *Compositae*, la más abundante es la *Inuleae*, seguida de la *Heliantheae*, pero es la *Heliantheae* la que presenta mayor diversidad con -- sus aproximadamente 150 géneros y 2500 especies, la mayoría de las cuales se encuentran distribuidas en el Continente America<sup>1</sup> no.

Pocas de las numerosas especies del género *Verbesina* han sido estudiadas fitoquímicamente y los resultados que se encuentran en la literatura muestran una gran variedad estructural de los compuestos aislados, lo cual nos indica que el género no es muy uniforme.

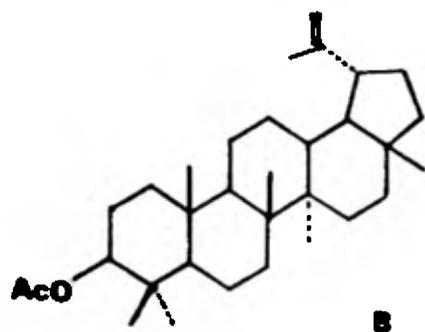
Así de varias especies de este género reportadas en la literatura, como son la *Verbesina luetzelburgii*, *V. semidescurrens*, *V. boliviana* se ha aislado un isoprenoide, pentaineno (A); también se han aislado triterpenos, como son el acetato de lupeilo (B) y su isómero (C) de la *Verbesina pentantha*.<sup>2</sup>

También se han aislado derivados del fenol, como son los ácidos siríngico (D), eudésmico (E), ferúlico (F), 3,4-dimetoxicinámico (G) y siringaldehído (H). Estos compuestos se han aislado de las *V. virginica*, *V. sublobata* y *V. gigantea*.<sup>3</sup>

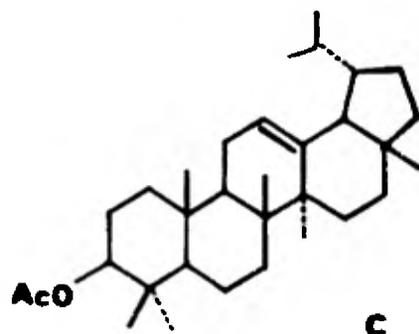
Solamente de dos especies mexicanas de este género, *V. aff coahuilensis* y *V. aff stricta* se han aislado lactonas --



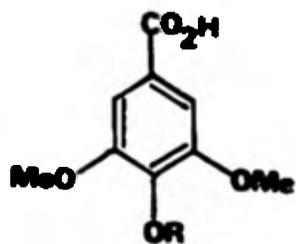
A



B

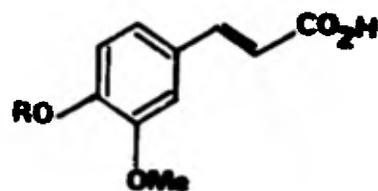


C



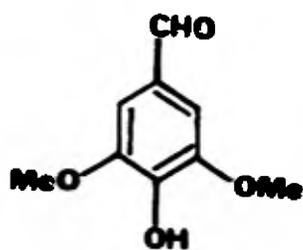
D = R = H

E = R = Me



F = R = Me

G = R = H



H

sesquiterpénicas del tipo de las elemanólidas; la Verafinina C (I) y la Zempoalina B (J) respectivamente.<sup>4-6</sup>

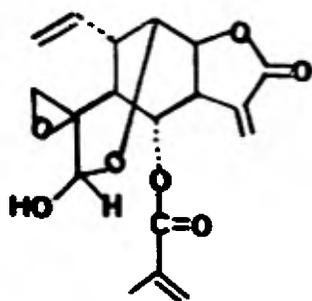
De las V. luetzlbürgii, V. glabrata, V. macrophylla y V. pentantha; se aislaron sesquiterpenos derivados del germacrano (K), biciclogermacrano (L) y humuleno (M).<sup>2</sup>

Cabe mencionar, que de varias de ellas se han aislado sesquiterpenos del tipo del eudesmano con funciones oxigenadas ya sea como alcoholes libres ó esterificados con ácido cinámico. Como ejemplo de lo anteriormente expuesto es el hecho de que de la Verbesina rupestris, se hallan aislado dos compuestos sesquiterpénicos enantioeudesmanos, el rupestrol (XV) y el rupestrinol (XVI), así como sus respectivos ortocinamatos - (XVII) y (XVIII). La existencia de estas sustancias permitieron la reclasificación del Chaenocephalus rupestris a Verbesina rupestris.<sup>7</sup>

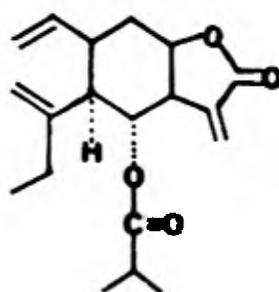
De la V. virginica, se aislaron dos isómeros de ésteres sesquiterpénicos el  $\alpha$  y  $\beta$  verbesinol (XIX, XX); así como el verbesindiol (XXI) que se aísla como éster del ácido p-hidroxicinámico en el átomo de carbono (6).<sup>3</sup>

De las V. glabrata, V. macrophylla y V. luetzelburgii; se han aislado cuatro sesquiterpenos (XXII-XXV) con características estructurales comunes que son; el poseer un alcohol secundario en la posición C-6 esterificado con ácido cinámico ó derivados de éste, con estereoquímica  $\beta$ , así como es el tener un alcohol terciario en la posición C-4 con estereoquímica también  $\beta$ .<sup>2</sup>

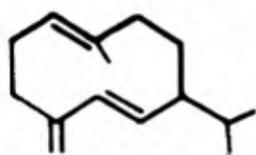
La estereoquímica de los centros quirales C-4 y C-6-



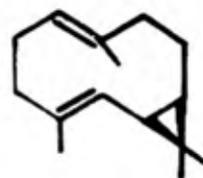
I



J



K

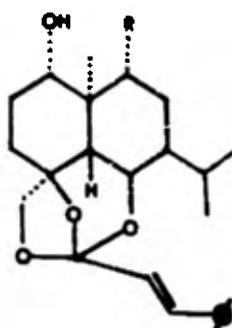
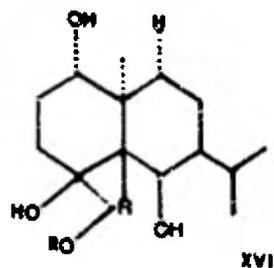
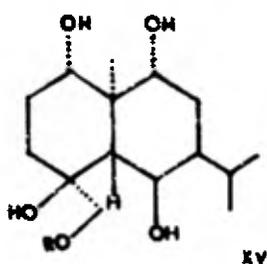


L

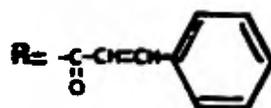
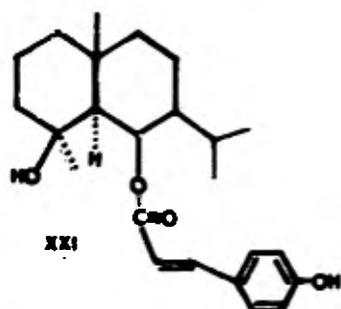
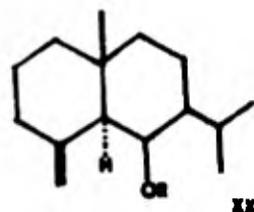
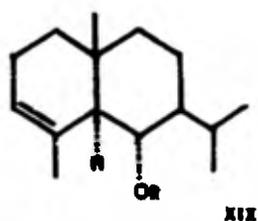


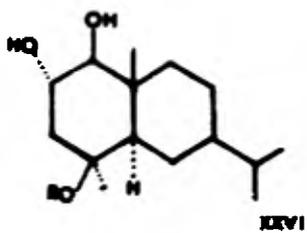
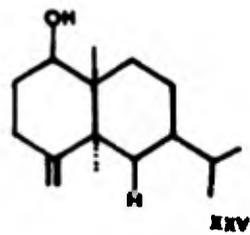
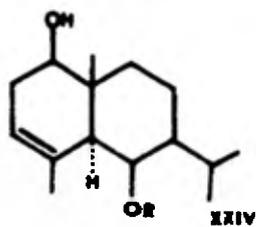
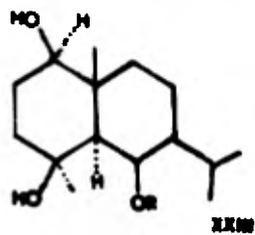
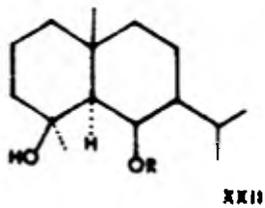
M

de las sustancias (XXII-XXV), se determinó por métodos químicos y espectroscópicos, siendo el 4 $\beta$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7-eno (XXVI), el primero de este tipo con estudios -- cristalográficos de Rayos X, lo que apoya la estereoquímica -- propuesta en los compuestos de este tipo.



XVIII-S-H





**PARTE TEORICA**

## PARTE TEORICA

La Verbesina virgata Cav., vulgarmente conocida como "romerillo", es una planta que pertenece a la tribu Heliantheae de la familia Compositae.

Es un arbusto que mide de 1.5 a 2 m de altura, con hojas aserradas de 6 a 16 cm de largo por 1 a 3 cm de ancho y con pequeñas flores amarillas.

El "romerillo" se recolectó en Mayo de 1979 cerca de Ixmiquilpan, Hgo.

Del extracto clorofórmico de la planta se aislaron dos sustancias cristalinas isómeras, ambas con un análisis elemental que corresponde a  $C_{24}H_{32}O_4$ .

La sustancia (I), la más polar, presenta un p.f. de 137-138°C y  $[\alpha]_D^{20} = -24.6^\circ (CHCl_3)$ . Su peso molecular de 384 obtenido por espectrometría de masas concuerda con la estructura que se le atribuyó (4-cinamoiloxi-1,3-dihidroxiudesm-7-eno).

El isómero menos polar (II) presenta un p.f. de 170-171°C y  $[\alpha]_D^{20} = -21.1^\circ (CHCl_3)$ , de su estructura y esteoquímica (4 $\beta$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7-eno) asignadas por métodos espectroscópicos, químicos y cristalográficos, nos ocuparemos en este trabajo.

Identificación del 4 $\beta$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7-eno  
(II):

La sustancia original II contiene un éster trans cinnámico indicado por las bandas en el I.R. (espectro #3) a 1700, 1640 y 1580 $cm^{-1}$ .

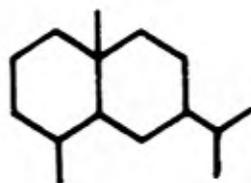
Lo anterior se ve apoyado por las señales que se observan a campo bajo en el espectro de RMN'H (espectro #4), en donde los protones vinílicos aparecen como un sistema AB con desplazamientos químicos para el protón A de 6.3ppm (d, 1H) y para el protón B de 7.6ppm (d, 1H) con una  $J_{AB} = 16\text{Hz.}$  los protones aromáticos se observan como una señal múltiple a 7.3ppm (5H). La presencia del éster resulta confirmada -- por el pico característico en E.M. a  $m/z$  131 que corresponde al acilo del éster trans cinámico, así como un fragmento a  $m/z$  236(384-148) que corresponde al ión molecular de la sustancia II menos una molécula de ác. cinámico.

Hasta este momento, se ha establecido que de los cuatro átomos de oxígeno que contiene la sustancia original II, dos se encuentran formando parte del éster trans cinámico, los dos átomos de oxígeno restantes se hallan como oxhidrilos libres, ya que en el I.R. de II (espectro #3) se observa una banda a  $3400\text{cm}^{-1}$  y en la RMN'H (espectro #4) de la sustancia II, se observan señales a 3.7ppm (1H) y 3.15ppm (1H), asignadas a las bases de los grupos alcoholes sobre átomos de carbono secundarios. Lo anterior quedó confirmado por la formación del diacetato (III) en cuyo espectro de I.R. (espectro #9) ya no se observan bandas para grupos oxhidrilos, en cambio es notable la presencia de una banda a  $1740\text{cm}^{-1}$  para carbonilo de acetato. En el espectro de RMN'H del acetato (III) (espectro #10) las bases de funciones oxigenadas sufren un corrimiento a campo bajo a 5.15ppm (1H) y 4.85ppm (1H) res

pectivamente. El espectro de masas para esta sustancia acetilada (III), muestra un fragmento a  $m/z$  320(468-148) que corresponde al P.M. del diacetato menos una molécula de ác. cinámico, además, fragmentos a  $m/z$  260(320-60) y  $m/z$  200(260-60) como -- pérdidas consecutivas de dos moléculas de ácido acético.

Por lo anteriormente discutido se deduce que la molécula corresponde a un sesquiterpeno, ya que restando de la fórmula molecular  $C_{24}H_{32}O_4$ , el residuo de cinamato y los dos grupos oxhidrilos, queda una fórmula parcial  $C_{15}H_{26}$  que corresponde a un compuesto sesquiterpénico bicíclico con una insaturación adicional. Esta insaturación corresponde a un doble enlace trisustituido ya que en la RMN'H(espectro #4) de II aparece una señal a 5.3ppm (m, 1H) correspondiente a un protón vinílico. Esto se comprueba con la formación del epóxido correspondiente (V) en cuya RMN'H(espectro #14) esta señal aparece desplazada a campo alto.

En base a los datos obtenidos y los que se aportan a continuación, se propone que el esqueleto de este compuesto -- sesquiterpénico sea del tipo del Eudesmano (Fig. #1), donde el metilo en C-10 aparece como un singulete a 1.0ppm (3H), los metilos del grupo isopropilo aparecen como una señal doble centrada a 1.05ppm (d,  $J=6Hz$ , 6H) y el metilo en C-4 aparece como singulete a 1.6ppm (3H)(espectro #4).



EUDESMANO.

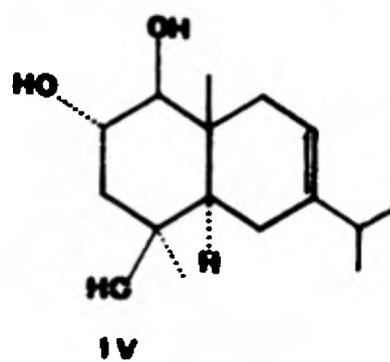
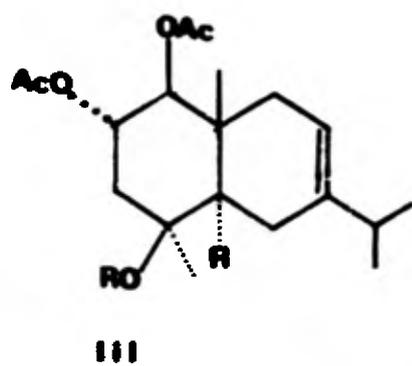
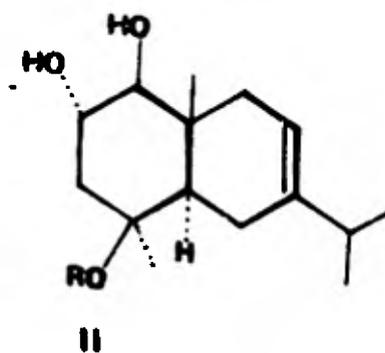
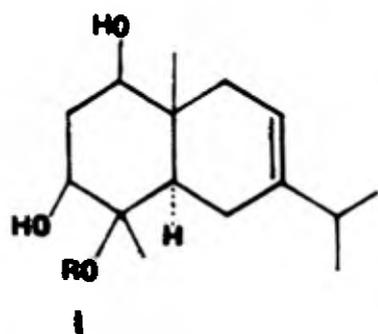
Fig. #1

La obtención del producto saponificado (IV) a partir del producto original (II), permite asignar la posición del éster trans cinámico en la molécula de acuerdo a las siguientes evidencias espectroscópicas; en el I.R. de la sustancia saponificada (espectro #11), desaparecen las señales para el éster trans cinámico, lo que se demuestra por E.M. donde se observa el ión molecular  $M^+$  254 que corresponde al peso molecular esperado para la sustancia IV y por la RMN'H (espectro #12), en donde las señales asignadas al cinamato también desaparecen. Además el metilo que aparece en RMN'H (espectro #4) de II como singulete a 1.6ppm (3H) se desplaza a campo alto, apareciendo ahora a 1.2ppm (s, 3H). El desplazamiento de este metilo, indica que el éster es terciario y ocupa la posición C-4 del esqueleto de eudesmano propuesto.

Se encontró que los grupos oxhidrilos eran vicinales ya que cuando la sustancia original II se trató con  $H_5IO_6$  en éster etílico a temperatura ambiente, sufrió la reacción característica para dioles vicinales, dando el compuesto (VIII) -- que en RMN'H (espectro #17) muestra los protones de los aldehídos a 9.45ppm (s, 1H) y 9.55ppm (m, 1H).

La obtención del acetónido (VII) del producto original II, confirma la vecindad de los alcoholes.

La posición relativa de los dos grupos alcoholes en la sustancia II se asigna de acuerdo a la multiplicidad de sus bases en RMN'H (espectro #4). La señal base de alcohol ( $H_b$ ) que aparece a 3.7ppm (d,d,d;  $J=10,10,4$ Hz, 1H) indica que esta interaccionando por lo menos con tres protones, por otra



parte la señal base de alcohol en 3.15ppm ( $H_a$ ) aparece como un doblete ( $J=10\text{Hz}$ , 1H). La estructura parcial para la disposición de los alcoholes aparece en la Fig. #2, en donde se observa que una de las bases  $H_a$ , debe estar junto a un carbonotrisustituido.

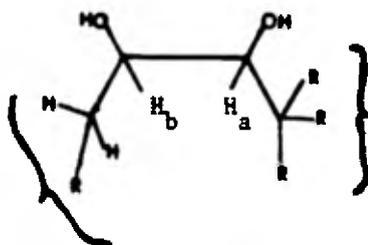
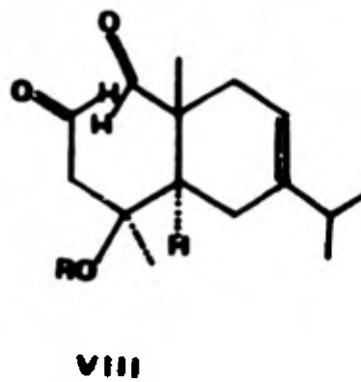
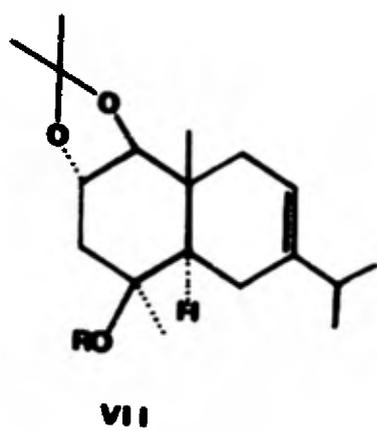
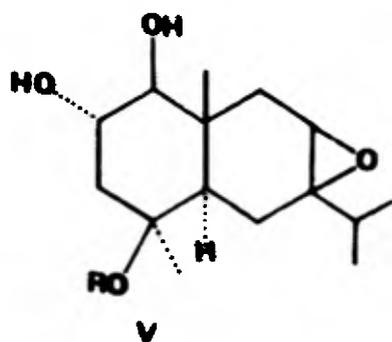


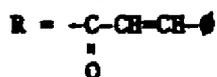
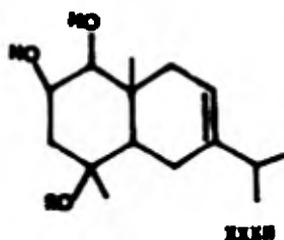
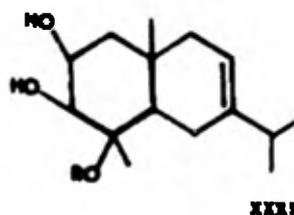
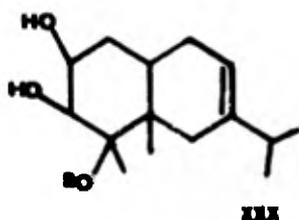
Fig. #2

La disposición de la doble ligadura trisustituida - en la molécula, puede ocupar las posiciones  $C_{6-7}$  ó  $C_{7-8}$  en el esqueleto propuesto.

Los requisitos de multiplicidad de II en RMN'H (espectro #4) para los dos alcoholes vicinales, la existencia de una doble ligadura trisustituida y un éster trans cinámico - terciario en la molécula no pueden ser satisfechos por un esqueleto de guayano ó pseudoguayano, dejando como estructuras probables la de un eremofilano (XXX) y dos estructuras de eudesmano (XXXI) y (XXXII). La discriminación entre estas tres estructuras se basa en los siguientes datos; en la RMN'H (espectro #4) de la sustancia II, se observa una señal a 3.3ppm (d,d;  $J=14,4\text{Hz}$ , 1H) la cual no sufre desplazamiento al aceti-



lar la sustancia II (espectro #10), pero se desplaza a campo alto al realizar la reacción de saponificación (espectro #12), la única explicación posible es la existencia de un metileno  $\alpha$  al éster trans cinámico terciario; donde uno de los protones del metileno sufre un efecto anisotrópico a campo bajo<sup>14</sup>. La proximidad entre el protón 3-ecuatorial y el carbonilo del cinamato es fácilmente visualizada al construir el modelo Dreiding de la sustancia II. Esto es comprobado por experimentos de doble irradiación, así como adición de reactivo de desplazamiento en RMN'H -- que se discutirán cuando se asigne la estereoquímica al producto II.



Por lo discutido anteriormente se desechan las estructuras (XXX) y (XXXI). Además, existe otra evidencia para seleccionar la estructura (XXXII), si el producto tuviera la disposición del diol como se propone en las estructuras (XXX) y (XXXI), la base del alcohol en C-3 aparecería desplazada a campo bajo, debido al efecto anisotrópico, producido por el carbonilo del éster como se discutió anteriormente.

#### Elucidación de la estereoquímica de II.-

La estereoquímica del sesquiterpeno II en los centros quirales C-1 y C-2 fueron determinados por experimentos de doble irradiación y adición de reactivo de desplazamiento (Europio (fod)<sub>3</sub>) en RMN'H como se describe a continuación:

Al adicionar 7.8 mg de reactivo de desplazamiento al producto original II, en el espectro de RMN'H (espectro #18) se observa que las bases de los alcoholes se desplazan a campo bajo, apareciendo la base del alcohol en C-1 a 5.85ppm ( $\Delta\delta = 2.7\text{ppm}$ ) (d, J=10Hz, 1H), en base a esta constante de acoplamiento los protones H-1 y H-2 forman un ángulo diedro según la Ec. de Karplus de aproximadamente  $180^\circ$ , por lo tanto estos protones son trans axiales.

La base del alcohol en C-2 aparece a 6.3ppm ( $\Delta\delta=2.6$  ppm)(d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H). Al irradiar el protón 3-ecuatorial que aparece en este espectro a 4.35ppm ( $\Delta\delta=1.05$ ppm)(d,d; J=14,4Hz, 1H); se simplifica la señal para el protón base de alcohol en C-2, pasando a un triplete con J=10Hz para una disposición trans diaxial entre H-1, H-2 y H-3axial<sup>18</sup> (Fig. #3).

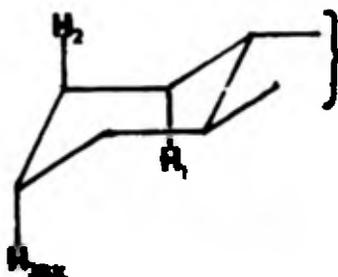


Fig. #3

La adición de 13.6 mg de reactivo de desplazamiento a la sustancia original II (espectro #19) desplaza la base del alcohol en C-2 a campo bajo apareciendo hasta 8.18ppm ( $\Delta\delta=4.41$  ppm)(d,d,d; J=10,10,4Hz; 1H) al irradiar H-2 se observa en este espectro que las señales que aparecen a 5.2ppm ( $\Delta\delta=1.9$ ppm) (d,d; J=14,4Hz, 1H) y 3.6ppm ( $\Delta\delta=2.1$ ppm)(d,d; J=14,10Hz, 1H)-asignadas a los protones 3-ecuatorial y 3-axial, se simplifican a un doblete con J=14Hz que corresponde a un acoplamiento geminal entre H-3ec. y H-3axial<sup>18</sup> (Fig. #4).

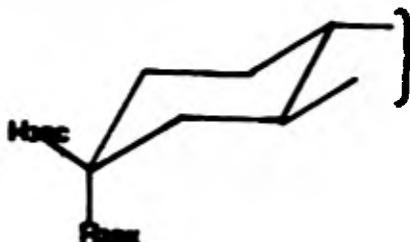


Fig. #4

En el producto de acetilación III también se realizaron experimentos de doble irradiación, obteniéndose los siguientes resultados, en el (espectro #20) para el producto diacetilado se observa que al irradiar la señal que aparece a 1.5--ppm (d,d;  $J=14,10\text{Hz}$ , 1H) asignada al protón 3-axial, la señal para el protón base del acetato en C-2 que aparece a 5.15ppm -- ( $\Delta\delta=1.45\text{ppm}$ )(d,d,d;  $J=10,10,4\text{Hz}$ , 1H) se simplifica a un doblete de dobletes ( $J=10,4\text{Hz}$ , 1H); también se observa que la señal para el protón 3-ecuatorial en 3.3ppm (d,d;  $J=4,14\text{Hz}$ , 1H) se simplifica a un doblete con  $J=4\text{Hz}$  debida al acoplamiento entre el protón en C-2 y 3-ecuatorial, lo que determina la relación-sinclinal entre estos protones<sup>10</sup> (Fig. #5).

En este mismo producto diacetilado III(espectro #21), se efectuó también la irradiación del protón 3-ecuatorial señal que aparece a 3.3ppm (d,d;  $J=14,4\text{Hz}$ , 1H), observándose la simplificación de la señal que aparece a 5.15ppm ( $\Delta\delta=1.45\text{ppm}$ )-(d,d,d;  $J=10,10,4\text{Hz}$ , 1H) para el protón base del acetato en C-2 pasando a un triplete con  $J=10\text{Hz}$ , lo que confirma la relación trans diaxial entre H-1, H-2 y H-3axial (fig. #3).

La irradiación del protón base del acetato en C-2(espectro #22) simplifica la señal que aparece a 3.3ppm (d,d;  $J=14,4\text{Hz}$ , 1H) para el protón 3-ecuatorial pasando a una señal doble con  $J=14\text{Hz}$  debida al acoplamiento entre H-3ecuatorial y H-3axial (Fig. #4).

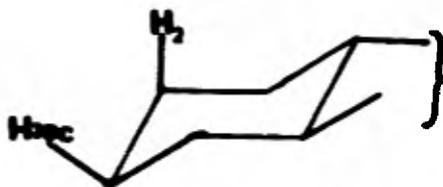


Fig #5

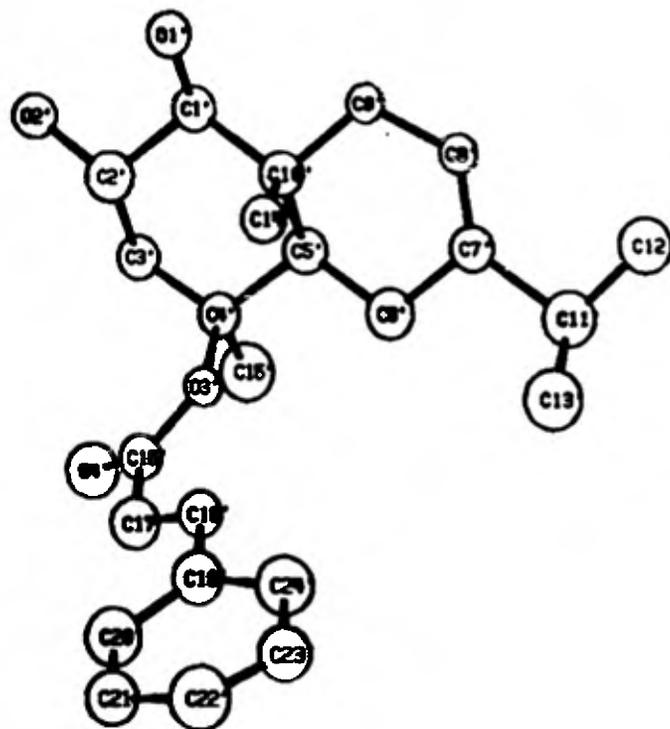
Las anteriores asignaciones se comprueban definitivamente al someter la estructura cristalina de la molécula original II a difracción de Rayos X, obteniéndose el dibujo tridimensional computarizado (espectro #23).

Por lo tanto la estereoquímica para la molécula en los centros asimétricos es 1S, 2R, 4S, 5R y 10R.

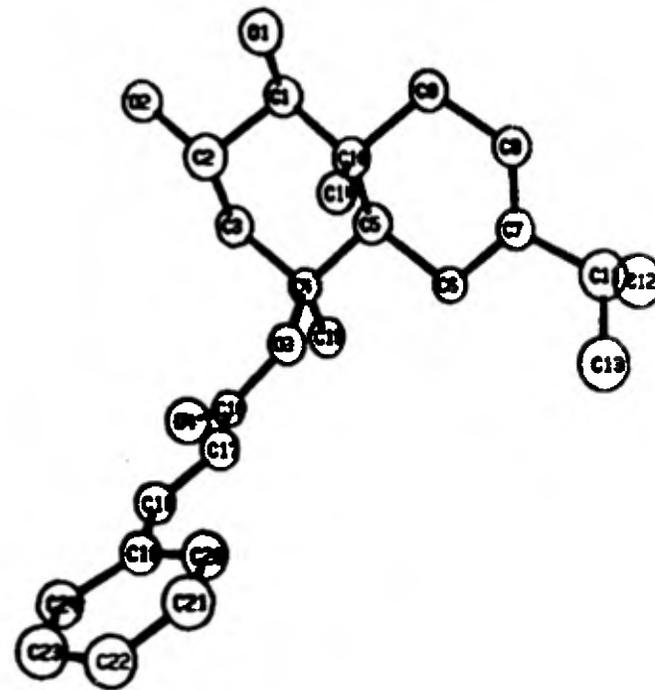
4 $\beta$ -Cinamoiloxi-1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiendesm-7-eno (XXXII)Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  en aparato Varian FT-80Las señales fueron asignadas por comparación<sup>2</sup>.

SEÑAL	Desacoplamiento total (noise decoupling) desplazamiento en ppm	Acoplamiento parcial (off resonance)
C <sub>1</sub>	84.10	dobleto
C <sub>2</sub>	67.65	dobleto
C <sub>3</sub>	41.58	tripleto
C <sub>4</sub>	83.83	singuleto
C <sub>5</sub>	49.33	dobleto
C <sub>6</sub>	23.42	tripleto
C <sub>7</sub>	142.00	singuleto
C <sub>8</sub>	116.12	dobleto
C <sub>9</sub>	21.41	tripleto
C <sub>10</sub>	38.38	singuleto
C <sub>11</sub>	34.97	dobleto
C <sub>12</sub>	21.87	cuarteto
C <sub>13</sub>	21.56	cuarteto
C <sub>14</sub>	13.56	cuarteto
C <sub>15</sub>	24.96	cuarteto
C <sub>1</sub> '	166.10	singuleto
C <sub>2</sub> '	144.55	dobleto
C <sub>3</sub> '	130.31	dobleto
C <sub>4</sub> '	134.67	singuleto
C <sub>5-9</sub> '	128.99	dobleto
C <sub>6-8</sub> '	128.22	dobleto
C <sub>7</sub> '	119.90	dobleto

Conformation A



Conformation B



## CONCLUSIONES

Del estudio fitoquímico de la Verbesina virgata Cav., se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1.) Se aisló un nuevo sesquiterpeno, el ~~4 $\beta$~~ -cinamoiloxi-~~1 $\beta$~~ ,2 ~~$\alpha$~~ -dihidroieudesman-7-eno, cuya elucidación estructural y estereoquímica se llevó a cabo por métodos químicos y espectroscópicos.
- 2.) La confirmación de la estructura y estereoquímica se realizó por difracción de Rayos X. Siendo la primera sustancia del género Verbesina con estudios cristalográficos.
- 3.) La configuración mostrada por el ~~4 $\beta$~~ -cinamoiloxi-~~1 $\beta$~~ ,2 ~~$\alpha$~~ -dihidroieudesman-7-eno apoya la estereoquímica propuesta para otros eudesmanos de este género.

**PARTE EXPERIMENTAL**

(\*) El estudio cristalográfico y el espectro a 200MHz fueron realizados en la Universidad de Luisiana.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato --- Fisher-Jones y no están corregidos. Para las cromatografías en columna se utilizó sílica gel 60 Merck (70-230 Mesh ASTM). La pu reza de los productos y el desarrollo de las reacciones se si--- guió por cromatoplasas de gel de sílice Merck F-254, usando como revelador sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N.

Los análisis elementales fueron realizados por el Dr.- Franz Pascher, en Bonn, República Federal de Alemania.

Las rotaciones ópticas se efectuaron en un polarímetro Perkin-Elmer Mod. 241.

Los espectros de IR fueron corridos en cloroformo  $\delta$  en pastillas de KBr.

Los espectros de ultravioleta fueron determinados en - un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 202.

Los espectros de masas fueron efectuados en un espectró metro Hitachi Perkin-Elmer 6d de doble foco.

Los espectros de RMN'H se realizaron en aparatos 60, -- HA-100 y FT-80A Varian. Los desplazamientos químicos están dados en ppm referidos al tetrametilsilano (TMS) como referencia inter- na. Los espectros de RMN<sup>13</sup>C se efectuaron en el espectrómetro -- FT-80 (20.1 MHz) tomando la misma referencia interna.

## PARTE EXPERIMENTAL

Aislamiento del 4-Cinamoiloxi-1,3-dihidroxiendes-7-eno(I) y del 4 $\beta$ -Cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiendes-7-eno(II):

La Verbesina virgata Cav., se recolectó en Mayo de --- 1979 a la altura del kilómetro 190 de la carretera México-Lare-- do. La planta secada a temperatura ambiente se deshojó, produ-- ciéndose 2 Kgs. de hoja seca, la cual fué extraída con cloroformo. De 180 g. de extracto obtenido se tomó una alcuota de 60g- y fué separada en sus componentes por medio de una columna empa-- cada con SiO<sub>2</sub>, utilizando como eluyente una mezcla de cloroformo-- acetona de polaridad creciente, iniciándose con cloroformo -- 100%.

De las fracciones eluidas con cloroformo-acetona (8:2) se obtuvieron 2 grs.(rend. .1%) de un producto sólido cristalino con p.f. de 164-168°C(II); la muestra analítica se obtuvo por re-- cristalizaciones sucesivas acetona-hexano hasta p.f. constante - de 170-171°C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>)(espectro #3)  $\lambda_{m\acute{a}x.}$ : 3400 (oxhidrilo), -- 1710(carbonilo de éster), 1640(doble ligadura conjugada), 1580-- cm<sup>-1</sup>(dobles ligaduras aromáticas).

RMN<sup>1</sup>H(200 MHz)(espectro #4)  $\delta$ : 7.62ppm(d, J=16Hz, 1H); 6.33ppm(d, J=16Hz, 1H); 7.33ppm(m, 5H); 5.35ppm(m, 1H, H-8); --- 3.77ppm(d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H, H-2); 3.3ppm(d,d; J=14,4Hz, 1H,- H-3ec.); 3.15ppm(d, J=10Hz, 1H, H-1); 1.64ppm(s, 3H, Me en C-4); 1.05ppm(d, J=6Hz, 6H, Metilos en C-11); 1.00ppm(s, 3H, Me en --- C-10).

U.V.: 275nm ( $\epsilon$  = 18,200)

E.M. : m/z 236(384-148)(41.6%); m/z 161(100%); m/z --  
131(47.6%).

Análisis elemental calculado para:  $C_{24}H_{32}O_4$ . P.M.=384

C-74.97%, H-8.27%, O-16.70%.

Encontrado: C-74.99%, H-8.27%, O-16.70%.

$$[\alpha]_D^{20} = -21.1^\circ (\text{CHCl}_3).$$

De las fracciones eluidas con cloroformo-acetona ---  
(7:3) se obtuvieron 3 grs.(rend. .15%) de una sustancia crista-  
lina con p.f.de 133-135°C, la muestra analítica se obtuvo por -  
recristalizaciones de acetona-hexano hasta p.f. de 137-138°C(I).

I.R.( $\text{CHCl}_3$ )(espectro #1)  $\bar{\nu}$  máx.: 3400(oxhidrilo), 1710  
(carbonilo de éster), 1640(doble ligadura conjugada),  $1580\text{cm}^{-1}$ -  
(dobles ligaduras aromáticas).

RMN'H(80 MHz)(espectro #2)  $\delta$ : 7.6ppm(d, J=16Hz, 1H);-  
6.3ppm(d, J=16Hz, 1H); 7.35ppm(m, 5H); 5.35ppm(m, 1H, H-8); ---  
4.85ppm(m, 1H, H-3); 3.85ppm(m, 1H, H-1); 1.63ppm(s, 3H, Me en-  
C-4); 1.05ppm(d, J=6Hz, 6H, Metilos en C-11); 1.00ppm(s, 3H, Me  
en C-10).

U.V. : 275nm ( $\epsilon = 18,200$ ).

E.M. :  $M^+$  384; m/z 236(384-148)(100%); m/z 174(76.8%);  
m/z 131(68.5%).

Análisis elemental calculado para:  $C_{24}H_{32}O_4$ . P.M. = 384.

C-74.97%, H-8.39%, O-16.65%.

Encontrado: C-74.80%, H-8.39%, O-17.03%.

$$[\alpha]_D^{20} = -24.6^\circ (\text{CHCl}_3)$$

Obtención del 4 $\beta$ -Cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -diacetoxieudesm-7-eno(III), - del 4 $\beta$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ -acetoxi-2 $\alpha$ -hidroxieudesm-7-eno(IIIa) y del 4 $\beta$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ -hidroxi-2 $\alpha$ -acetoxieudesm-7-eno(IIIb):

A una solución de (50 mg) de II en (1 ml) de piridina- se le adicionó anh. acético (1 ml), se dejó a temperatura ambien- te durante 30'. Posteriormente la mezcla de reacción fué diluf- da con H<sub>2</sub>O (5 ml), extraída con CHCl<sub>3</sub> (3 x 10 ml) y la fase orgá- nica se trató de la manera usual: se lavó con HCl 10%, con solu- ción saturada de NaHCO<sub>3</sub> y con H<sub>2</sub>O a neutralidad; se secó con --- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se concentró al vacío; obteniéndose --- tres productos aceitosos (III, IIIa, IIIb) que fueron separados- por cromatografía en placa preparativa con una mezcla acetato de etilo-cloroformo (3:7).

(III) I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #9)  $\bar{\nu}$  máx.: 1710 (carbonilo - de éster); 1740 (carbonilo de actato); 1630 (doble ligadura conju- gada); 1580 cm<sup>-1</sup> (dobles ligaduras aromáticas).

RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) (espectro #10)  $\delta$ : 7.65 ppm (d, J=16 Hz, 1H); 6.53 ppm (d, J=16 Hz, 1H); 7.35 ppm (m, 5H); 5.35 ppm (m, 1H, H-8); 5.15 ppm (d, d, d; J10, 104 Hz, 1H, H-2); 4.85 ppm (d, 1H, H-1); 3.5 ppm (d, d; J=14, 4 Hz, 1H, H-3ec.); 2.15 ppm (s, 3H, Me del acetato en -- C-2); 2.00 ppm (s, 3H, Me en C-1); 1.64 ppm (s, 3H, Me en C-4); 1.1 ppm (s, 3H, Me en C-10); 1.05 ppm (d, J=6 Hz, 6H, Metilos en C-11).

E.M. : m/z 320 (468-148) (1.2%); m/z 260 (320-60) -- (6.5%); m/z 200 (260-60) (100%).

(IIIa) I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #5)  $\bar{\nu}$  máx.: 3400 (oxhidrilo); 1735 (carbonilo de acetato); 1710 (carbonilo de éster); 1640 (doble ligadura conjugada); 1580 cm<sup>-1</sup> (dobles ligaduras armáticas).

RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) (espectro #6)  $\delta$ : 7.6 ppm (d, J=16 Hz, 1H); 6.25 ppm (d, J=16 Hz, 1H); 7.4 ppm (m, 5H); 5.35 ppm (m, 1H, H-8); -

4.65ppm (d, J=10Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 3.85ppm (d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 3.3ppm (d,d; J=14,4Hz, 1H, H<sub>3ec.</sub>); 2.12ppm (s, 3H, Me del acetato en C<sub>1</sub>); 1.64ppm (s, 3H, 3H, Me en C<sub>4</sub>); 1.2ppm (s, 3H, Me en C<sub>10</sub>); 1.07ppm (d, J=6Hz, 6H, - Metilos en C<sub>11</sub>).

(IIIb) I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #7)  $\checkmark$  máx.: 3400 (oxhidrilo); --- 1740 (carbonilo de acetato); 1710 (carbonilo de éster); 1630 (doble ligadura conjugada); 1580cm<sup>-1</sup> (dobles ligaduras aromáticas).

RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) (espectro #8)  $\delta$ : 7.6ppm (d, J=16Hz, 1H); 6.35ppm (d, J=16Hz, 1H); 7.4ppm (m, 5H); 5.45ppm (m, 1H, H<sub>8</sub>); 3.3ppm (d,d; J=14,4Hz, 1H, H<sub>3ec.</sub>); 5.0ppm (d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 3.3ppm (d, J=10Hz, 1H H<sub>1</sub>); 2.1ppm (s, 3H, Me del acetato en C<sub>2</sub>); 1.6ppm (s, 3H, Me en C<sub>4</sub>); 1.25ppm (s, 3H, Me en C<sub>10</sub>); 1.07ppm (d, J=6Hz, 6H, Metilos en C<sub>11</sub>).

Obtención del 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ ,4 $\beta$ -trihidroxiendes-7-eno (IV):

A una solución de (50 mg) de II en (15 ml) de MeOH, se le adicionaron (500 mg) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y una solución de KOH/MeOH al 1% (15 ml), la mezcla de reacción se filtró, se concentró al vacío y se extrajo con CHCl<sub>3</sub>; - la fase orgánica se lavó con HCl al 5% (3 x 10 ml), con NaHCO<sub>3</sub> al 10% (3 x 10 ml) y con H<sub>2</sub>O hasta pH neutro; se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y concentró al vacío. Se recrystalizó de acetona-éter isopropílico, obteniéndose 16.5 mg (rend. 33%) de IV con un p.f. de 120-121°C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #11)  $\checkmark$  máx.: 3400(oxhidrilo); 2920 cm<sup>-1</sup> (ligadura alifática).

RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) (espectro #12)  $\delta$ : 5.35ppm (m, 1H, H<sub>8</sub>); 3.9ppm (d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 3.08ppm (d, J=10Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 3.3ppm (d,d; J=14,4Hz, 1H, H<sub>3ec.</sub>); 1.25ppm (s, 3H, Me en C<sub>4</sub>); 1.02ppm (d, J=6Hz, 6H, Metilos en C<sub>11</sub>); 1.00ppm (s, 3H, Me en C<sub>10</sub>).

E.M. : M<sup>+</sup> 254; m/z 236(254-148)(14.6%); m/z 218(236-18)(5%); - m/z 200(218-18)(2.4%).

Obtención del epóxido del 4 $\beta$ -cinamiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7-eno (V):

A una solución de (50 mg) de II en (7 ml) de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; se le -  
adicionó ác. m-cloroperbenzoico (50 mg) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 mg); la reacción se -  
dejó a temperatura ambiente con agitación constante, siguiéndose por croma  
tografía en capa fina, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con una -  
solución de NaHCO<sub>3</sub> al 10% (3 x 10 ml), con H<sub>2</sub>O (3 x 15 ml); con solución sa  
turada de NaCl, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y concentró al vacío. -  
Obteniéndose el producto (V) que se recrystalizó de hexano-éter isopropílico  
20 mg (rend. 40%) con un p.f. de 140-141°C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #13)  $\bar{\nu}$  máx.: 3400 (oxhidrilo); 1720 (car  
bonilo de éster); 1640 (doble ligadura conjugada); 1580cm<sup>-1</sup> (dobles ligadu  
ras aromáticas).

RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) (espectro #14)  $\delta$ : 7.55ppm (d, J=16Hz, 1H); 6.57-  
ppm (d, J=16Hz, 1H); 7.3ppm (m, 5H); 3.6ppm (d,d,d; J=10,10,4Hz, 1H, H<sub>2</sub>); -  
3.15ppm (d, J=10Hz, 1H), H<sub>1</sub>); 3.3ppm (d,d; J=14,4Hz, 1H, H<sub>3ec.</sub>); 1.6ppm --  
(s, 3H, Me en C<sub>4</sub>); 1.12ppm (d, J=6Hz, 6H, Metilos en C<sub>11</sub>); 1.00ppm (s, 3H,  
Me en C<sub>10</sub>).

E.M. : m/z 252(400-148)(100%); m/z 234(252-18)(7.7%); m/z 212-  
(234-18)(2.5%).

Obtención del 4 $\beta$ -(3-fenilpropionato)-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihidroxiudesm-7-eno (VI):

Se suspenden (5 mg) de catalizador Pd/C al 10% en acetato de  
etilo (5 ml) y se ñaden (50 mg) de II, se coloca en atmósfera de hidróge  
no con agitación continua, siguiéndose la reacción por cromatografía en -  
capa fina. El producto de reacción se filtró, concentró al vacío obteni  
éndose un aceite, 40 mg (rend. 80%).

I.R. (CHCl<sub>3</sub>) (espectro #A)  $\bar{\nu}$  máx.: 3400 (Oxhidrilo), --

1720 (carbonilo de éster);  $1600\text{cm}^{-1}$  (doble ligadura aromática).

RMN'H (80 MHz)(espectro #B)  $\delta$ : 7.15ppm (m, 5H); 5.25ppm (m, 1H,  $H_8$ ); 3.35ppm (d,d,d;  $J=10,10,4\text{Hz}$ , 1H,  $H_2$ ); 3.1ppm (d,  $J=10\text{Hz}$ , 1H,  $H_1$ ); 2.65ppm (d,d,d;  $J=14,4\text{Hz}$ , 1H,  $H_{3ec}$ ); 1.5ppm (s, 3H, Me en  $C_4$ ); 1.0ppm (d,  $J=6\text{Hz}$ , 6H, Metilos en  $C_{11}$ ); 0.8ppm (s, 3H, Me en  $C_{10}$ ).

E.M.  $M^+$  386;  $m/z$  236(386-150)(40.6%);  $m/z$  218(236-18);  $m/z$  200-(218-18).

Obtención del 4 $\alpha$ -cinamoiloxi-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -isopropilidendioxiudesm-7-eno (VII):

A una solución de (50 mg) de II en acetona anhidra (25 ml), se le adicionó ác. p-toluensulfónico (10 mg) y para eliminar la humedad del medio malla molecular y  $\text{CuSO}_4$  anh., se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 24 Horas, con agitación continua; siguiéndose la reacción por cromatografía en capa fina; la mezcla de reacción se filtró, se vertió sobre una solución de  $\text{NaHSO}_3$  al 5%, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  y se concentró al vacío, obteniéndose 15 mg (rend. 30%) de VII.

I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ) (espectro #15)  $\checkmark$  máx. 1700 (carbonilo de éster);- 1640 (doble ligadura conjugada);  $1580\text{cm}^{-1}$  (dobles ligaduras aromáticas).

RMN'H (80 MHz)(espectro #16)  $\delta$ : 7.6ppm (d,  $J=16\text{Hz}$ , 1H); 6.3ppm (d,  $J=16\text{Hz}$ , 1H); 7.35ppm (m, 5H); 5.35ppm (m, 1H,  $H_8$ ); 3.75ppm (d,d,d;  $J=10,10,4\text{Hz}$ , 1H,  $H_2$ ); 3.4ppm (d,d;  $J=14,4\text{Hz}$ , 1H,  $H_{3ec}$ ); 3.15ppm (d,  $J=10\text{Hz}$ , 1H,  $H_1$ ); 1.65ppm (s, 3H, Me en  $C_4$ ); 1.4ppm (s, 3H, Me del isopropiliden);- 1.35ppm (s, 3H, Me del isopropiliden); 1.1ppm (s, 3H, Me en  $C_{10}$ ); 1.05ppm (d,  $J=6\text{Hz}$ , Metilos en  $C_{11}$ ).

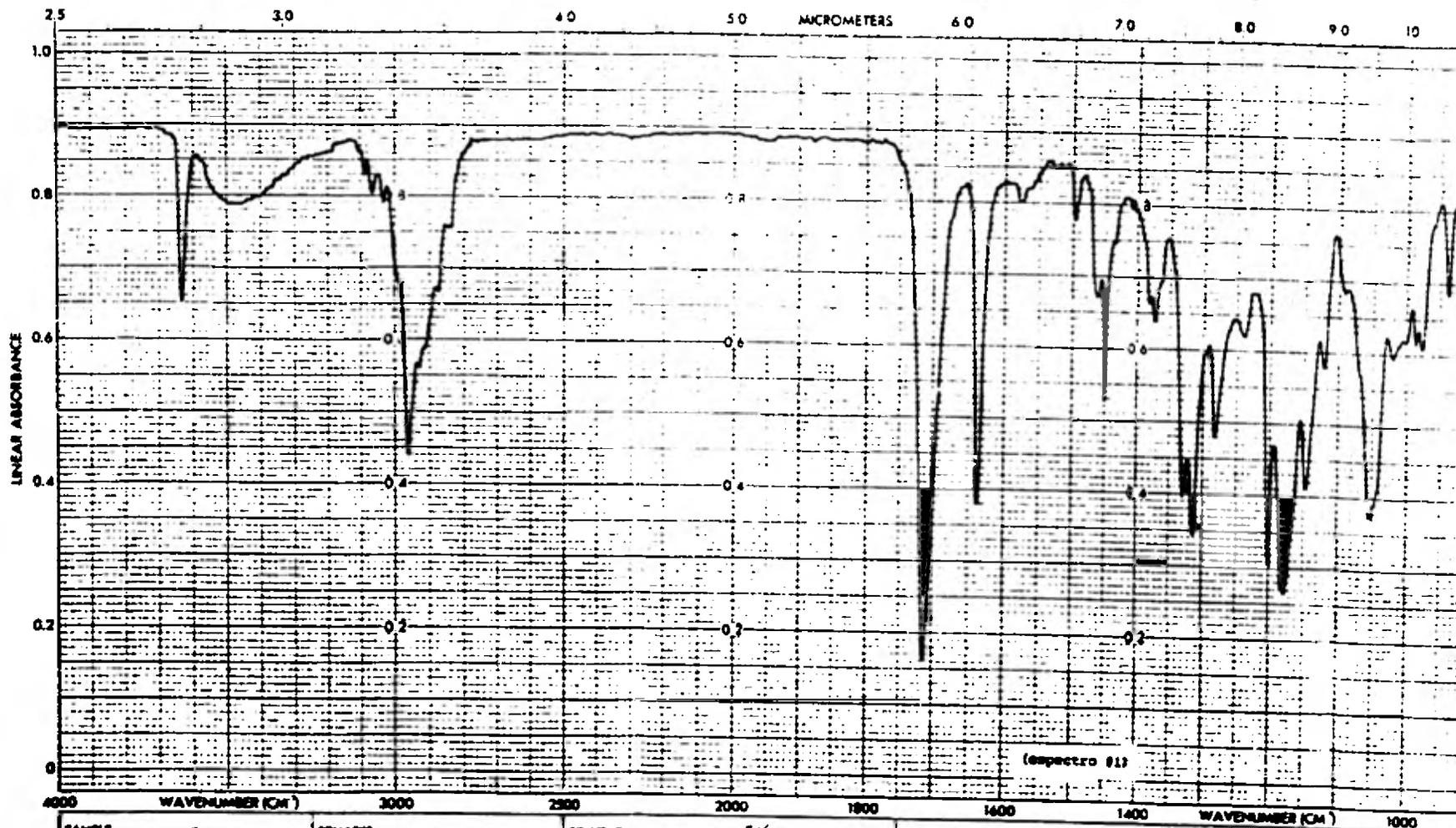
E.M. :  $m/z$  276(424-148)(55%);  $m/z$  218(276-58)(2.5%).

Obtención del 1-(4-Cinamoiloxi-4-butenal)-2-metanal-2-metil-5-isopropilciclohexen-4,5-eno (VIII):

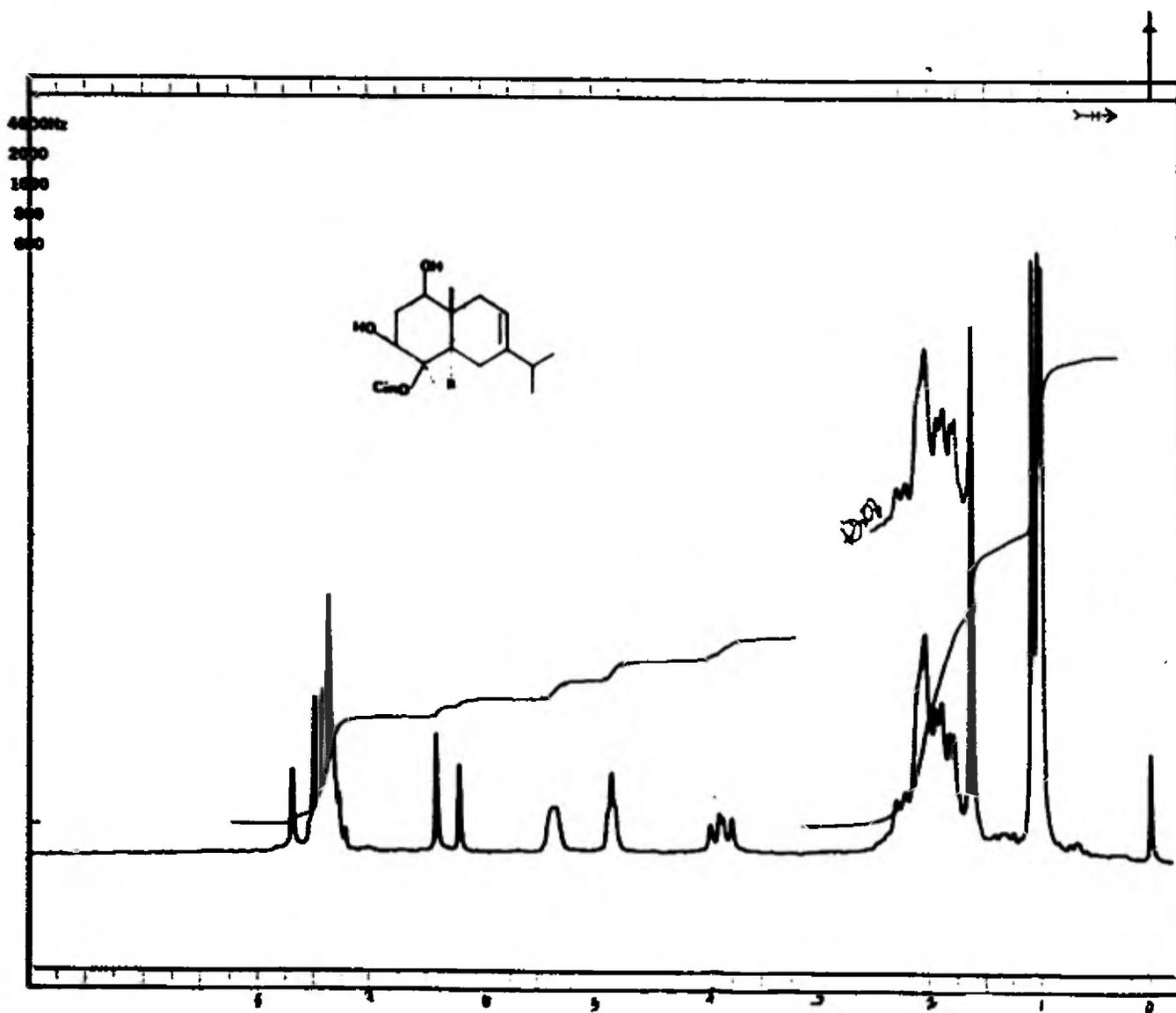
A (10 mg) de II se le adicionaron (5 ml) de éter etílico y (10 mg) de  $H_5IO_6$ , la reacción se dejó a temperatura ambiente y se siguió por cromatografía en capa fina. A la mezcla de reacción se le adicionó agua, se extrajo con  $CHCl_3$  y se trató de la manera usual, obteniéndose 6 mg. de VIII, la cual no es estable a temperatura ambiente.

RMN'H (80 MHz) (Espectro # 17)  $\delta$ : 9.55ppm (m, 1H); 9.45 -- ppm (s, 1H); 7.6ppm (d, J=16Hz, 1H); 6.20ppm (d, J=16Hz, 1H); 7.35-ppm (m, 5H) 5.35ppm (m, 1H,  $H_8$ ); 1.6ppm (s, 3H, Me en  $C_4$ ); 1.25ppm (s, 3H, Me en  $C_{10}$ ); 1.1ppm (t, J=6Hz, 6H, Metilos en  $C_{11}$ ).

ESPECTROS



SAMPLE	60	REMARKS	SOLVENT	<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	ABSCISSA	EXPANSION	1	SCAN TIME	12	EXPAND	
			CONCENTRATION	<i>5mg/ml</i>	REP SCAN		SUPPRESSION		RESPONSE	1	ANGLE B
ORIGIN	<i>N. H. C.</i>		CELL PATH	<i>40"</i>	HIGH LIMIT		TIME DRIVE		ZIT PROGRAM	<i>8</i>	PSE SCAN
			REFERENCE	<i>10"</i>	LOW LIMIT						



FT-80A SPECTRUM NO. 718  
 OPERATOR YS DATE 2/13  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE M 172  
PF 133-35°C.

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 100%  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ RPM TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1200 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 0  
 ACQUISITION TIME (AT) 2.0 SEC  
 PULSE WIDTH (PW) 51 SEC  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ SEC  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

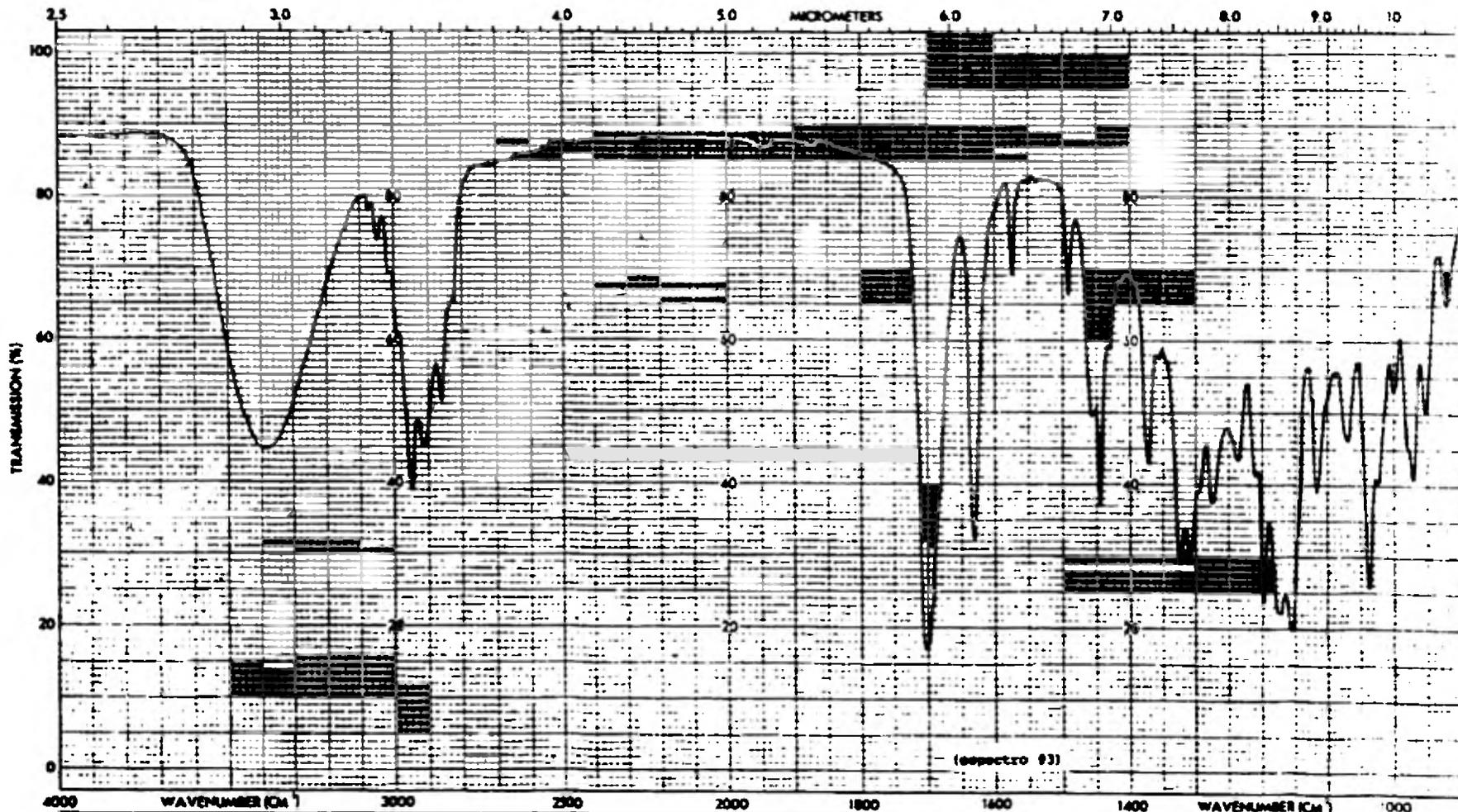
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) -1.0 SEC  
 WIDTH OF PLOT (WP) 500 Hz  
 END OF PLOT (EP) -100 Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 50 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 50  
 REFERENCE LINE (RL) 70

(SPECTRUM 02)



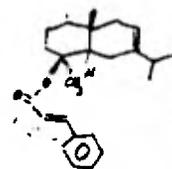


SAMPLE <u>8... 76</u>		REMARKS	SOLVENT <u>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>	ABSCISSA		SCAN TIME	EXPANSION
ORIGIN <u>4-455</u>			CONCENTRATION <u>0.1 mg/ml</u>	REP. SCAN	EXPANSION	RESPONSE	SINGLE BEA
			CELL PATH <u>16</u>	HIGH LIMIT	SUPPRESSION	SUT PROGRAM	REF. VALUE
			REFERENCE <u>100</u>	LOW LIMIT	TIME DRIVE		

**BRUKER**  
**SPECTROSPIN**

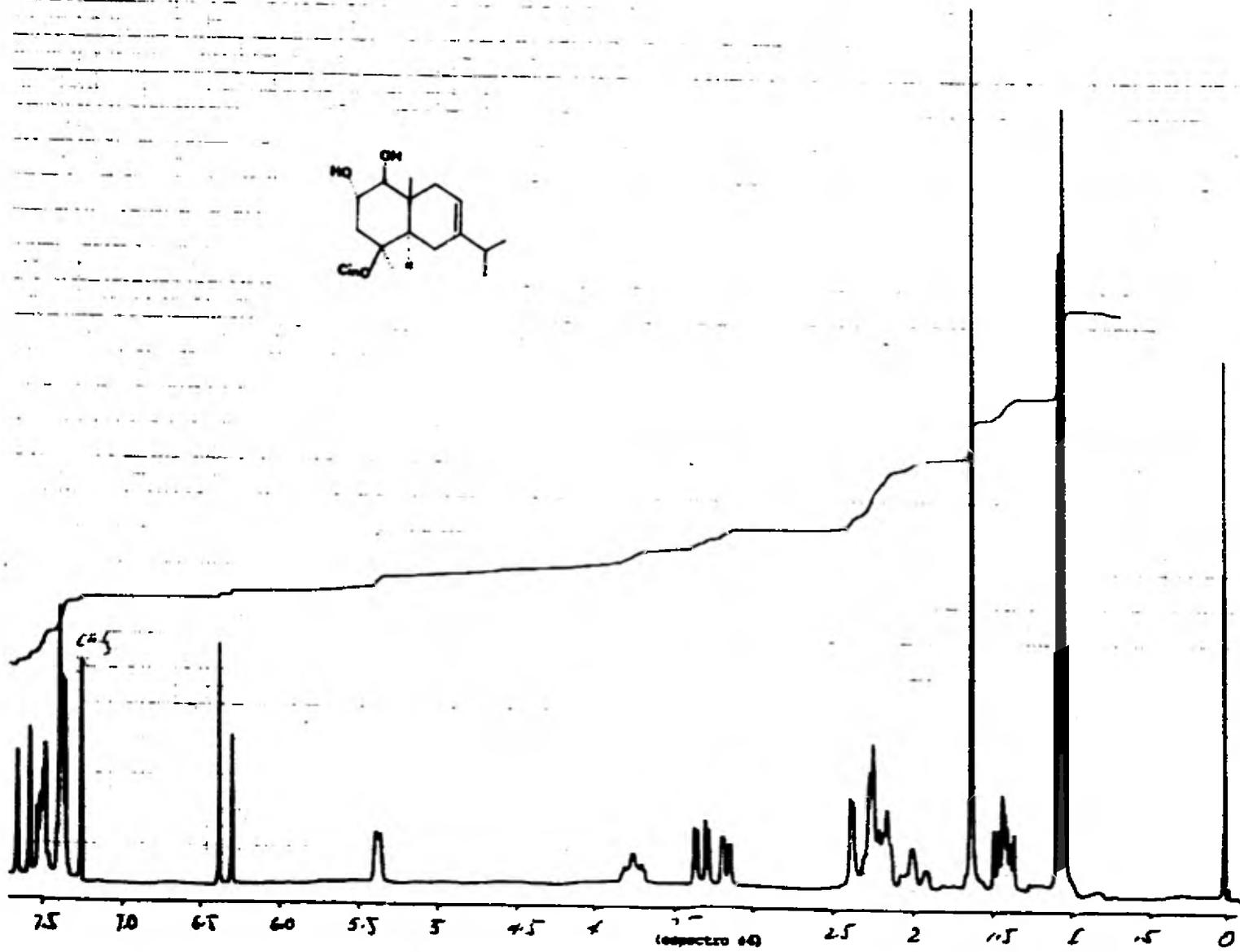
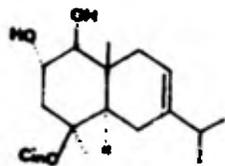
200 MHz-<sup>1</sup>H-  
Spectrum

Sample: 100-211-11  
 Name: 100-211-11  
 Date:  M  D  Y  W  W  W  
 Conc: \_\_\_\_\_  
 Solvent: CDCl<sub>3</sub>  
 Lab: \_\_\_\_\_  
 Reference: \_\_\_\_\_  
 Temp:  °C or  °F  
 Comments: \_\_\_\_\_

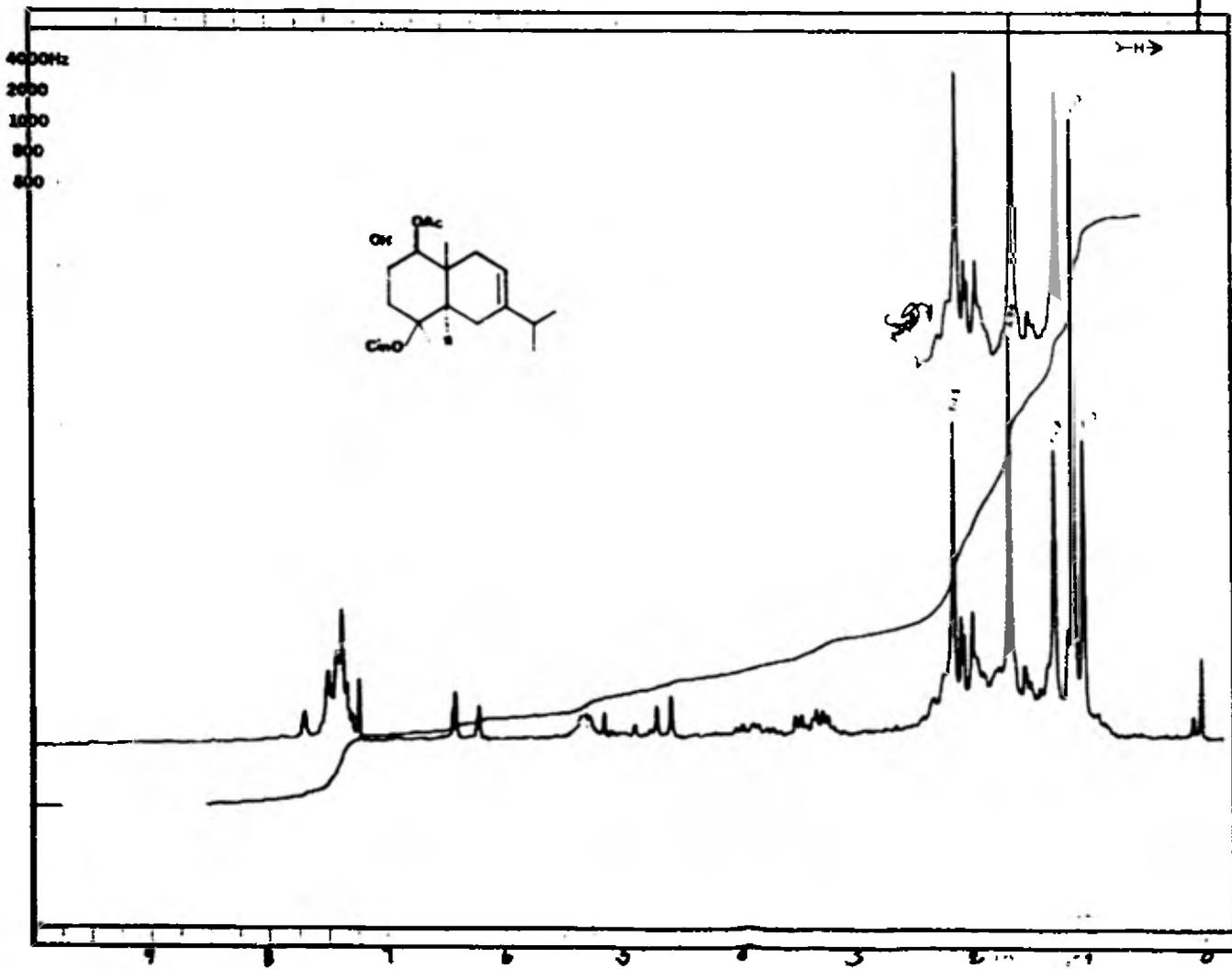


Integration:  ON  OFF  
 01 \_\_\_\_\_  
 02 \_\_\_\_\_  
 03 \_\_\_\_\_  
 04 \_\_\_\_\_  
 05 \_\_\_\_\_  
 06 \_\_\_\_\_  
 07 \_\_\_\_\_  
 08 \_\_\_\_\_  
 09 \_\_\_\_\_  
 10 \_\_\_\_\_  
 11 \_\_\_\_\_  
 12 \_\_\_\_\_  
 13 \_\_\_\_\_  
 14 \_\_\_\_\_  
 15 \_\_\_\_\_  
 16 \_\_\_\_\_  
 17 \_\_\_\_\_  
 18 \_\_\_\_\_  
 19 \_\_\_\_\_  
 20 \_\_\_\_\_  
 21 \_\_\_\_\_  
 22 \_\_\_\_\_  
 23 \_\_\_\_\_  
 24 \_\_\_\_\_  
 25 \_\_\_\_\_  
 26 \_\_\_\_\_  
 27 \_\_\_\_\_  
 28 \_\_\_\_\_  
 29 \_\_\_\_\_  
 30 \_\_\_\_\_  
 31 \_\_\_\_\_  
 32 \_\_\_\_\_  
 33 \_\_\_\_\_  
 34 \_\_\_\_\_  
 35 \_\_\_\_\_  
 36 \_\_\_\_\_  
 37 \_\_\_\_\_  
 38 \_\_\_\_\_  
 39 \_\_\_\_\_  
 40 \_\_\_\_\_  
 41 \_\_\_\_\_  
 42 \_\_\_\_\_  
 43 \_\_\_\_\_  
 44 \_\_\_\_\_  
 45 \_\_\_\_\_  
 46 \_\_\_\_\_  
 47 \_\_\_\_\_  
 48 \_\_\_\_\_  
 49 \_\_\_\_\_  
 50 \_\_\_\_\_  
 51 \_\_\_\_\_  
 52 \_\_\_\_\_  
 53 \_\_\_\_\_  
 54 \_\_\_\_\_  
 55 \_\_\_\_\_  
 56 \_\_\_\_\_  
 57 \_\_\_\_\_  
 58 \_\_\_\_\_  
 59 \_\_\_\_\_  
 60 \_\_\_\_\_  
 61 \_\_\_\_\_  
 62 \_\_\_\_\_  
 63 \_\_\_\_\_  
 64 \_\_\_\_\_  
 65 \_\_\_\_\_  
 66 \_\_\_\_\_  
 67 \_\_\_\_\_  
 68 \_\_\_\_\_  
 69 \_\_\_\_\_  
 70 \_\_\_\_\_  
 71 \_\_\_\_\_  
 72 \_\_\_\_\_  
 73 \_\_\_\_\_  
 74 \_\_\_\_\_  
 75 \_\_\_\_\_  
 76 \_\_\_\_\_  
 77 \_\_\_\_\_  
 78 \_\_\_\_\_  
 79 \_\_\_\_\_  
 80 \_\_\_\_\_  
 81 \_\_\_\_\_  
 82 \_\_\_\_\_  
 83 \_\_\_\_\_  
 84 \_\_\_\_\_  
 85 \_\_\_\_\_  
 86 \_\_\_\_\_  
 87 \_\_\_\_\_  
 88 \_\_\_\_\_  
 89 \_\_\_\_\_  
 90 \_\_\_\_\_  
 91 \_\_\_\_\_  
 92 \_\_\_\_\_  
 93 \_\_\_\_\_  
 94 \_\_\_\_\_  
 95 \_\_\_\_\_  
 96 \_\_\_\_\_  
 97 \_\_\_\_\_  
 98 \_\_\_\_\_  
 99 \_\_\_\_\_  
 100 \_\_\_\_\_

File: 100-211-11  
 Name: 100-211-11







FT-80A SPECTRUM NO. 217  
 OPERATOR AS DATE 12/17/70  
 NUCLEUS <sup>1</sup>H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE MMH<sub>2</sub>  
12.760

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 2366  
 SPIN RATE 40 rps TEMP 1 °C  
 INSERT \_\_\_\_\_

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 120 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 50  
 ACQUISITION TIME (AT) 2.0 sec  
 PULSE WIDTH (PW) 48 sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

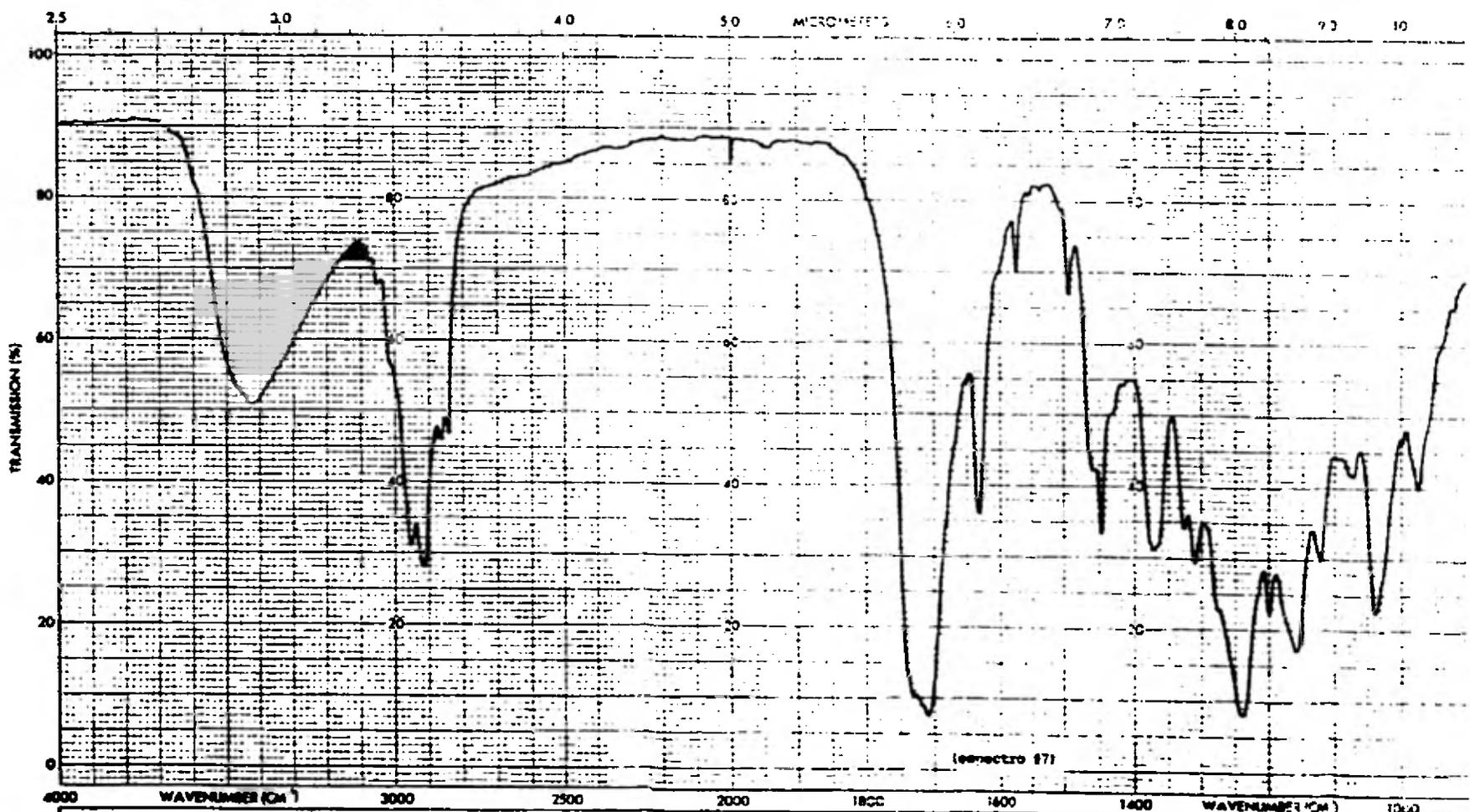
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS ENHANCEMENT (SEL) 1.4 sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) 200 Hz  
 END OF PLOT (EP) -100 Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 200 Hz  
 END OF CHART (EC) 0 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 100  
 REFERENCE LINE (RL) 200

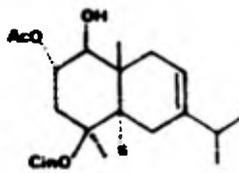
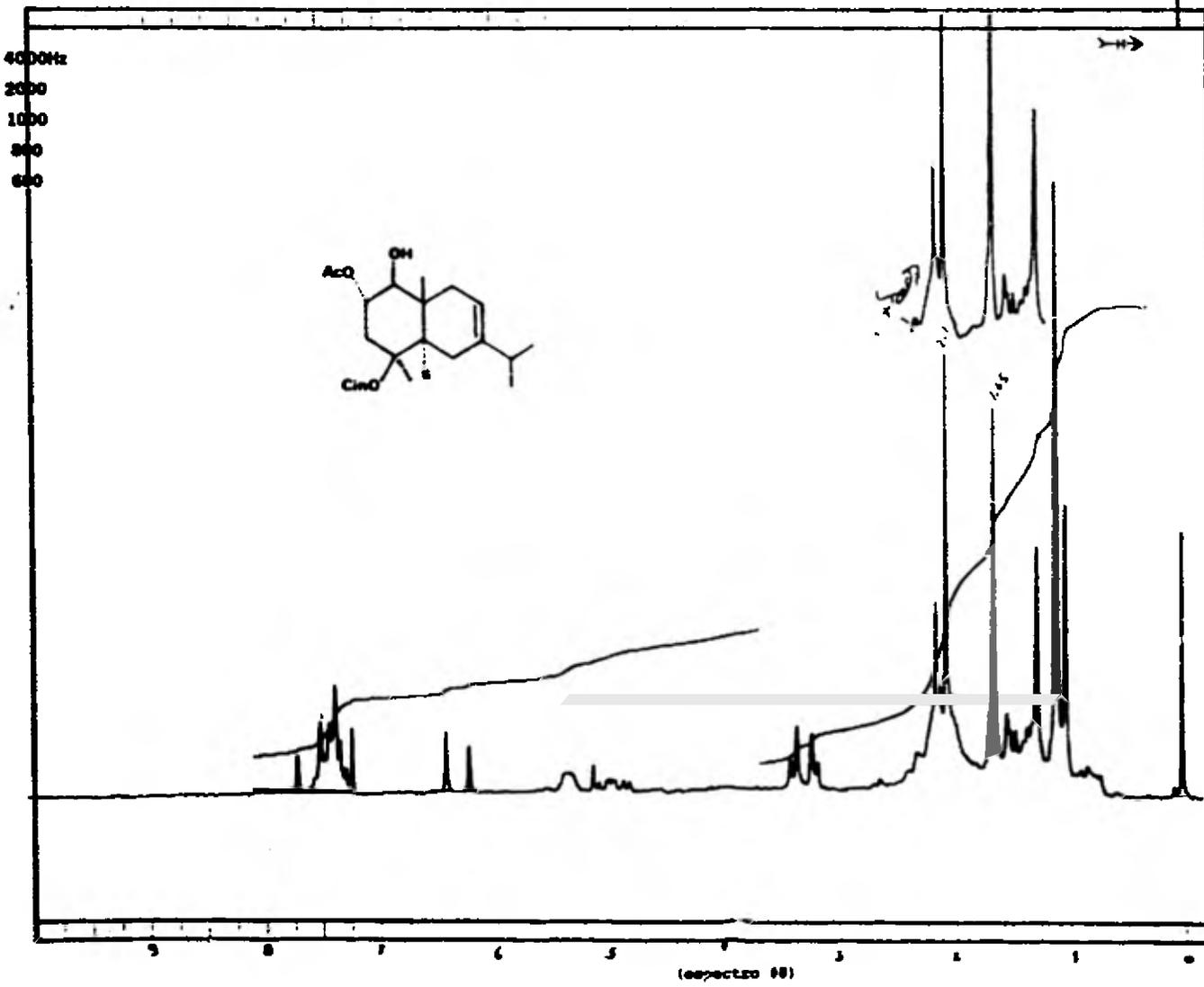
(spectrum 46)





(spectro 87)

SAMPLE		REMARKS <chem>C1=CC=C(C=C1)C</chem>	SOLVENT		ABSCISSA		SCAN TIME		EXPAND C
ORIGIN			CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REP SCAN	EXPANSION	RESPONSE	SPACE BE
					HIGH LIMIT	SUPPRESSION	SLIT PROGRAM	PRE CAMP	
					LOW LIMIT	TIME DRIVE			



FT-80A SPECTRUM NO. 719  
 OPERATOR JS DATE 12/1/68  
 NUCLEUS 1 FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE M. P. 12

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL DS  
 SPIN RATE 2 rpm TEMP 1 °C  
 INSERT \_\_\_\_\_

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 120 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 50  
 ACQUISITION TIME (AT) 1.0 sec  
 PULSE WIDTH (PW) 15 sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) 75

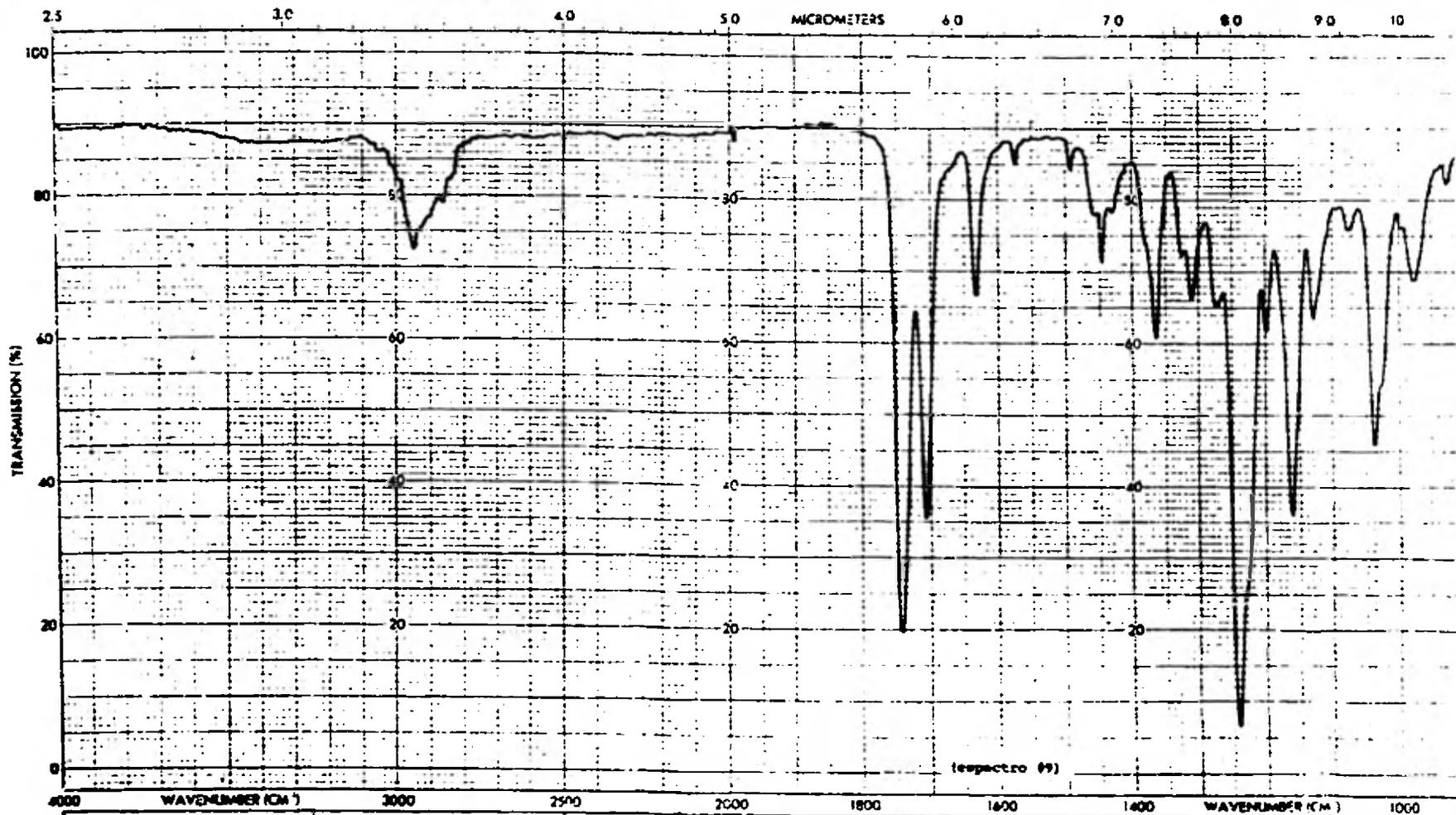
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) 14 sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) 50 Hz  
 END OF PLOT (EP) -1A Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 80 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) 1.4

(spectro 88)





SAMPLE	REMARKS	SOLVENT	ABSCISSA	SCAN TIME	EXPANSION
ORIGIN		CONCENTRATION	REP SCAN	RESPONSE	SINGLE 8
		CELL PATH	HIGH LIMIT	SPLIT PROGRAM	7% CAL
		REFERENCE	LOW LIMIT		
			TIME DRIVE		

FT-80A SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
 OPERATOR KJ DATE 11/10/70  
 NUCLEUS 1 FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTINGS \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 1111

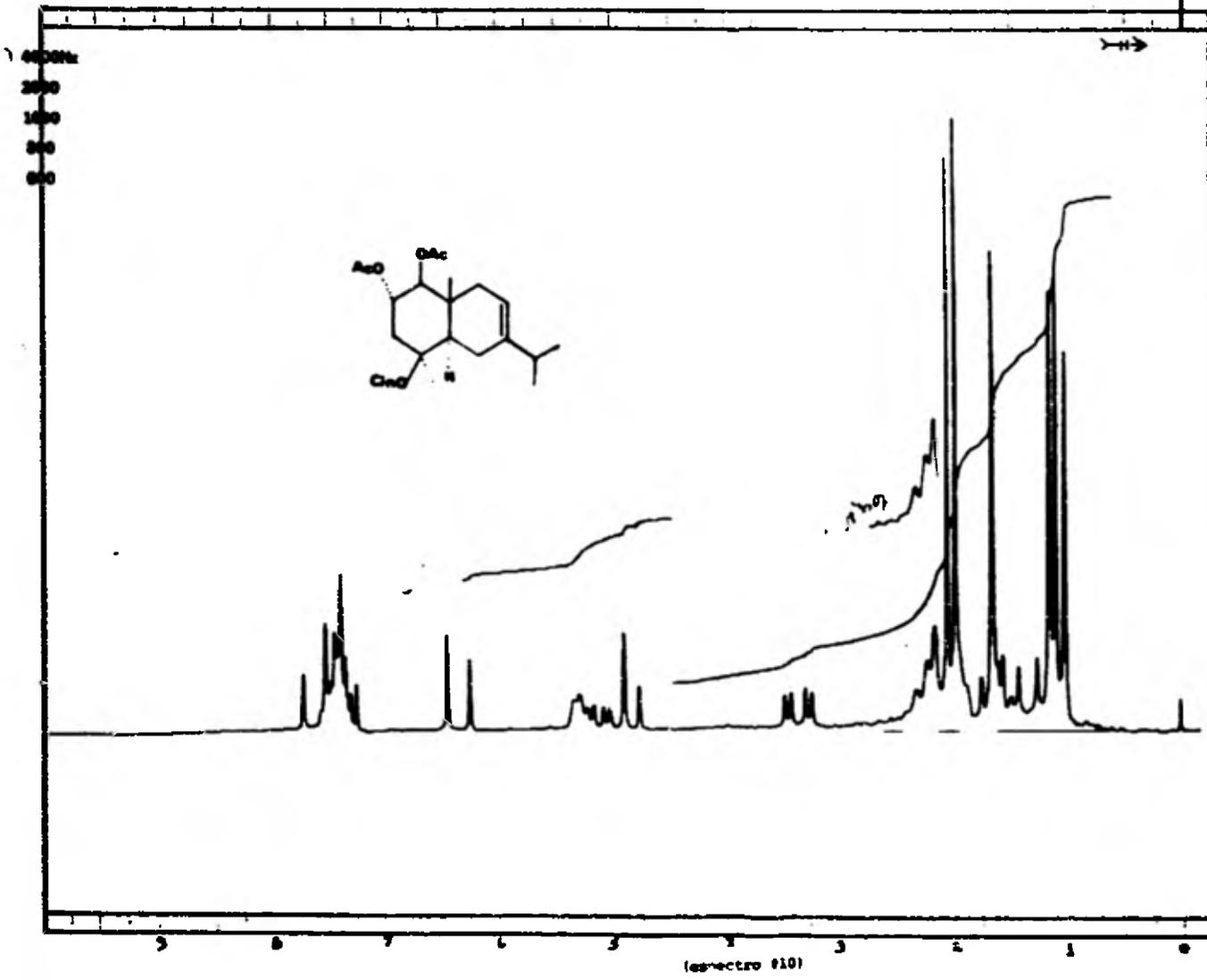
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INVERT \_\_\_\_\_

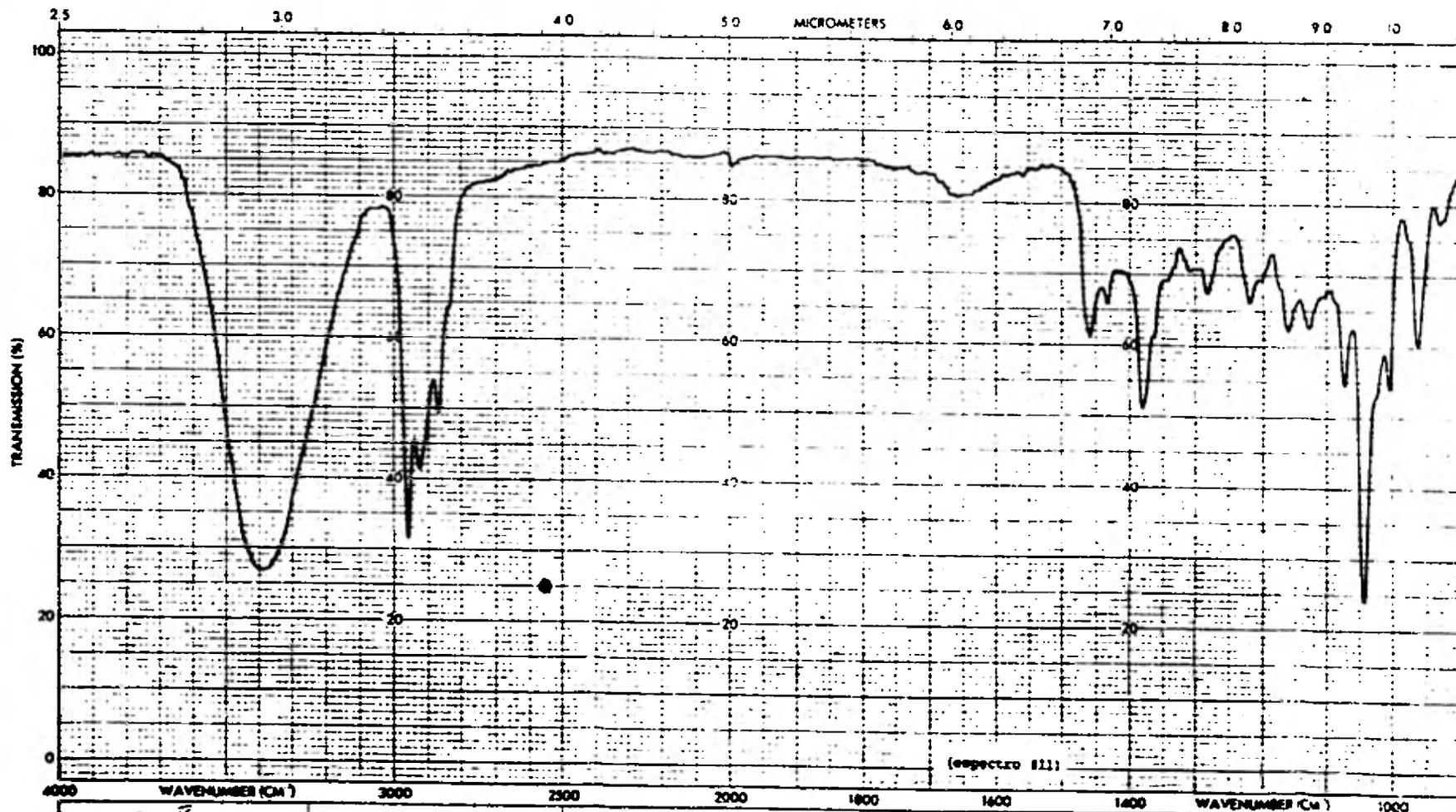
ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SIG. ENHANCEMENT (SE) 1.6 sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 1.7  
 REFERENCE LINE (RL) 1.7





SAMPLE *Sap II*  
 ORIGIN *N 4122*

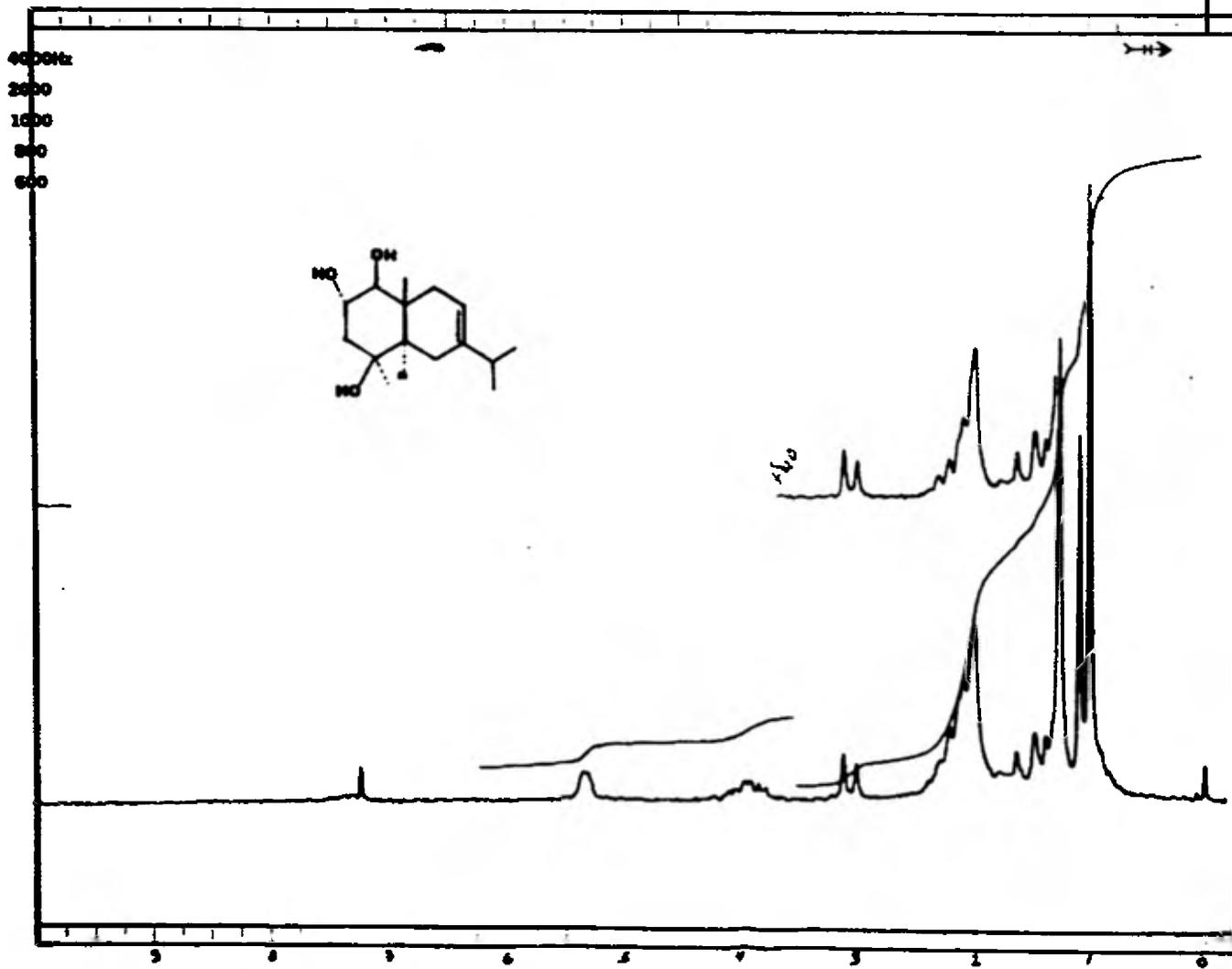
REMARKS

SOLVENT \_\_\_\_\_  
 CONCENTRATION *10.0%*  
 CELL PATH *5.0*  
 REFERENCE *11.0*

ABSCISSA  
 REP SCAN \_\_\_\_\_  
 HIGH LIMIT \_\_\_\_\_  
 LOW LIMIT \_\_\_\_\_  
 EXPANSION *1*  
 SUPPRESSION \_\_\_\_\_  
 TIME DRIVE \_\_\_\_\_

SCAN TIME *12*  
 RESPONSE *2*  
 SUT PROGRAM *4*

EXPANSIO  
 SINGLE BE  
 78- SAMP



FT-80A SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_ DATE \_\_\_\_\_  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTINGS \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE \_\_\_\_\_

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

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

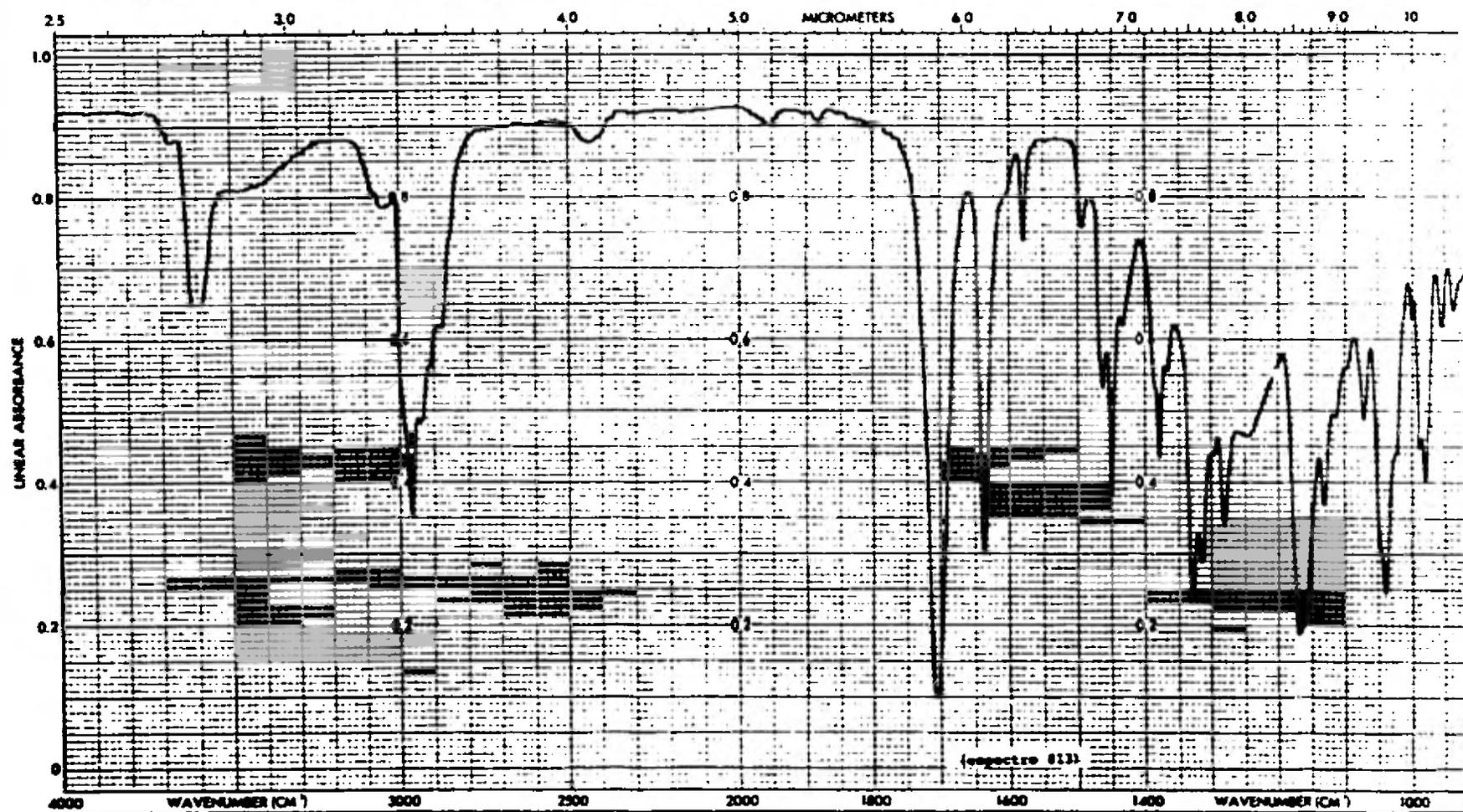
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ Hz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. 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) \_\_\_\_\_

(ospectro #12)

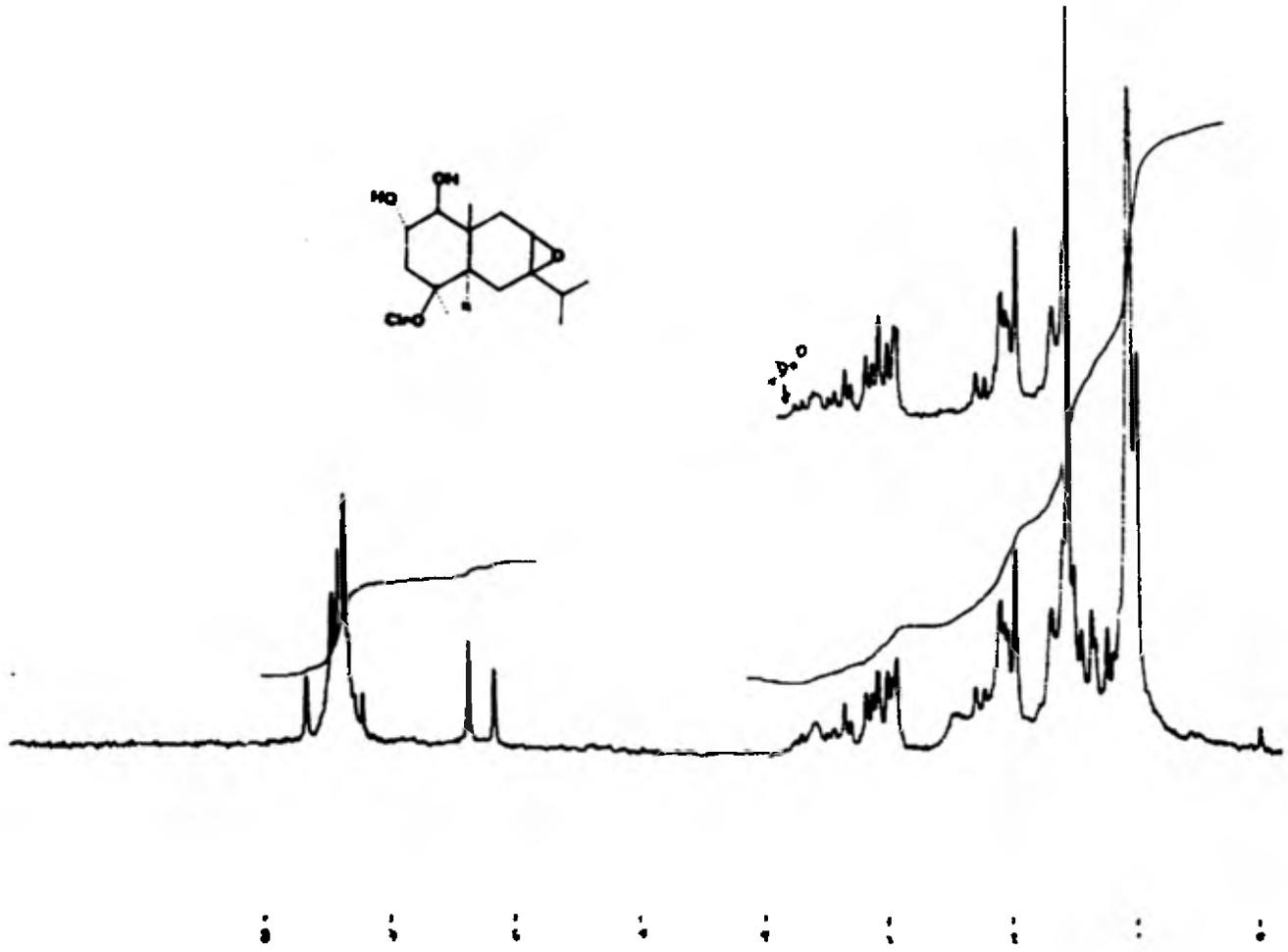
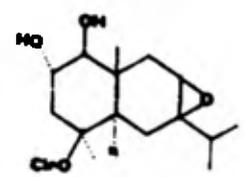




SAMPLE  ORIGIN	REMARKS	SOLVENT	ABSCISSA		SCAN TIME	EXPANSION
		CONCENTRATION	REP SCAN	EXPANSION	RESPONSE	SCALE B
		CELL PATH	HIGH LIMIT	SUPPRESSION	SIT PROGRAM	PRE SCAN
		REFERENCE	LOW LIMIT	TIME DRIVE		

7C 7069  
8/2/70

M. HED  
EPOX.  
(689-190)

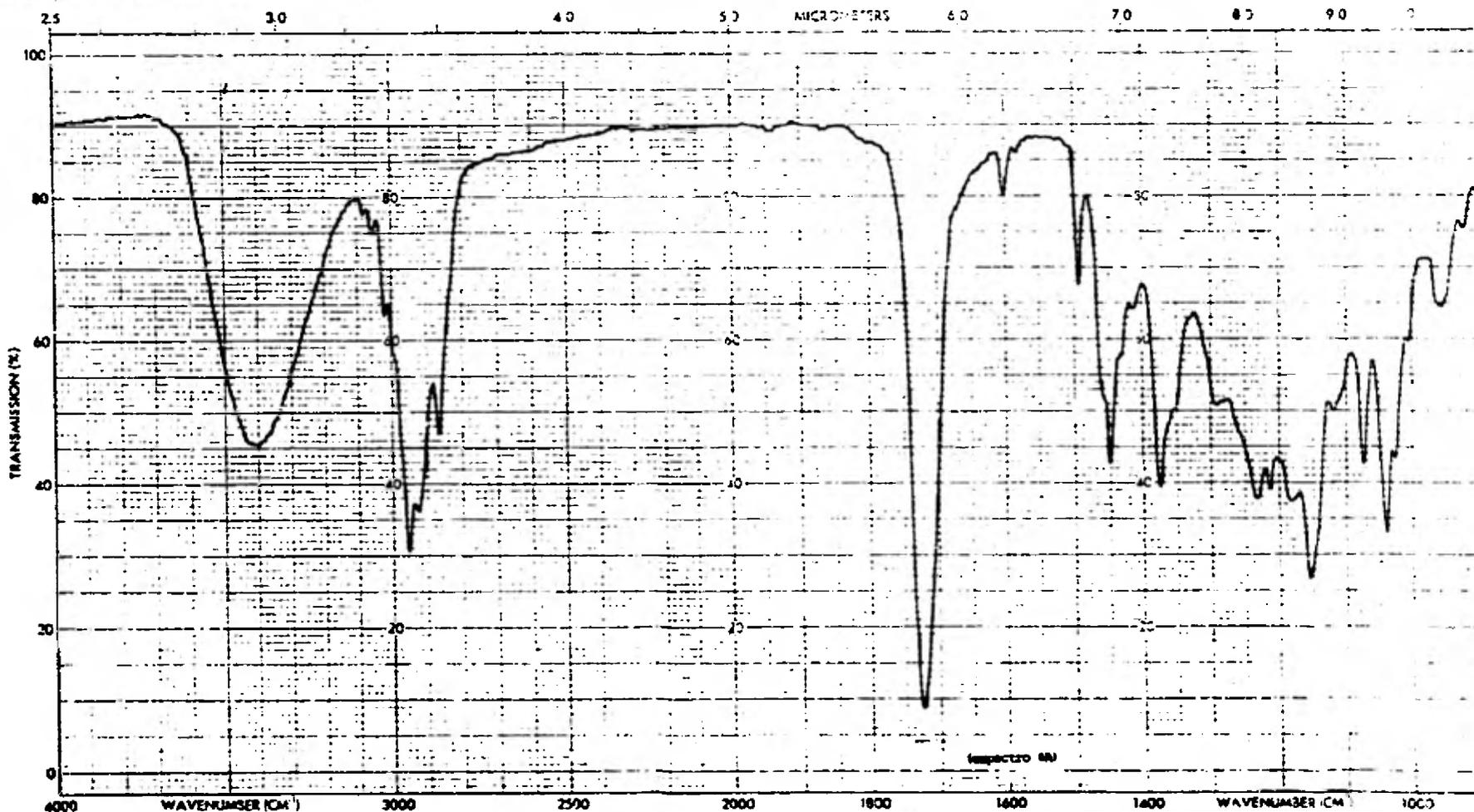


CDCl<sub>3</sub>

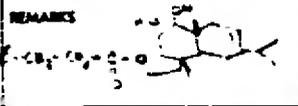
120°  
30

tau (ppm)

907



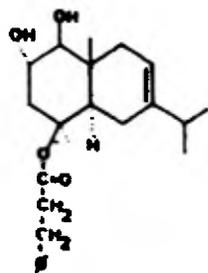
SAMPLE \_\_\_\_\_  
 ORIGIN \_\_\_\_\_



SOLVENT \_\_\_\_\_  
 CONCENTRATION \_\_\_\_\_  
 CELL PATH \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

ABSCISSA  
 REP SCAN \_\_\_\_\_  
 HIGH LIMIT \_\_\_\_\_  
 LOW LIMIT \_\_\_\_\_  
 EXPANSION \_\_\_\_\_  
 SUPPRESSION \_\_\_\_\_  
 TIME DRIVE \_\_\_\_\_

SCAN TIME \_\_\_\_\_  
 RESPONSE \_\_\_\_\_  
 SUT PROGRAM \_\_\_\_\_  
 EXPANSION \_\_\_\_\_  
 SINGLE BE \_\_\_\_\_  
 PER CAMP \_\_\_\_\_



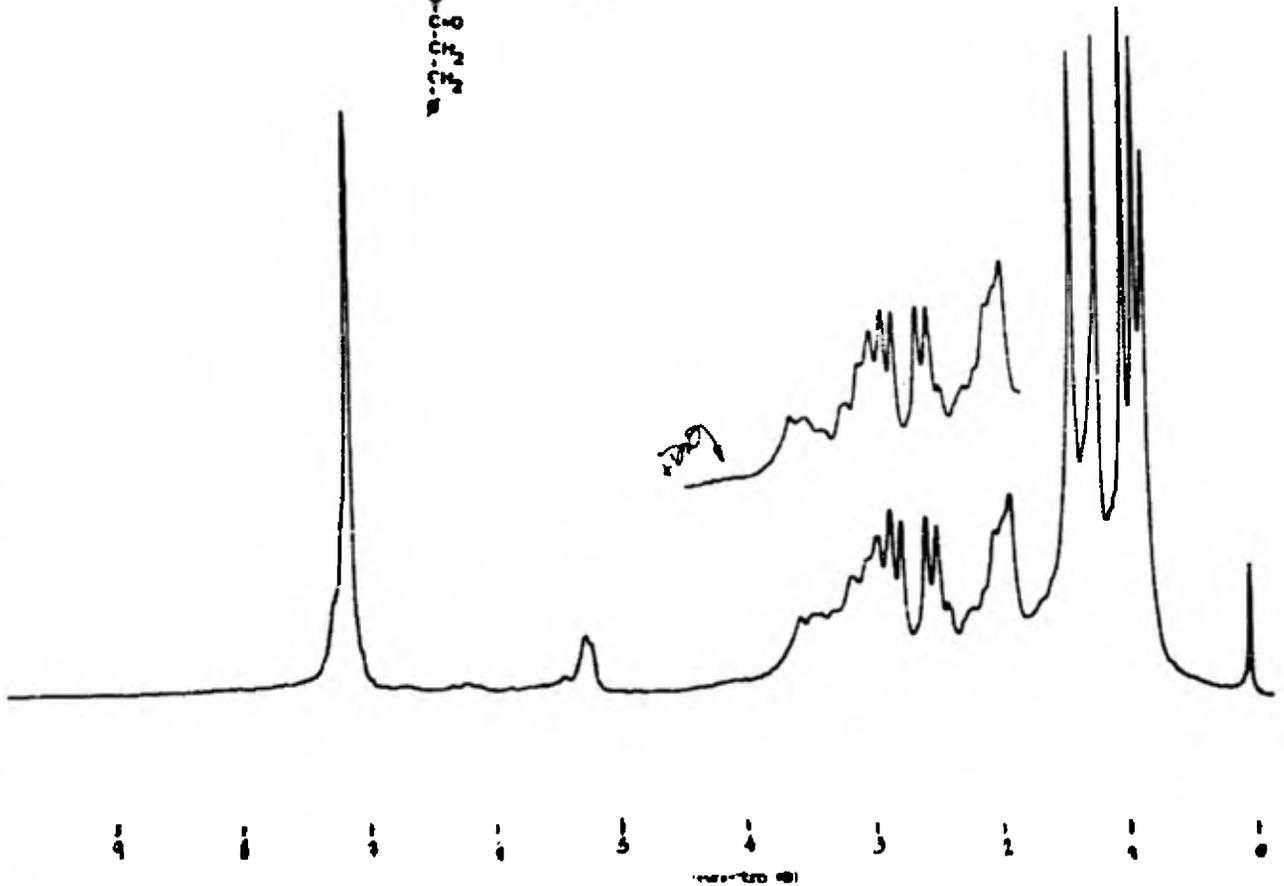
25. 1082  
 41 24/2/00

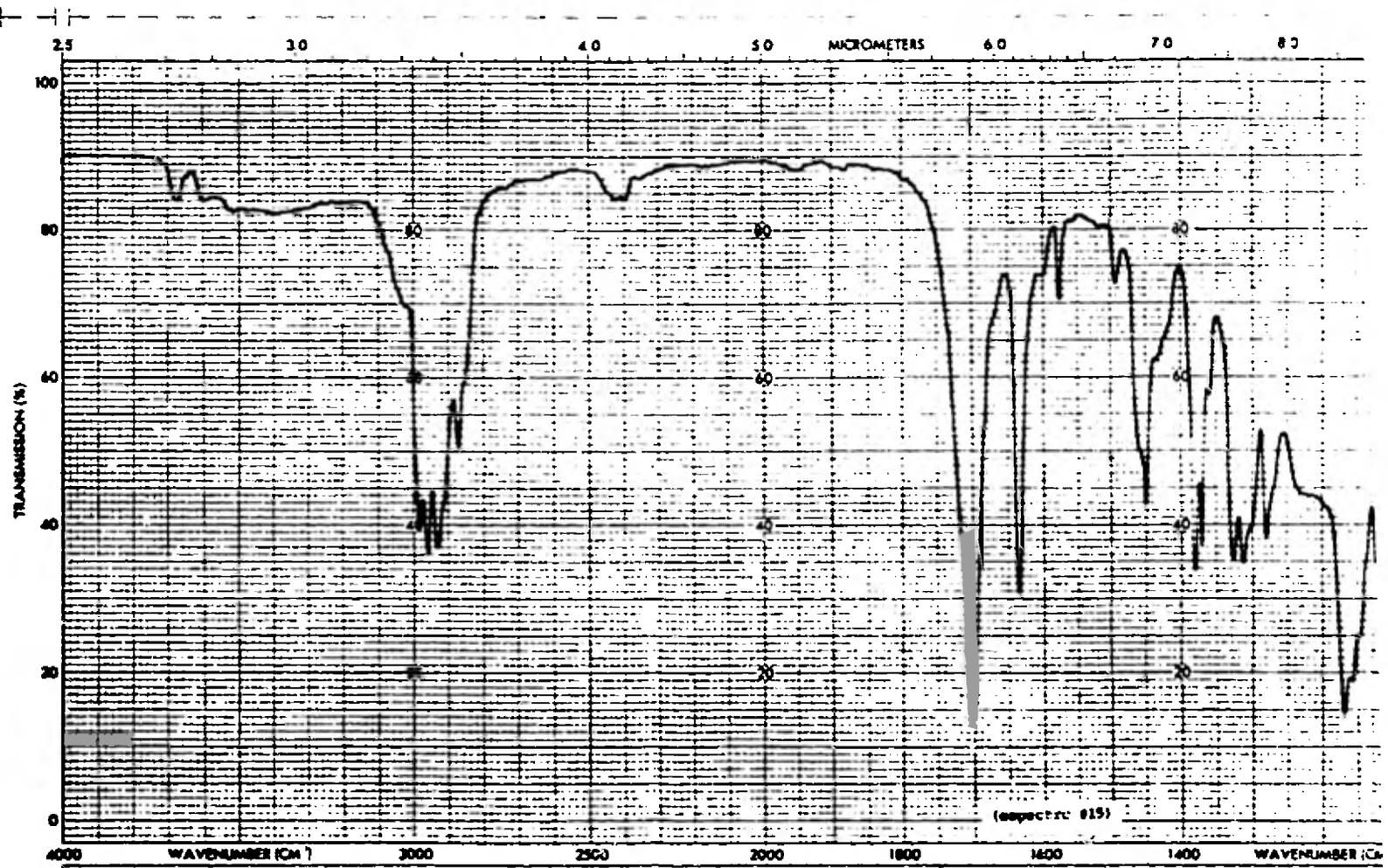
14.17.0.  
 Sin close

No output.  
 0.00

12.0  
 25  
 2.0

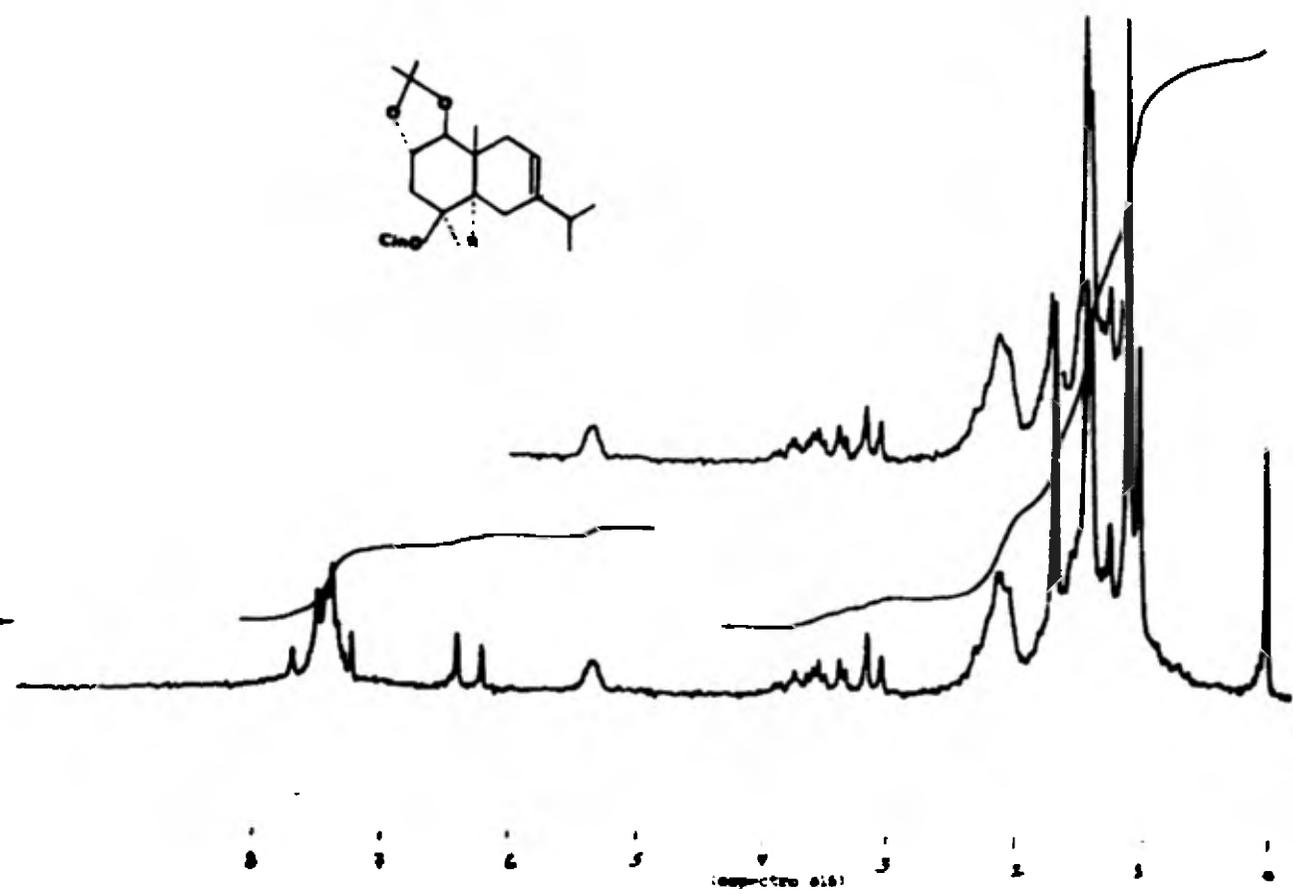
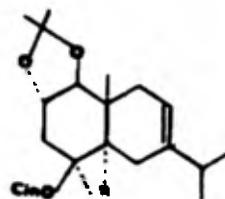
70  
 113  
 25  
 2.0





SAMPLE OBON	REMARKS	SOLVENT _____ CONCENTRATION _____ CELL PATH _____ REFERENCE _____	ABCOXA REP SCAN _____ EXPANSION _____ HIGH LIMIT _____ SUPPRESSION _____ LOW LIMIT _____ TIME DRIVE _____	SCAN TIME _____ RESPONSE _____ SUT PROGRAM _____
----------------	---------	--	--	--

JK  
4

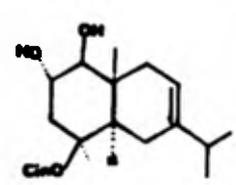


2/3

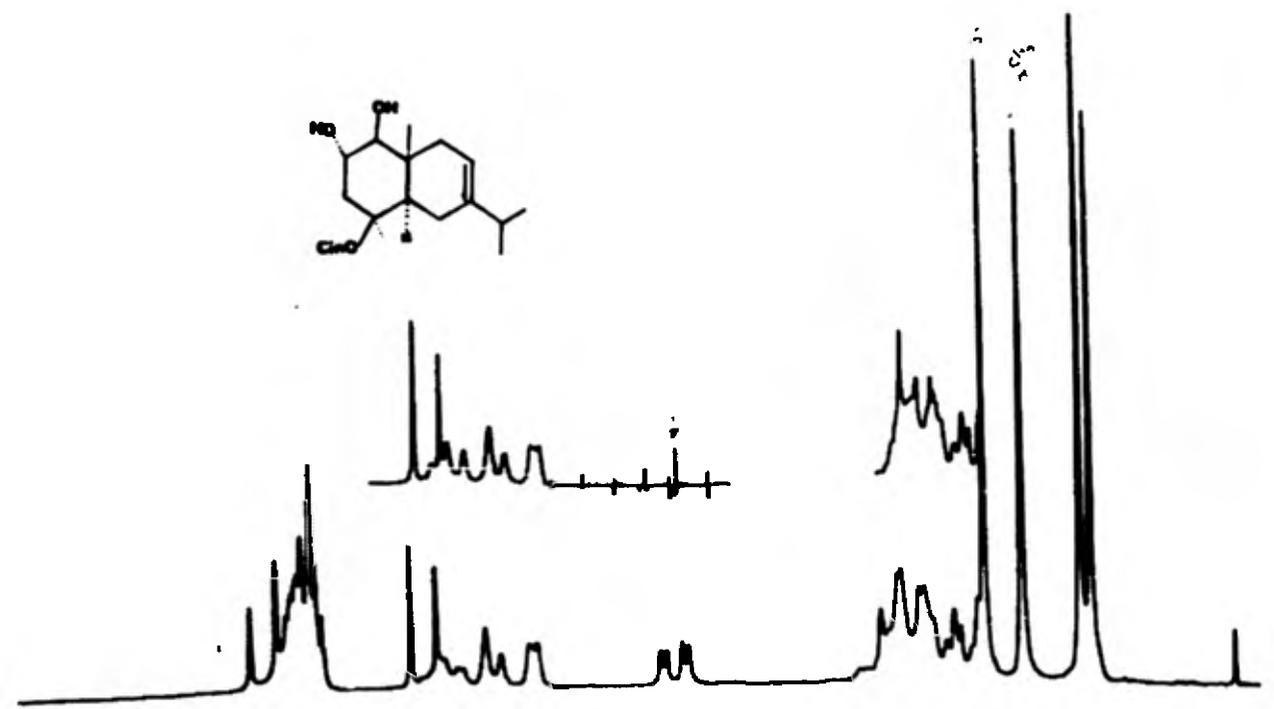
100  
AT 50



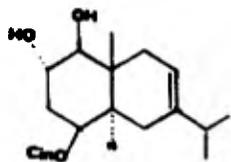
Handwritten mark or signature in the top right corner.



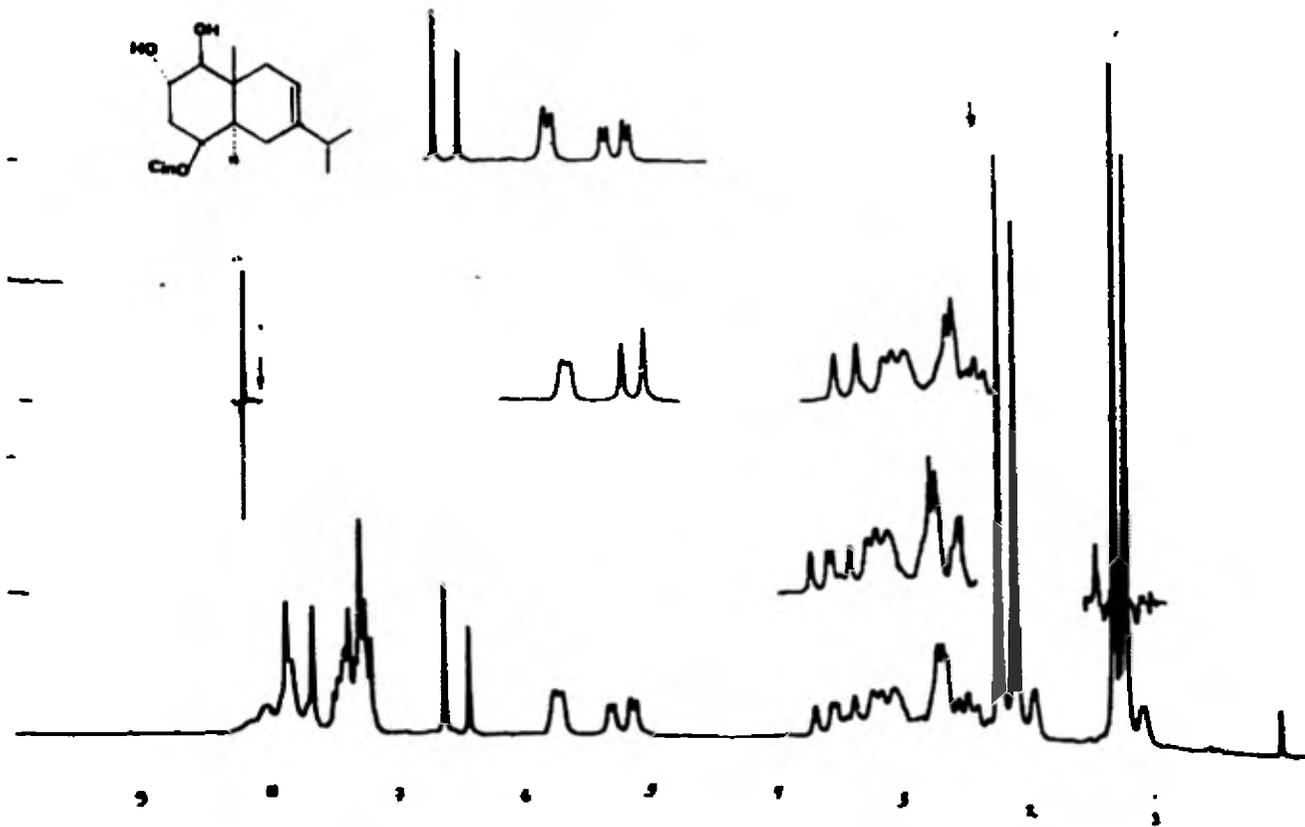
Handwritten notes:  $\delta = 8.0$  and  $\delta = 7.5$  (ppm)



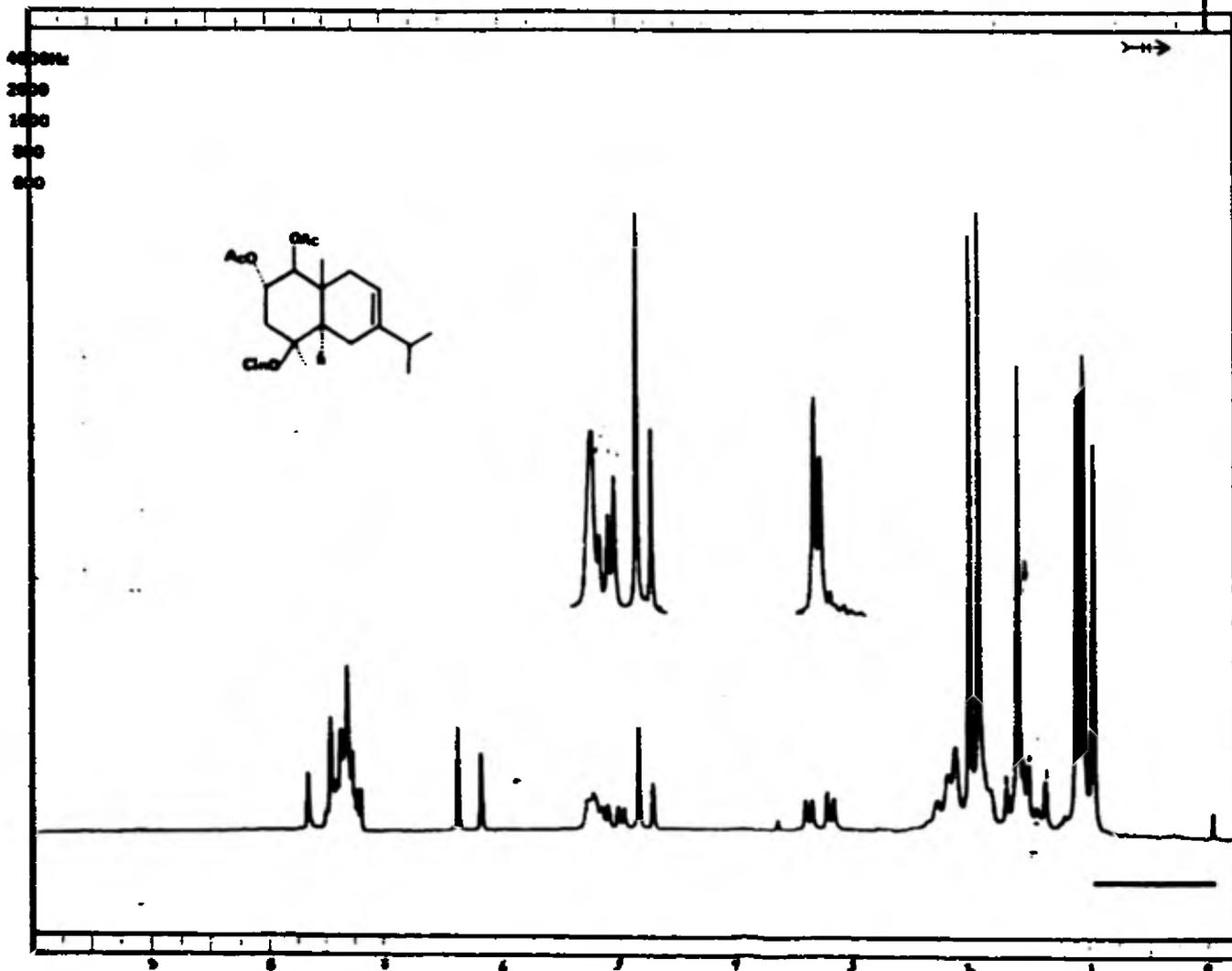
(expected 10)



+ 17.6 20,  
 Su (135) 10.0



(SPECTRO 819)



FT-80A SPECTRUM NO. 112  
 OPERATOR ... DATE ...  
 NUCLEUS ... FREQUENCY ...  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE \_\_\_\_\_

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ min

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

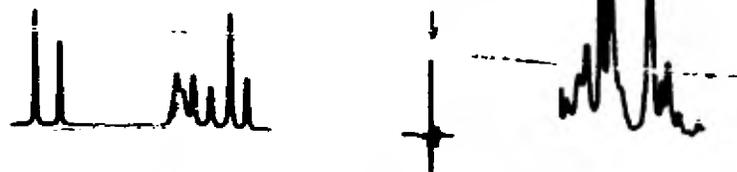
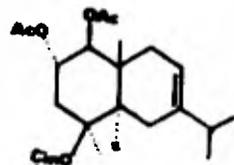
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

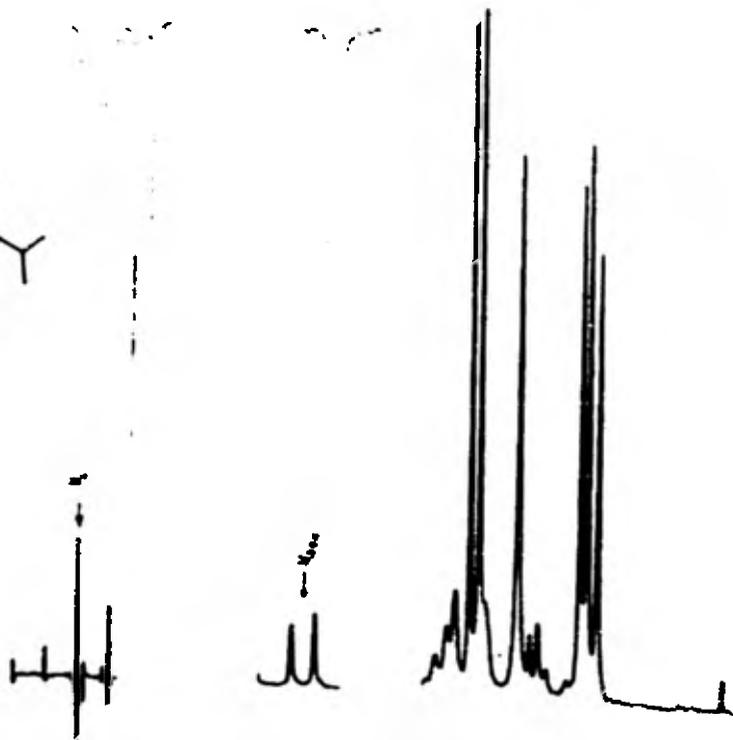
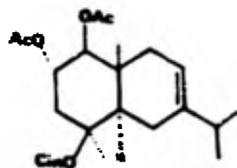
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

iespectro #201





(espectro 021)



(spectrum 422)

## BIBLIOGRAFIA

1. Stuessey, T.F. (1977). The Biology and Chemistry of the Compositae. (Heywood, V.H. Harborne, J.B. and Turner, B.H., eds), pages 2, 632-648. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. Granz, M., Gupta, K.R., Dhar, K.A., Ahmed, M., King, R. and Robinson Harold. *Phytochemistry*. 19, 2391-2397. (1980).
3. Herz, Werner and Kumar Narendra. *Phytochemistry*. 20, 247-250.- (1981).
4. Guerrero, C., Martínez, M., Díaz, E., and Romo de Vivar, A. *Rev. Latinoam. Quím.* 6, 53. (1975).
5. Guerrero, C., Iriarte, A., Díaz, E., Taboada, J., Diddi, M., González Téllez. *Rev. Latinoam. Quím.* 6, 119. (1975).
6. Ortega, A., Martínez, R., and Romo de Vivar, A. *Rev. Latinoam. Quím.* 8, 166. (1977).
7. Box, G.S. Vernon., Bardouille V. and Chan, R.W. *Phytochemistry*. 16, 987-990. (1977).
8. Box, G.S. Vernon., Chan, W.R. and Taylor, D.R. *Tetrahedron Letters*. 4371. (1971).
9. Albers, C.C., Gardner, P.D. and Park, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1511. (1961).
10. Bohlmann, F. and Lonitz, M. *Phytochemistry*. 17, 453. (1978).
11. Bohlmann, F. and Zdero, C. *Phytochemistry*. 15, 1310. (1976).
12. Box, V.G. and Chan, W.R. *Phytochemistry*. 14, 583. (1975).

13. Fieser and Fieser. Reagents for Organic Synthesis. Ed. Wiley - and Sons, Inc. (1967).
14. Bhacca and Williams. Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Ed. Holden Day. Cap. 1. (1964).
15. Bohlmann, F. and Zdero, C. Phytochemistry. 18, 1751. (1979).
16. House. Modern Synthesis Reactions. Ed. W.A. Benjamin.
17. Allinger, Cava, De Jongh. Organic Chemistry. Ed. Worth Publishers, Inc. (1971).
18. Barton, D. and Ollis, W.D. Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds. Ed. J.F. Steddart Pergamon Press. 1, 23-24. (1979).