

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## ACIDOS SESQUITERPENICOS DE PLUCHEA SERICEA ( CACHANILLA )

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
BENITO REYES TREJO  
MEXICO, D. F. 1981



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.

## CONTENIDO

	pág.
I. INTRODUCCION.....	1
II. PARTE TEORICA.....	19
IIa. Identificación de acetato de taraxasterilo XXV.....	20
IIb. Determinación estructural de 3,3-dimetoxi-5,7,4-trihidroxiflavona XXVI, (6 3,3-dimetilquercetina).....	22
IIc. Descripción e identificación de ácido tesárico XXVII.....	25
IId. Ester metílico del ácido tesárico XXXVIII.....	30
IIe. Acido tetrahidrotesárico XXIX.....	31
IIf. Descripción y determinación de la estructura del ácido 11,13- dihidroisotesárico XXX, un nuevo ácido sesquiterpénico.....	32
IIg. Acido tetrahidroisotesárico XXXI.....	38
IIh. Ester metílico del ácido 11,13- dihidroisotesárico XXXII.....	39
III. CONCLUSIONES.....	42
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
V. E S P E C T R O S.....	54
VI. BIBLIOGRAFIA.....	81

## **I.- INTRODUCCION**

## I.- INTRODUCCION

El género Pluchea pertenece a la tribu Inuleae en la familia Compositae del subreino de las fanerógamas. La tribu Inuleae es un grupo de plantas que engloba de 180 a 200 géneros con 2100 especies aproximadamente, localizándose en Sudáfrica. -- Australia, Sudamérica y el Mediterráneo, con pocas especies en - Norteamérica, Eurasia e Indomalasia.

Las investigaciones químicas detalladas se han limitado principalmente a los géneros Blumea, Gnaphalium, Helechrisum e Inula.

Los estudios fitoquímicos realizados hasta ahora indican la presencia de compuestos muy característicos de tipo -- eudesmánico, por lo que los resultados quimiotaxonómicos en busca de lactonas sesquiterpénicas y poliacetilenos serán de gran importancia.

Por otro lado la tribu Inuleae incluye una selección de plantas apreciadas por el hombre debido a sus propiedades medicinales, por ejemplo el elecampano (Inula helenium) se emplea en el tratamiento de las enfermedades del tórax y el pie de gato -- (Antenaria dioica) se utiliza en los tratamientos de infecciones de la garganta.

A pesar de las interesantes propiedades de las plantas de esta tribu la química de Inuleae no ha sido explorada extensamente. El único estudio representativo es el que -- relaciona a poliacetilenos en raíces y hojas <sup>1</sup> . Las lactonas sesquiterpénicas sólo se han encontrado en pocas especies .

Los pigmentos flavonoides del género Helichrisum han sido estudiados por Hansel y sus colaboradores con gran detalle; sin embargo, en los demás géneros se ha hecho relativamente poco trabajo en lo que respecta a estos compuestos <sup>2</sup> .

#### TERPENOS

En la tribu Inuleae han sido identificados monoterpenos muy frecuentes tales como; pineno I, limoneno Ia, 1,4-cimol Ib, y sesquiterpenos como cariofileno II <sup>3</sup> .

#### LACTONAS SESQUITERPENICAS

Constituyen parte de los metabolitos secundarios de las plantas en la familia Compositae y son principalmente; ---- alantolactona III, dihidrialantolactona IV, isoalantolactona V, gafranina VI, y geigerina VII <sup>3,4</sup> .

#### DITERPENOS

Al estudiar la Inula royleana se encontraron diterpenos de tipo fenólico como ferruginol VIII y del tipo quinona como la royleanona IX. Se detectaron también diterpenos diferentes como -- inuroyleanol X <sup>5</sup> .

## TRITERPENOS

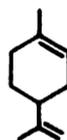
Pueden ser de gran interés taxonómico, aunque los datos de su presencia en las plantas se encuentran muy dispersos, por ejemplo, en la Inula chinensis se ha detectado taraxasterol XI en su raíz, la Pluchea odorata<sup>6</sup> tiene acetato de amirina y ---- campesterol y del Helichrisum italum se han aislado sitosterol y ácido ursólico.

## FLAVONOIDES

Estudios recientes han revelado que las plantas de la tribu Inuleae son ricas en compuestos flavonoides; aunque la mayor parte de éste trabajo se ha efectuado en los géneros Gnaphalium y Helichrisum en los que se reportan compuestos como 3,5-dihidroxi-6,7,8-trimetoxiflavona XII, 4,2'-dihidroxi-4'-glucosiloxi-6-metoxi chalcona XIII y artemetina XIV<sup>2</sup>.



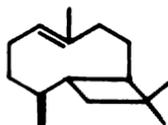
I



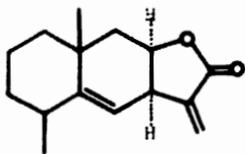
Ia



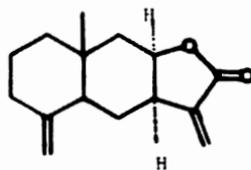
Ib



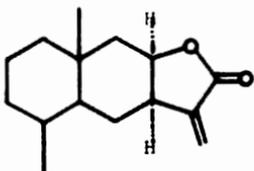
II



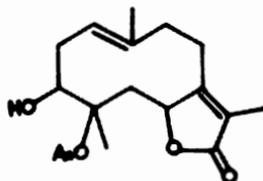
III



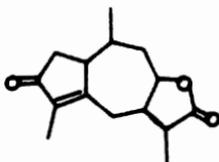
V



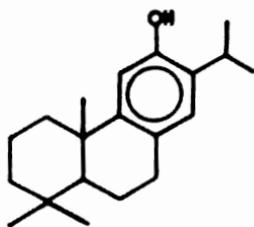
IV



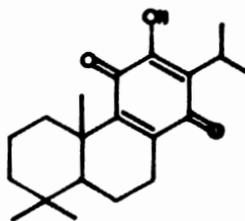
VI



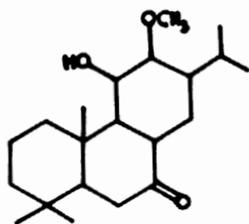
VII



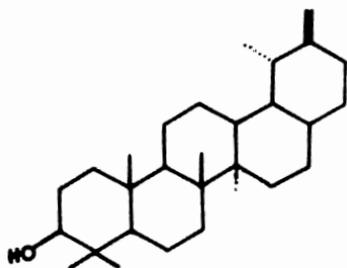
VIII



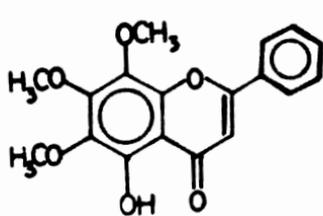
IX



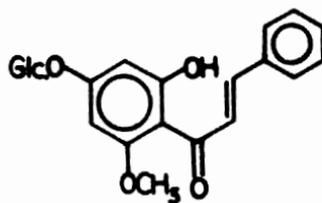
X



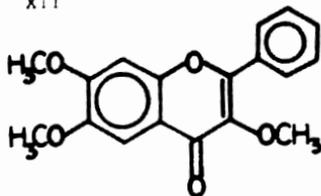
XI



XII



XIII



XIV

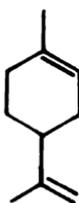
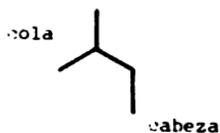
La observación cuidadosa de las estructuras de numerosos productos naturales de un mismo tipo permite emitir hipótesis razonables sobre sus posibles biogénesis, además del interés que ello tiene para el científico al proporcionar bases firmes para elegir -- con mayor seguridad entre varias estructuras posibles para una ---- sustancia y deducir la estereoquímica más probable.

La quimiotaxonomía vegetal permite al químico escoger entre vegetales del mismo género para buscar compuestos análogos como consecuencia de la extensa coincidencia de sus patrones genéticos

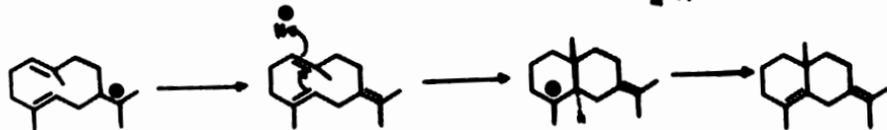
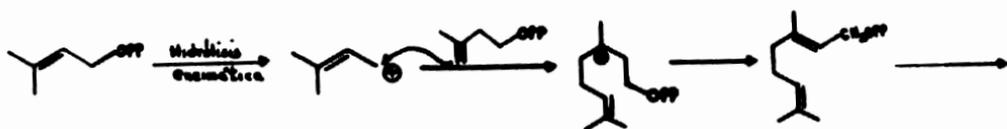
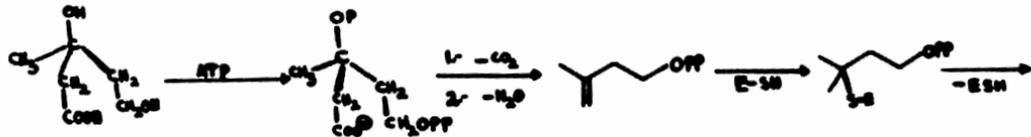
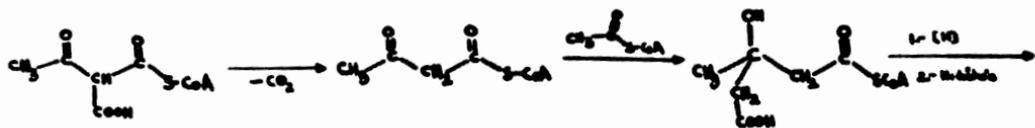
Las hipótesis biogenéticas adquieren mas consistencia con el aislamiento de compuestos postulados como intermediarios, a veces en la misma fuente natural. Por lo tanto, la presencia o carencia de cierto tipo de sustancias le proporcionan a una --- planta características útiles para su clasificación botánica o su aprovechamiento por el hombre<sup>7</sup>.

El farnesol y los sesquiterpenos derivados de él, contienen tres unidades isoprénicas en un arreglo regular cabeza-cola. La regla del isopreno ha sido exitosamente aplicada en la elucidación de la estructura de terpenos, y muestra que cada grupo de compuestos tiene sus variaciones especiales propias de la regla fundamental. En el grupo de los sesquiterpenos casi todos los compuestos poseen esqueletos regulares de carbono y pueden ser deducidos del farnesol ( caso especial de la regla del farnesol )<sup>8</sup>.

En el esquema I se muestra la biogénesis de los sesquiterpenos encontrados en el género Pluchea la cual parte de ácido acético y una enzima<sup>9</sup>.



monoterpeno



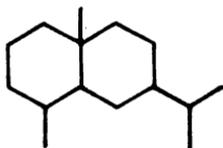
ESQUEMA 1

Endosmeno

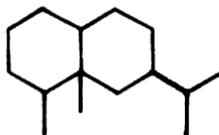
Al revisar la literatura química sobre el género - Pluchea se encontró que los compuestos más característicos de - éste fueron sesquiterpenos, y específicamente derivados con esqueleto de eudesmano (a).

Se han encontrado en la naturaleza sesquiterpénos con esqueleto de eremofilano (b), los cuales no cumplen con la regla del isopreno aunque se han realizado transformaciones - biomiméticas de eudesmano a eremofilano en el laboratorio<sup>10,11</sup>, según se muestra en el esquema II.

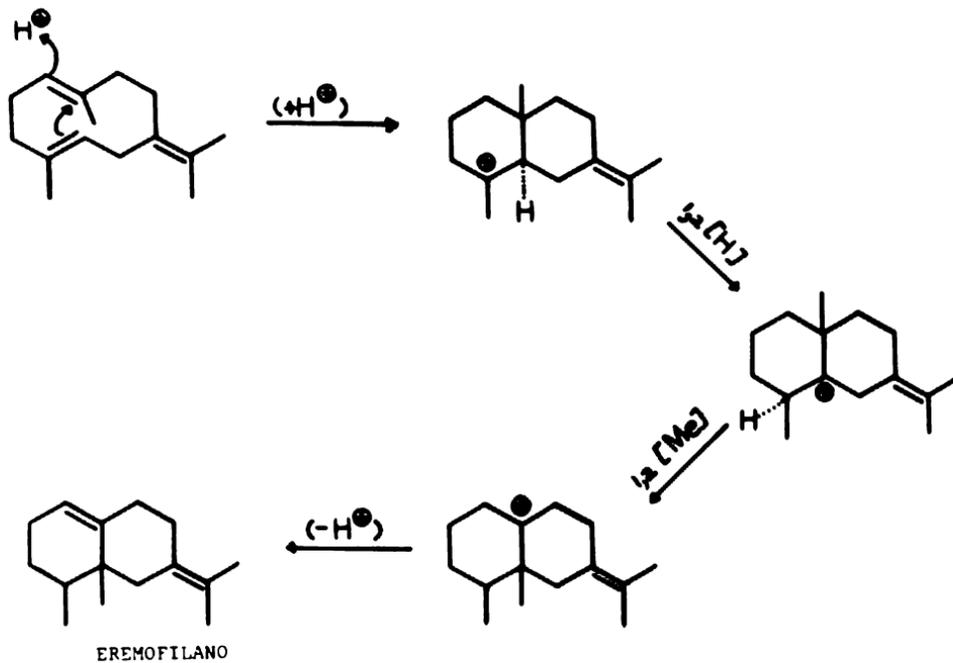
En la Pluchea sericea<sup>12a</sup>, se estudió un método para determinar la cantidad total de cloro orgánico procedente de - pesticida.



( a )



( b )



ESQUEMA II

En la Pluchea quitoc (Gnaphalium suaveoleus-Veil)<sup>12</sup> se detectaron trazas de un aceite esencial usado como estomático y tónico.

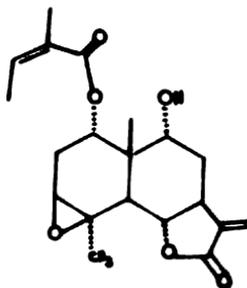
En la Pluchea lanceolata<sup>13</sup> se encontraron compuestos como taraxasterol y  $\gamma$ -sitosterol.

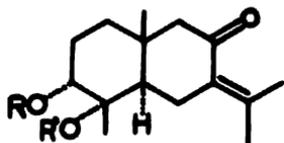
En 1969 al ser analizada la Pluchea dioscorides D. C.<sup>14</sup> por Bohlmann se reportó la presencia de una lactona sesquiterpenica de fórmula condensada  $C_{20}H_{26}O_6$  p.f: 153 °C que corresponde a la estructura XV .

En 1975 se detectaron derivados de la cuahutemona XVI en Pluchea odorata<sup>15</sup> XVIa, XVIb y XVIc.

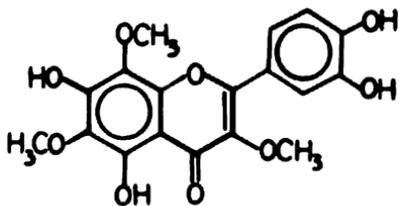
En 1971 Dominguez estudió también la Pluchea odorata<sup>6</sup> y encontró acetato de  $\beta$ -amirina además de campesterol .

En 1975 se investigó en Argentina la Pluchea --- sagittalis<sup>16</sup> y se reportó una trimetoxiflavona hidroxilada XVII<sup>17</sup>.



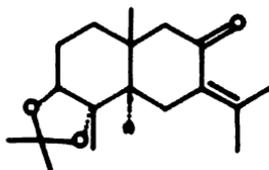


	R	R'
XVI	H	H
XVIa	angeloil	H
XVIb	epoxiangeloil	H $\overset{\text{O}}{\parallel}$
XVIc	epoxiangeloil	CH <sub>3</sub> -C-

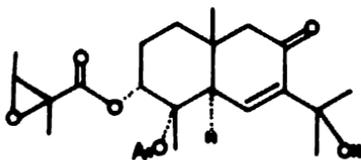


2211

En la Pluchea foetida<sup>18</sup> se han hallado sesquiterpenos derivados de la cuahutemona; XVIa, XVIIb, XVIIc, y la cuahutemona misma XVI además del hemiacetal XVIII y el compuesto XIX el cual es un derivado de plucheinol XX



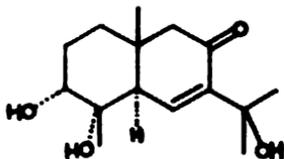
XVIII



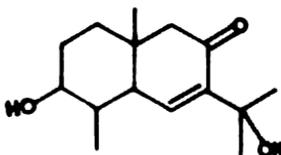
XIX

En Pluchea chingoyo <sup>19,20</sup> se encontraron dos nuevos sesquiterpenos; el plucheinol XX y la plucheina XXI, además de cuahutemona XVI .

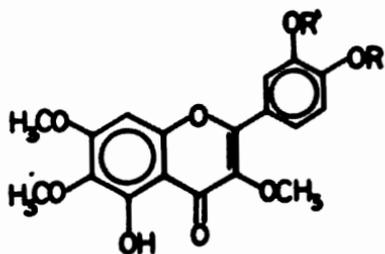
También se aislaron las dimetoxiflavonas XXII, XXIIa, XXIIb y XXIIc las cuales poseen cierta actividad anticáncer<sup>21</sup> .



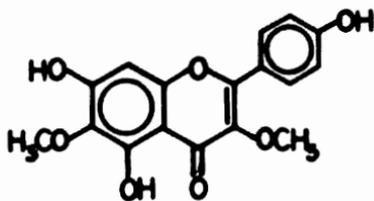
XX



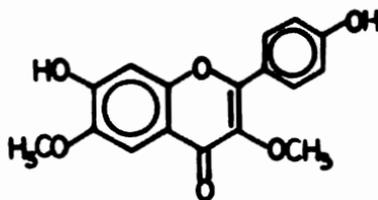
XXI



	R	R'
XXII	CH <sub>3</sub>	H
XXIIa	H	H

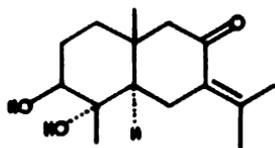


XXIIb

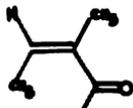


XXIIc

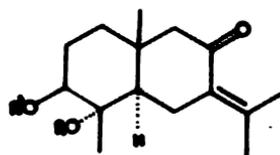
En 1979, Bohlmann aisló de Pluchea suaveolens<sup>22</sup> nuevos derivados de la epicuahutemona XXIII y el plucheinol XXIV.



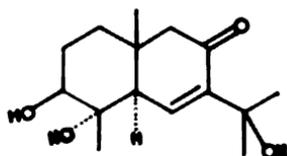
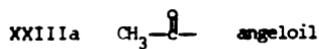
XXIII



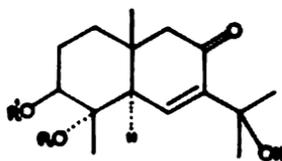
angeloil



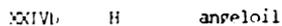
R R'



XXIV



R R'



## II.- PARTE TEORICA

## II.- PARTE TEORICA .

La Pluchea sericea (Nutt) Caville perteneciente a la tribu Inuleae de la familia Compositae es un arbusto que crece al norte del país.

La planta fué colectada en el Valle de Mexicali, Baja California Norte en diciembre de 1979, donde está ampliamente distribuida y se le conoce con el nombre de "Cachanilla" .

Del extracto clorofórmico de la planta se aislaron - cuatro sustancias cristalinas; un triterpeno, una flavona y dos -- ácidos sesquiterpénicos.

La sustancia de menor polaridad se identificó como acetato de taraxasterilo XXV, triterpeno muy conocido aislado por primera vez de Taraxacum officinalis <sup>23</sup>.

La estructura de otra sustancia cristalina también de menor polaridad, fué asignada a una dimetoxiflavona trihidroxilada XXVI ya conocida y aislada de Larrea cuneifolia <sup>24</sup>.

Dos sustancias de mayor polaridad fueron identificadas como el ácido tesárico XXVII sesquiterpeno aislado por primera vez de Tessaria absinthioides <sup>25,26</sup> y un nuevo ácido sesquiterpénico al que se le denominó ácido 11,13-dihidroisotesárico XXX.

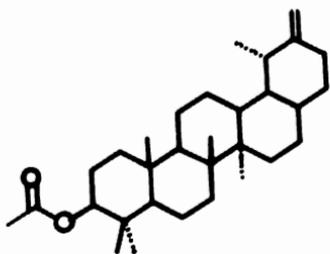
IIa.- Identificación del acetato  
de taraxasterilo XXV .

De las fracciones menos polares del cromatograma del extracto cloroformico de Pluchea sericea, se aisló una substancia cristalina con p.f. 258-9 °C, el peso molecular obtenido por espectrometría de masas (468), coincidió, al igual que el análisis elemental, con una fórmula molecular de  $C_{32}H_{52}O_2$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 100.72$  (CHCl<sub>3</sub>) y fué identificada como acetato de taraxasterilo XXV, por las siguientes evidencias espectroscópicas.

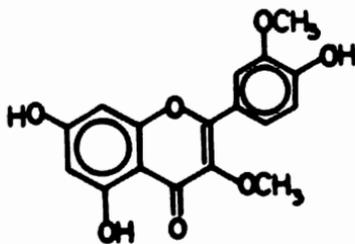
El espectro de IR (espectro 1), muestra una banda intensa en  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a carbonilo de acetato. Otra banda intensa en  $1245\text{ cm}^{-1}$  representa a la vibración carbono-oxígeno de éster. La absorción en  $975\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de doble ligadura.

El espectro de RMP-100Mhz (espectro 2), nos presenta un doblete centrado en 4.62 ppm ( $J=0.2\text{ Hz}$ ) correspondiente a --- protón vinílico. El multiplete centrado en 4.52 ppm representa al protón base del acetato sobre el carbono C-3. También aparece un singulete centrado en 2.05 ppm del metilo del grupo -- acetato.

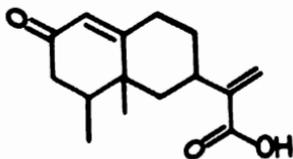
Las constantes físicas y las características espectroscópicas coincidieron con las del acetato de taraxasterilo XXV cuando se comparó con una muestra auténtica, quedando así plenamente identificada la substancia como XXV .



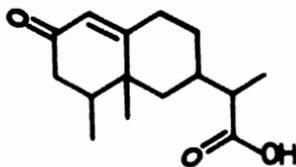
XXV



XXVI



XXVII



XXVIII

I Ib.- Determinación estructural de  
3,3-dimetoxi-5, 7, 4'-trihidroxí  
flavona XXVI, ( 6 3,3-dimetilquercetina).

También en las fracciones de menor polaridad del cromatograma se detectó la presencia de otra substancia cristalina, con p.f. 254-6 °C de peso molecular 330 determinado por espectrometría de masas.

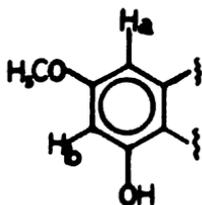
Esta substancia muestra las siguientes características espectroscópicas:

El espectro de IR (espectro 3), indica que la molécula posee grupo hidroxilo por la vibración en  $3400\text{ cm}^{-1}$ . En  $1660\text{ cm}^{-1}$ , aparece una banda que representa al grupo carbonilo doblemente conjugado y en  $1615\text{ cm}^{-1}$  aparece otra correspondiente a la vibración de doble ligadura carbono-carbono.

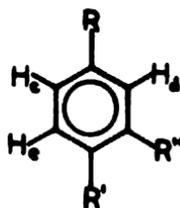
En el espectro de UV (espectro 3a), se aprecian tres máximos de absorción en  $247\text{ nm}$  ( $\epsilon$ , 11358),  $252\text{ nm}$  ( $\epsilon$ , 11895) y  $348\text{ nm}$  ( $\epsilon$ , 11876) como los más importantes y que identifican a los sistemas aromáticos .

En el espectro de RMP-80 MHz (espectro 4), se observa un sistema AB en forma de dos dobletes centrados en 6.35 ppm y 6.17 ppm ( $J=2\text{ Hz}$ ), que reflejan la interacción meta de los protones  $H_a$  y  $H_b$  en un anillo bencénico según se muestra en la estructura parcial ( c ) .

Muestra también un conjunto de señales que indica la interacción de tres protones aromáticos a través de un patrón de acoplamiento ABC, el doblete centrado en 6.83 ppm --- ( $J=8$  Hz) representa al protón  $H_e$  con acoplamiento orto al protón  $H_c$ . El doblete localizado en 7.49 ppm ( $J=2$  Hz) muestra la señal del protón  $H_d$  en una interacción meta con el protón  $H_c$ . Un segundo doblete localizado en 7.60 ppm ( $J=2$  Hz) corresponde al protón  $H_c$  en una interacción meta con el protón  $H_d$ . La estructura parcial ( d ) muestra la disposición de estos tres protones.



( c )



( d )

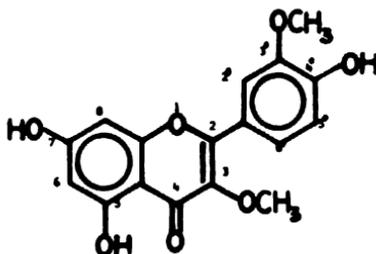
La señal fina en 12.55 ppm desapareció al adicionar  $D_2O$ , por lo que se asignó a un protón de fenol que forma puente intramolecular con un átomo de oxígeno.

Se puede apreciar también otra señal que desapareció al agregar  $D_2O$  la cual integró para dos protones de alcohol en 9.70 ppm.

Las señales simples en 3.80 ppm y 3.90 ppm indican que existen dos grupos metoxilo en la molécula ya que cada singulete integra para tres protones.

Se ha observado que metoxilos substituidos en las posiciones 3' y 4' de las flavonas aparecer en una misma -- posición del espectro de resonancia magnética protónica y que por esto son indistinguibles <sup>27</sup>.

Finalmente, se compararon las constantes físicas y espectroscópicas de ésta molécula con la 3,3'-dimetilquercetina las cuales fueron muy semejantes, quedando plenamente identificada - como XXVI <sup>24</sup>.



XXVI

IIC.- Descripción e identificación  
de ácido tesárico XXVII.

De las fracciones menos polares del cromatograma del extracto clorofórmico de Pluchea sericea, se aisló una substancia cristalina con p.f. 155-6 °C, cuyo análisis elemental corresponde a la fórmula  $C_{15}H_{20}O_3$ .

Esta substancia fué identificada como el ácido tesárico XXVII ya descrito en la literatura química <sup>25</sup>.

Las evidencias químicas y espectroscópicas que condujeron a ésta identificación, son las siguientes:

El espectro de IR (espectro 5), muestra una banda ancha en  $3420\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo hidroxilo. La absorción en  $1725\text{ cm}^{-1}$  representa al grupo carbonilo de ácido. En  $1690\text{ cm}^{-1}$ , aparece la vibración de grupo carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado en anillo de seis miembros. Las bandas localizadas en  $1660\text{ cm}^{-1}$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$  indican la vibración de dos dobles ligaduras ----- carbono-carbono.

En el espectro de RMP-100 MHz (espectro 6), aparecen tres señales sencillas centradas en 6.2 ppm, 5.86 ppm y 5.83 ppm. Al esterificar éste ácido con una solución etérea de diazometano ( $CH_2N_2$ ), se observó la desaparición de las señales localizadas en 6.20 ppm y 5.56 ppm las cuales se asignarón a los protones  $H_{13}$  y  $H_{13}$  sobre la doble ligadura conjugada con el grupo carboxilo, esto se atribuyó a la formación de una pirazolina como se muestra en la figura 1.

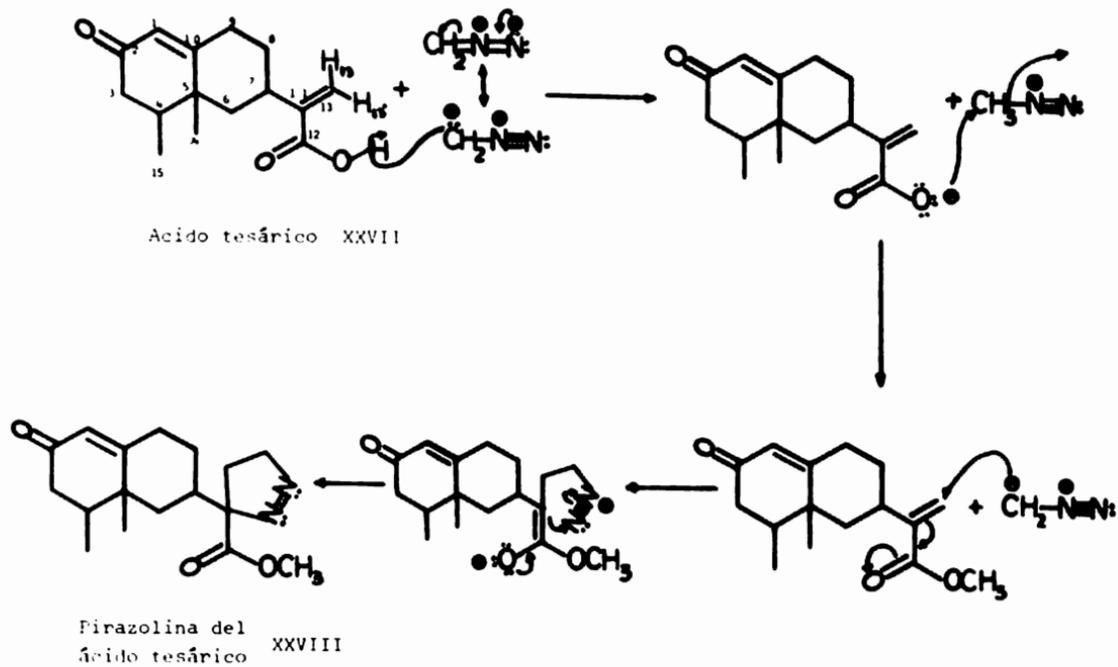


FIGURA 1

El singulete centrado en 5.83 ppm corresponde a la señal del protón H<sub>1</sub> alfa a la fusión de los anillos y al grupo carbonilo. En 1.60 ppm se puede apreciar un singulete que integra para tres protones metílicos en el carbono C<sub>14</sub>.

El espectro de UV (espectro 7), presenta dos máximos de absorción, una inflexión en 220 nm ( $\epsilon$ , 8518) que se asignó al grupo carboxilo  $\alpha, \beta$ -insaturado, un máximo en 238 nm ( $\epsilon$ , 15370) correspondiente a enona conjugada en anillo de seis miembros.

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C (espectro 8), en el experimento de desacoplamiento total de hidrógeno (noise decoupling) muestra seis señales a campo bajo; cuatro singuletes en 199.14 ppm (C<sub>2</sub>), 173.27 ppm (C<sub>12</sub>), 171.28 ppm (C<sub>10</sub>) y 144.30 ppm (C<sub>11</sub>); un doblete en 125.93 ppm (C<sub>1</sub>) y un triplete en 124.93 ppm (C<sub>13</sub>). Estas señales corresponden a los carbonos con hibridación sp<sup>2</sup> - como se muestra en la figura 2.

En la tabla I se asignan todas las señales correspondientes a los quince carbonos de ésta molécula, estas asignaciones se compararon con sistemas de moléculas análogas<sup>28</sup>.

El espectro de dicroísmo circular (espectro 9), indica un efecto de Cotton negativo, por lo que la configuración de los metilos sobre los carbonos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> debe ser beta, ya que sustancias con estereoquímica similar poseen el mismo efecto, en cambio si los metilos de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> tuviesen configuración alfa, observarían un efecto de Cotton positivo<sup>29</sup>.

Finalmente, las constantes físicas y espectroscópicas coincidieron con las de una muestra auténtica de ácido tesárico XXVII<sup>30</sup>, esto se corroboró en un espectro de IR paralelo (espectro 10).

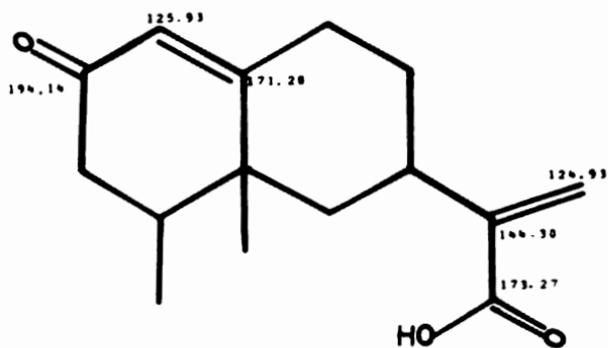


FIGURA 2

TABLA I

## ACIDO TESARICO XXVII.

Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  en aparato Varian FT-80.Las señales fueron asignadas por comparación <sup>28</sup>.

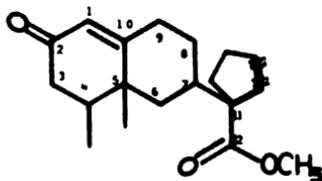
SERIAL	Desacoplamiento total (noise decoupling) desplazamiento en ppm.	Acoplamiento parcial (off resonance).
C <sub>1</sub>	125.93	doblete
C <sub>2</sub>	199.14	singulete
C <sub>3</sub>	39.91	triplete
C <sub>4</sub>	32.84	doblete
C <sub>5</sub>	40.50	singulete
C <sub>6</sub>	29.41	triplete
C <sub>7</sub>	36.24	doblete
C <sub>8</sub>	29.08	triplete
C <sub>9</sub>	42.28	triplete
C <sub>10</sub>	171.28	singulete
C <sub>11</sub>	144.30	singulete
C <sub>12</sub>	173.27	singulete
C <sub>13</sub>	124.93	triplete
C <sub>14</sub>	19.28	cuarteto
C <sub>15</sub>	15.38	cuarteto

IId.- Ester metílico del ácido tesárico XXVIII

La esterificación por medio de una solución etérea de diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) en exceso y por largo tiempo produjo un éster pirazolínico que fué identificado según las siguientes evidencias espectroscópicas.

El espectro de IR (espectro 11), presenta una banda intensa en  $1735\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a grupo carbonilo de éster y en  $1665\text{ cm}^{-1}$  muestra la absorción de cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada en anillo de seis miembros, la banda en  $1560\text{ cm}^{-1}$  representa la vibración nitrógeno-nitrógeno (  $-\text{N}-\text{N}-$  ) .

El espectro de RMP-100 MHz (espectro 12), señala un singulete en 5.83 ppm que representa al protón  $\text{H}_1$ . Un multiplete centrado en 4.55 ppm que integra para dos protones correspondientes a la base de la pirazolina, figura 3 . Por último, los singuletes en 3.75 ppm y 1.05 ppm representan a los metilos de éster y angular respectivamente.



XXVIII

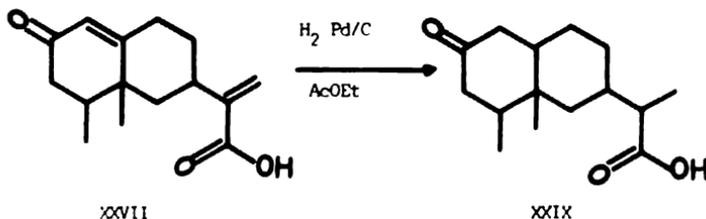
FIGURA 3

## Ile.- Acido tetrahidrotésárico XXIX .

Por hidrogenación catalítica del ácido tesárico XXVII, se obtuvo una sustancia sólida con p.f. 154-6 °C  $[\alpha]_D^{20} -44.44(\text{CHCl}_3)$  y que por sus constantes físicas y espectroscópicas se caracterizó como el ácido tetrahidrotésárico XXIX ya descrito en la literatura química <sup>25</sup> .

En el espectro de IR (espectro 13), aparece la vibración de grupo hidroxilo en 3450  $\text{cm}^{-1}$  , en 1725  $\text{cm}^{-1}$  muestra la vibración de grupo carbonilo de cetona y en 1675  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción correspondiente a carbonilo de ácido asociado .

En el espectro de RMP-80 MHz (espectro 14), no aparecen las señales correspondientes a protones vinílicos, se observa en éste espectro un nuevo doblete en 1.30 ppm ( $J=7$  Hz) que corresponde al metilo secundario formado por la hidrogenación según se muestra en la figura 4.



Iif.- Descripción y determinación de la estructura del ácido 11,13-dihidroisotesárico XXX, un nuevo ácido sesquiterpénico.

En las fracciones más polares del cromatograma, se aisló una sustancia cristalina con p.f. 156-7 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -190.43$  (CHCl<sub>3</sub>) y que analizó para C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> a la que denominamos ácido -- 11,13-dihidroisotesárico XXX.

El espectro de UV (espectro 15), indica que la absorción en 138 nm ( $\epsilon$ , 19836) debe atribuirse a una ciclohexanona --  $\alpha,\beta$ -insaturada.

En el espectro de IR (espectro 16), aparece una banda ancha entre 3040 y 3500 cm<sup>-1</sup> característica de grupo hidroxilo de ácido. La señal en 1705 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse a la vibración de grupo carbonilo en cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada. La absorción en 1745 cm<sup>-1</sup> se debe a la presencia de otro grupo carbonilo de ácido y la banda en 1665 cm<sup>-1</sup> puede asignarse a la vibración de doble ligadura carbono-carbono.

En el espectro de RMP-100 MHz (espectro 17), se refleja la presencia de un ácido ya que muestra un singulete a 9.95 ppm. que desaparece de inmediato al equilibrar con D<sub>2</sub>O en el tubo de resonancia. El protón correspondiente a H<sub>1</sub> apareció como singulete a 5.83 ppm (1H). En 1.05 ppm (3H), existe una señal en forma de singulete atribuido al metilo angular C<sub>14</sub>.

En 1.15 ppm se puede observar un doblete asignado al metilo sobre el carbono  $C_4$  y cuya constante de acoplamiento es de 7 Hz .

Los datos espectroscópicos presentados anteriormente indican que éste ácido posee estructura de eremofilano, por lo que se propone la siguiente estructura figura 5, omitiendo la estereoquímica.

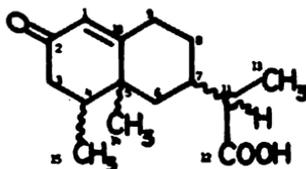


FIGURA 5

El espectro de dicroísmo circular (espectro 18), reporta un efecto de Cotton negativo semejante al del ácido tesárico<sup>25</sup> XXVII, mostrando así que la configuración de los metilos sobre  $C_4$  y  $C_5$  debe ser beta<sup>29</sup>.

La biogénesis de terpenos propuesta por Hendricson<sup>31</sup> predice que la configuración del sustituyente en el carbono  $C_7$  es beta, como en todos los sesquiterpenos encontrados con esqueleto de eremofilano<sup>32,33</sup>, y en consecuencia es posible establecer la estructura siguiente, figura 6 .

En el espectro de RMN-carbono-13 (espectro 19), aparecen cuatro señales a campo bajo, en 199.12 ppm que corresponde al carbonilo de la cetona en  $C_2$ , en 180.77 ppm aparece -- una señal que representa al carbonilo del ácido. En 173.63 ppm y en 125.57 ppm aparecen dos señales asignadas a los carbonos olefinicos  $C_{10}$  y  $C_1$  respectivamente. En la Tabla II se muestran todos los desplazamientos asignados por comparación con otras moléculas 28 .

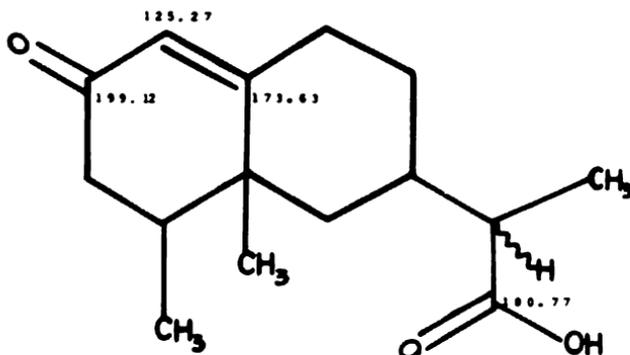


FIGURA 6

TABLA II

ACIDO 11,13-DIHIDROISOTESARICO XXX .

Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  en aparato Varian FT-80Las señales fueron asignadas por comparación <sup>28</sup>.

SERIAL	Desacoplamiento total (noise decoupling) desplazamiento en ppm.	Acoplamiento parcial (off resonance)
C <sub>1</sub>	125.57	doblete
C <sub>2</sub>	199.12	singlete
C <sub>3</sub>	38.51	triplete
C <sub>4</sub>	33.93	doblete
C <sub>5</sub>	40.22	singlete
C <sub>6</sub>	28.92	triplete
C <sub>7</sub>	35.94	doblete
C <sub>8</sub>	27.48	triplete
C <sub>9</sub>	42.49	triplete
C <sub>10</sub>	173.63	singlete
C <sub>11</sub>	44.37	doblete
C <sub>12</sub>	180.77	singlete
C <sub>13</sub>	15.22	cuarteto
C <sub>14</sub>	19.35	cuarteto
C <sub>15</sub>	14.52	cuarteto

Por último solo queda por asignar la configuración al carbono  $C_{11}$ .

De la hidrogenación catalítica de éste nuevo ácido ( 11,13-dihidroisotesárico ), se obtuvo un producto cristalino p.f. 128-130 °C con características físicas y espectroscópicas diferentes al ácido tetrahidrotesárico XXIX (obtenido por hidrogenación del ácido tesárico XXVII ).

La diferencia entre ambos hidroderivados debe residir en la estereoquímica en  $C_{11}$  de cada molécula de acuerdo a las siguientes evidencias:

En la hidrogenación del ácido tesárico se obtiene una mezcla de epímeros en  $C_{11}$ , ya que no hay estereoselectividad en la reducción del doble enlace  $C_{11}-C_{13}$ , debido al libre giro del sustituyente en  $C_7$ , figura 7 .

Por otro lado, el producto 11,13-dihidroisotesárico natural debe tener estereoquímica definida en  $C_{11}$ , aunque no se cuenta con argumentos para determinar la configuración de éste - nuevo centro quiral por métodos espectroscópicos directos.

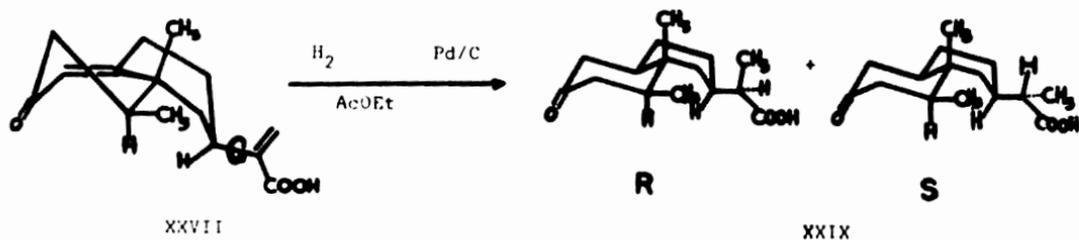
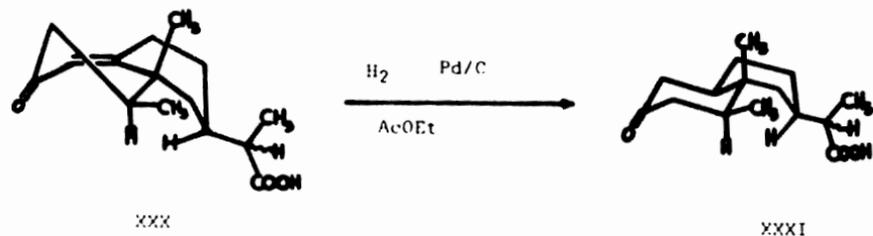


FIGURA 7

## Fig.- Acido tetrahidroisotesárico XXXI.

La hidrogenación catalítica del ácido 11,13-dihidroisotesárico XXX, produjo una substancia cristalina con p.f. 128-130 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -15.43$  (CHCl<sub>3</sub>), el ácido tetrahidroisotesárico -- XXXI, que posee las siguientes características espectroscópicas.

En el espectro de IR (espectro 20), aparece una banda ancha entre 3060 y 3500 cm<sup>-1</sup> característica del grupo hidroxilo. En 1735 cm<sup>-1</sup> existe una señal asignada a la absorción de grupo -- carbonilo de ácido y en 1690 cm<sup>-1</sup> se observa la vibración de otro grupo carbonilo de cetona en anillo de seis miembros .

En el espectro de RMP-60 MHz (espectro 21), se observa una señal centrada en 8.35 ppm que desaparece al intercambiarse - con D<sub>2</sub>O y por lo tanto se trata de el protón del ácido carboxílico. En 0.85 ppm (J=7 Hz), se encuentra un doblete que integra para dos protones sobre el carbono C<sub>6</sub>. En 1.10 ppm se puede localizar - un singulete que integra para tres protones correspondientes al metilo sobre C<sub>5</sub> . En 1.25 ppm (J=8 Hz), existe un doblete que integra para tres protones del metilo sobre C<sub>11</sub>.

Ih.- Ester metílico del ácido 11,13-dihidro-  
isotesárico XXXII.

Se preparó el éster metílico del ácido 11,13-dihidro-  
isotesárico disolviendo éste ácido en éter etílico y adicionando  
una solución etérea de diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) en exceso, figura 8.  
Se obtuvo una substancia aceitosa que fué identificada como el --  
éster metílico del ácido 11,13-dihidroisotesárico XXXII de ---  
acuerdo con las siguientes características espectroscópicas.

En el espectro de masas (espectro 22), presenta un -  
pico  $M^+ = 264$  y el pico base  $m/e = 134$  .

En el espectro de IR (espectro 23), aparece una banda  
en  $1735 \text{ cm}^{-1}$  asignada al grupo carbonilo de éster. En  $1665 \text{ cm}^{-1}$ ,  
se puede observar la vibración del carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado en  
anillo de seis miembros.

El espectro de RMP-100 MHz (espectro 24), señala en  
5.83 ppm un singulete que integra para un protón  $H_1$  vinílico.  
En 3.67 ppm se puede apreciar otro singulete que integra para --  
tres protones del metilo del grupo metoxilo. En 1.10 ppm se pue-  
de localizar un doblete con  $J=7 \text{ Hz}$ , correspondientes a los proto-  
nes del metilo sobre el carbono  $C_{11}$ , en 1.03 ppm se observa un sin-  
gulete que integra para tres protones del metilo sobre  $C_5$  .

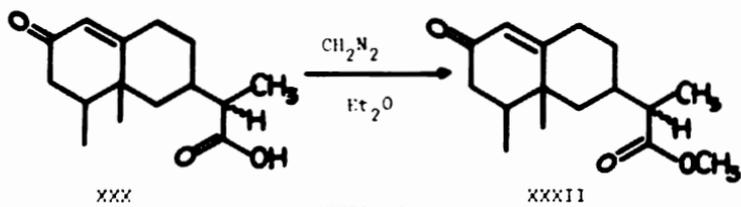


FIGURA 8

### **III.- CONCLUSIONES**

## III.- CONCLUSIONES

Del estudio de los ácidos sesquiterpénicos en Pluchea sericea se pueden inferir las siguientes conclusiones.

El ácido 11,13-dihidroisotesárico XXX, aislado de éste espécimen, es un nuevo ácido sesquiterpénico natural. La estructura de ésta nueva molécula fué determinada por datos espectroscópicos y comparaciones directas. Se establecen 3 de los 4 centros quirales por técnicas espectroscópicas y quiroópticas.

El ácido tesárico es un constituyente de Pluchea sericea y de Tesaria absinthioides <sup>25</sup>.

Los ácidos sesquiterpénicos de Pluchea sericea son moléculas con esqueleto de eremofilano, lo que constituye una observación reelevant, ya que anteriormente solo se habían aislado derivados con esqueleto de eudesmano. Esto indica que el género Pluchea tiene una mayor versatilidad estructural en sus constituyentes químicos.

Como constituyentes de Pluchea sericea se encuentran también el acetato de taraxasterilo, triterpeno conocido y abundante en muchas plantas, y una flavona muy conocida aislada del género Larrea<sup>24</sup> entre otros.

#### **IV.- PARTE EXPERIMENTAL**

( \* ) El espécimen analizado fué clasificado por el Dr. Arthur Cronquist, profesor emérito del Jardín Botánico de Nueva York, E. U., durante su estancia en el Herbario Nacional de México, Instituto de Biología, UNAM, en -- octubre de 1980 y a quien expresamos nuestro agradecimiento. El espécimen se encuentra depositado en el Herbario Nacional Instituto de Biología, UNAM. *Pluchea sericea* (Nutt) Caville, Voucher: ARV 0015, Número de registro: 274339.

Agradecemos a los Drs. Giordano, O. S. y Guerreiro, E., de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad de San Luis (Argentina), el habernos proporcionado una muestra auténtica de ácido Tesárico XXVII.

Los espectros de D. C. (dicroísmo circular), --- fueron realizados por la Ing. Adela Rodríguez, investigador del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos COFAA-IPN, -- y a quién estamos profundamente agradecidos. las determinaciones fueron hechas en Espectropolarímetro CARY-61.

( # ) Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos. Las -- cromatografías en columna se efectuaron en sílica-gel 60 Merck ( 70-230 Mesh ASTM ). La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se siguió por cromatoplaque de sílica-gel Merck F-254, usando como revelador - sulfato cérico al 1 % en ácido sulfúrico 2N.

Los espectros de IR fueron corridos en soluciones de  $\text{CHCl}_3$  6 en pastilla de KBr. Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer 6d de doble foco. Los espectros de RMP se determinaron en aparatos 60, HA-100 y FT-80A Varian. Los desplazamientos químicos estan dados en ppm referidos al tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se efectuaron en el espectrómetro FT-80 ( 20.1 MHz ) tomando la misma referencia interna. Los análisis elementales fueron efectuados por el Dr. Franz Pascher, en Bonn, República - Federal de Alemania. Las rotaciones ópticas se efectuaron en un polarímetro Perkin-Elmer Mod. 241 .

## IV.- PARTE EXPERIMENTAL

La Pluchea sericea (Nutt) Caville\*, fué recolectada en diciembre de 1979 en el Valle de Mexicali Baja California -- Norte lugar donde se le conoce con el nombre de "Cachanilla", la planta se cortó en trozos pequeños y se dejó secar a temperatura ambiente, después de seca pesó 945 g ; se extrajo a reflujo con 3 litros de hexano (2 veces) y con 4 litros de cloroformo (2 veces), éste último se filtró sobre algodón y después se concentró, obteniéndose 68.89 g de extracto clorofórmico, el cual se separó en sus componentes por medio de una cromatografía en columna de vidrio ( diámetro=9 cm, altura=1.70 m ), empacada con 1.80 Kg de sílice.<sup>#</sup>

La columna se comenzó eluyendo con benceno, después con mezclas de benceno-acetato de etilo y al final con acetato de etilo al 100% .

## ACETATO DE TARAXASTERILO XXV.

De las fracciones eluidas con benceno, cristalizó el acetato de taraxasterilo XXV, 1.15 g .

- p.f. = 258-9°C
- UV: 218 nm (  $\epsilon$ , 384 ).
- IR: (espectro 1), 1725  $\text{cm}^{-1}$  (grupo acetato), 975  $\text{cm}^{-1}$  (doble ligadura).
- RMP 100MHz (espectro 2): 4.62 ppm ( $\text{H}_{23}$ ), (2H, doblete  $J=9.70$  Hz); 4.52 ppm ( $\text{H}_3$ ), (1H, multiplete); 2.05 ppm ( $\text{H}_{32}$ ), (3H, singlete).

$$-\left[\bar{a}\right]_D^{20} = 100.72 \text{ (CHCl}_3\text{)}.$$

- EM:  $M^+$  468, m/e 189 (100 %), m/e 43 (73 %).

- Análisis elemental calculado para  $C_{32}H_{52}O_2$   
C=81.99 %, H=11.18 %, O=6.83 %.

Encontrado: C=31.42 %, H=12.01 %, O=6.57 %.

3,3<sup>L</sup>-DIMETOXI-5, 7,4<sup>L</sup>-TRIHIDROXIFLAVONA XXVI  
(6 3,3<sup>L</sup>-dimetilquercetina)

De las fracciones eluidas con benceno-acetato de etilo (4:1) se aislaron 50 mg de una sustancia cristalina.

- p.f. = 254-6 °C .

- UV: (espectro 3a), 228 nm ( $\epsilon$ , 10513); 247 nm ( $\epsilon$ , 11358); 252 nm ( $\epsilon$ , 11895); 266 nm ( $\epsilon$ , 9861); 348 nm --- ( $\epsilon$ , 11876).

- IR: (espectro 3), 3400  $cm^{-1}$  (grupo hidroxilo), 1660  $cm^{-1}$  (carbonilo conjugado en anillo), 1615  $cm^{-1}$  (doble ligadura carbono-carbono).

- RMP 80MHz (espectro 4), 12.55 ppm (desaparece con  $D_2O$ ) (1H, singulete); 9.70 ppm (desaparece con  $D_2O$ ) (2H, señal ancha); 7.49 ppm (1H, doblete J=2 Hz); 7.60 ppm (1H, singulete); 6.35 ppm (1H, doblete J=2Hz); 6.17 ppm (1H, doblete J=2 Hz);---- 6.83 ppm (1H, doblete J=8 Hz); 3.90 ppm (3H, singulete); 3.80 ppm (3H, singulete).

- EM:  $M^+$  330 (100 %), m/e 287 (60 %).

## ACIDO TESARICO XXVII

En las siguientes fracciones se aisló una substancia cristalina con p.f. 153-4 °C. La muestra analítica se obtuvo por recristalizaciones sucesivas de acetona- éter isopropílico, 800mg .

- p.f. = 155-6 C .

-  $[\alpha]_D^{20} = -170$  (CHCl<sub>3</sub>) .

- UV: (espectro 7), 220 nm (ε, 8518), 238 nm (ε, 15370).

- IR: (espectro 5), 3420 cm<sup>-1</sup> (grupo hidroxilo), 1725 cm<sup>-1</sup> (grupo carbonilo de ácido), 1690 cm<sup>-1</sup> (carbonilo α,β - insaturado en anillo de seis miembros), 1660 y 1625 cm<sup>-1</sup> (dobles ligaduras carbono-carbono).

- RMP 100MHz (espectro 6), 6.20 ppm (H<sub>13</sub>), (1H, singulete); 5.83 ppm (H<sub>1</sub>), (1H, singulete); 5.56 ppm (H<sub>13</sub>), (1H, singulete); 1.06 ppm (H<sub>14</sub>), (3H, singulete).

- RMN <sup>13</sup>C (espectro 8), los datos se encuentran en la tabla I.

- EM: M<sup>+</sup> 248 m/e 108 (100 %).

- Análisis elemental calculado para C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>.

C=72.55 %, H=8.12 %, O=19.33 % .

Encontrado: C=72.41 %, H=8.11 %, O=19.56 % .

## ACIDO 11,13-DIHIIDROISOTESARICO XXX

Una sustancia cristalina con p.f. 154-6 °C fué aislada de las últimas fracciones eluidas con benceno-acetato de etilo ( 4:2 ), 1.25 g .

Por medio de recristalizaciones sucesivas de acetona-éter isopropílico se obtuvo la muestra analítica .

- p.f. = 156-7 °C .

-  $[\alpha]_D^{25}$  -190.43 (CHCl<sub>3</sub>).

- UV: (espectro 15), 238 nm (  $\epsilon$ , 19836).

- IR: (espectro 16), 3500 cm<sup>-1</sup> (grupo hidroxilo), 1705 cm<sup>-1</sup> (carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado en anillo de seis miembros), 1745 cm<sup>-1</sup> (carbonilo de ácido), 1665 cm<sup>-1</sup> (doble ligadura carbono-carbono).

- RMP 100MHz (espectro 17), 9.95 ppm (H-intercambiable con D<sub>2</sub>O); 5.83 ppm (H<sub>1</sub>), (1H, singulete); 1.05 ppm (H<sub>14</sub>), (3H, singulete); 1.15 ppm (H<sub>13</sub>), (3H, doblete J=7 Hz).

- RMN <sup>13</sup>C 80MHz (espectro 18), los datos se encuentran en la tabla II.

- EM: M<sup>+</sup> 250, m/e 41 (100 %), m/e 134 (71.9 %).

- Análisis elemental calculado para C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>.  
C=71.97 %, H=8.66 %, O=19.17 % .

Encontrado: C=72.15 %, H=8.99 %, O=18.79 %.

## ACIDO TETRAHIDROTESARICO XXIX .

Se prehidrogenaron 16.10 mg de catalizador paladio-carbono (9:1) en 15 ml de acetato de etilo. Cuando el catalizador dejó de tomar hidrógeno, se adicionó una solución de 63.20 mg de ácido tesárico XXVII en 10 ml de acetato de etilo. Se dejó reaccionar hasta que el sistema dejó de tomar hidrógeno. Por filtración sobre celita se eliminó el catalizador y se concentró la solución. El producto hidrogenado se cristalizó de hexano-cloroformo obteniéndose 58.0 mg.

- p.f. = 154-6°C .
- $[\alpha]_D^{20} = -44.44$  (CHCl<sub>3</sub>).
- IR (espectro 13), 3450 cm<sup>-1</sup> (grupo hidroxilo, 1725 cm<sup>-1</sup> (grupo carbonilo de cetona), 1675 cm<sup>-1</sup> (carbinilo de ácido asociado).
- RMP 80MHz (espectro 14), 8.10 ppm (H, intercambiable con D<sub>2</sub>O ); 1.30 ppm (H<sub>13</sub>), (3H, doblete J=7 Hz); 1.05 ppm - (H<sub>14</sub>), (3H, singulete).

## ESTER METILICO DEL ACIDO TESARICO XXVIII.

A una solución de 247 mg de ácido tesárico XXVII en 25 ml de éter etílico, se le agregaron unas gotas de metanol y una solución etérea de diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) hasta que ya no se desprendió nitrógeno y el color amarillo persistió . Se dejó reposar por 5 minutos y entonces se adicionaron unas gotas de -- ácido acético diluido hasta decolorar la solución. Se lavó con agua y se adicionó una solución de de carbonato de sodio al 10% gota a gota, se separó la fase etérea y fué tratada con sulfato de sodio anhidro, al final se filtró sobre algodón, se evaporó y se obtuvo un producto aceitoso poco estable

El éster metílico del ácido tesárico XXVIII, presenta las siguientes características espectroscópicas.

- IR: (espectro 11),  $1735\text{ cm}^{-1}$  (carbonilo de éster),  $1665\text{ cm}^{-1}$  (Carbonilo de cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada en anillo de seis miembros),  $1560\text{ cm}^{-1}$  (vibración de -N=N- ).

- RMP 100 MHz (espectro 12); 5.83 ppm ( $\text{H}_1$ ) (1H, singulete); 4.55 ppm ( $\text{H}_{16}$ ) (2H, multiplete); 3.75 ppm ( $\text{H}_{17}$ ) (3H, singulete); 1.05 ppm ( $\text{H}_{14}$ ) (3H, singulete).

## ACIDO TETRAHIDROISOTESARICO XXXI.

Se saturaron 73.65 mg de catalizador paladio--carbono (9:1), con hidrógeno en 30 ml de acetato de etilo. Cuando en catalizador ya no tomó hidrógeno, se agregó una solución de 147.33 mg de ácido 11,13-dihidroisotesárico -XXX en 20 ml de acetato de etilo. Después de treinta minutos se paró la reacción, se eliminó el catalizador filtrándolo sobre celita y se concentró la solución, se obtuvo un producto que cristalizó de acetona-hexano con rendimiento de 131.90 mg.

- p.f = 128-130 °C .

-  $[\alpha]_D^{25} = -15.43$  (CHCl<sub>3</sub>) .

- IR: (espectro 20), 3450 cm<sup>-1</sup> (grupo hidroxilo), 1735 cm<sup>-1</sup> (carbonilo de ácido libre), 1690 cm<sup>-1</sup> (carbonilo de cetona en anillo de seis miembros).

- RMP 60 MHz (espectro 21), 8.50 ppm (1H, intercambiable con D<sub>2</sub>O); 2.75 ppm (H<sub>11</sub>) (1H, multiplete); 2.20 ppm (H<sub>1</sub> y H<sub>3</sub>) (2H y 2H, doblete J=8 Hz); 1.25 ppm (H<sub>13</sub>) (3H, doblete J=8 Hz); 1.10 ppm (H<sub>14</sub>) (3H, singulete); 0.85 ppm (H<sub>6</sub>) (2H, doblete J=7 Hz).

- EM: M<sup>+</sup> 252, m/e 179 (100 %) .

ESTER METILICO DEL ACIDO 11,13-DIHIDROISOTESARICO  
XXXII.

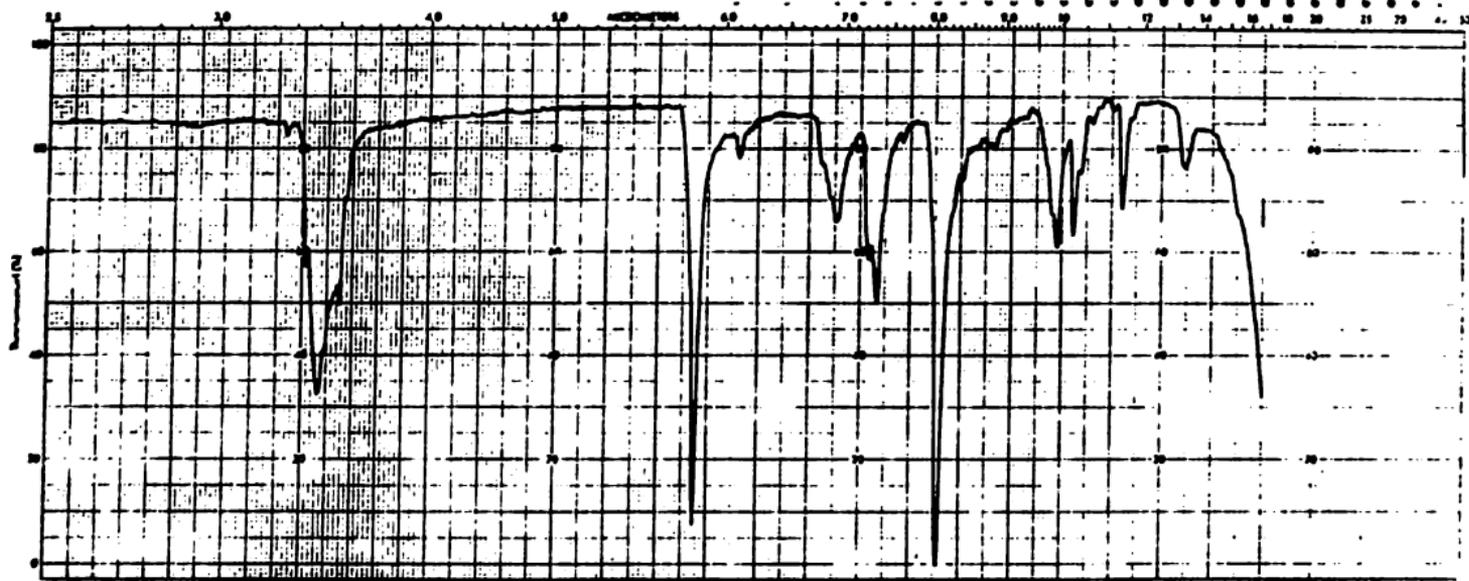
A una solución de 202.20 mg del ácido(XXX) en 20 ml de éter etílico se le adicionaron unas gotas de etanol, a - ésta disolución se le agregaron gotas de diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) en solución etérea hasta que persistió el color amarillo y cesó el desprendimiento de gas, se dejó reposar por intervalo de tres minutos. Seguidamente se neutralizó el exceso de diazometano con unas gotas de ácido acético diluido, se lavó con agua y con unas gotas de carbonato de sodio al 10 % se neutralizó el exceso de-- ácido acético. Se separó la fase etérea y se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró sobre algodón y se evaporó el éter. Se obtuvieron 203.60 mg de un producto aceitoso y estable, que - fué identificado como el éster metílico del ácido 11,13-dihidro- isotesárico XXXII.

- IR: (espectro 23),  $1735\text{ cm}^{-1}$  (carbonilo de éster),  $1665\text{ cm}^{-1}$  (cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada en anillo de seis miembros).

- RMP 100 MHz (espectro 24), 5.83 ppm ( $\text{H}_1$ ) (2H, singulete), 3.67 ppm ( $\text{H}_{16}$ ) (3H, singulete); 1.10 ppm ( $\text{H}_{13}$ ) (3H, - doblete  $J=7\text{ Hz}$ ); 1.03 ppm ( $\text{H}_{14}$ ) (3H, singulete).

- EM: (espectro 22),  $M^+ = 264$ ,  $m/e\ 134$  (100 %).

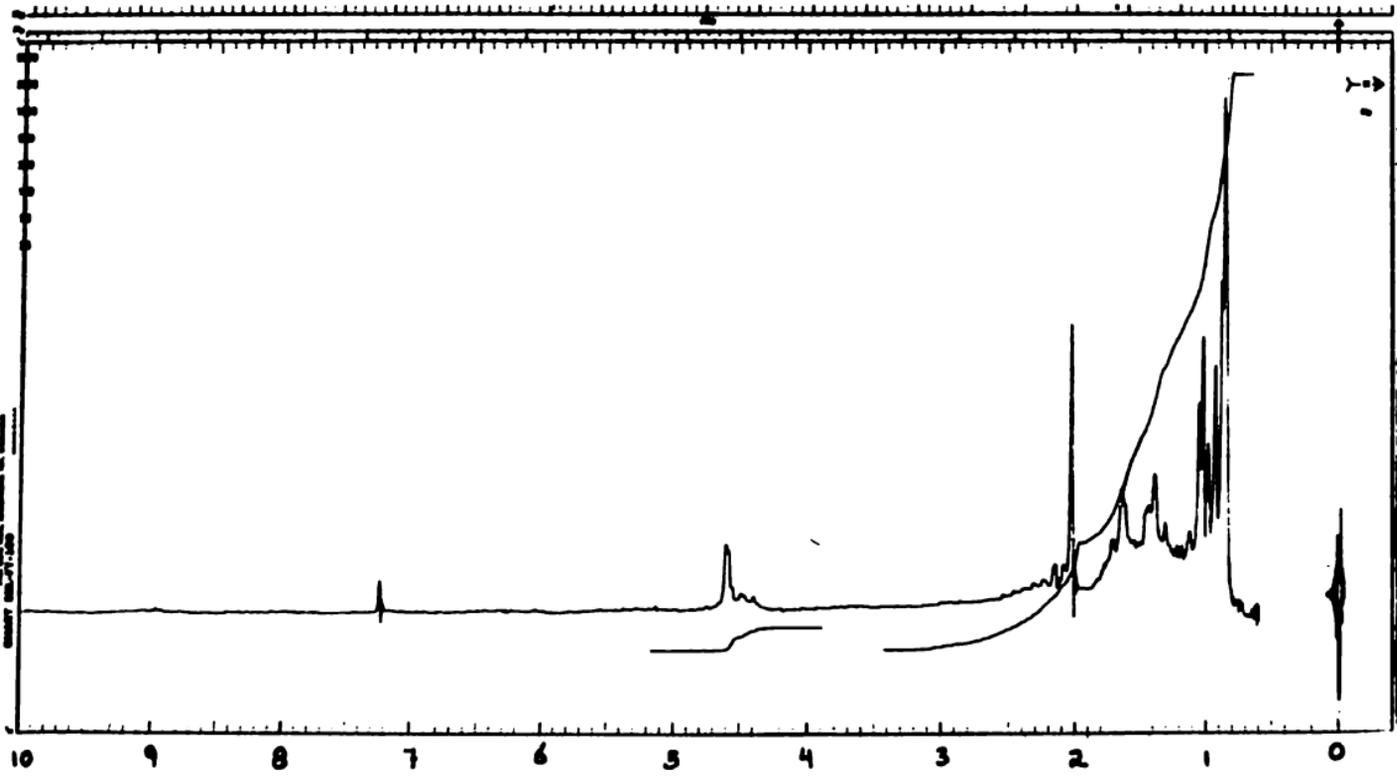
V.- ESPECTROS

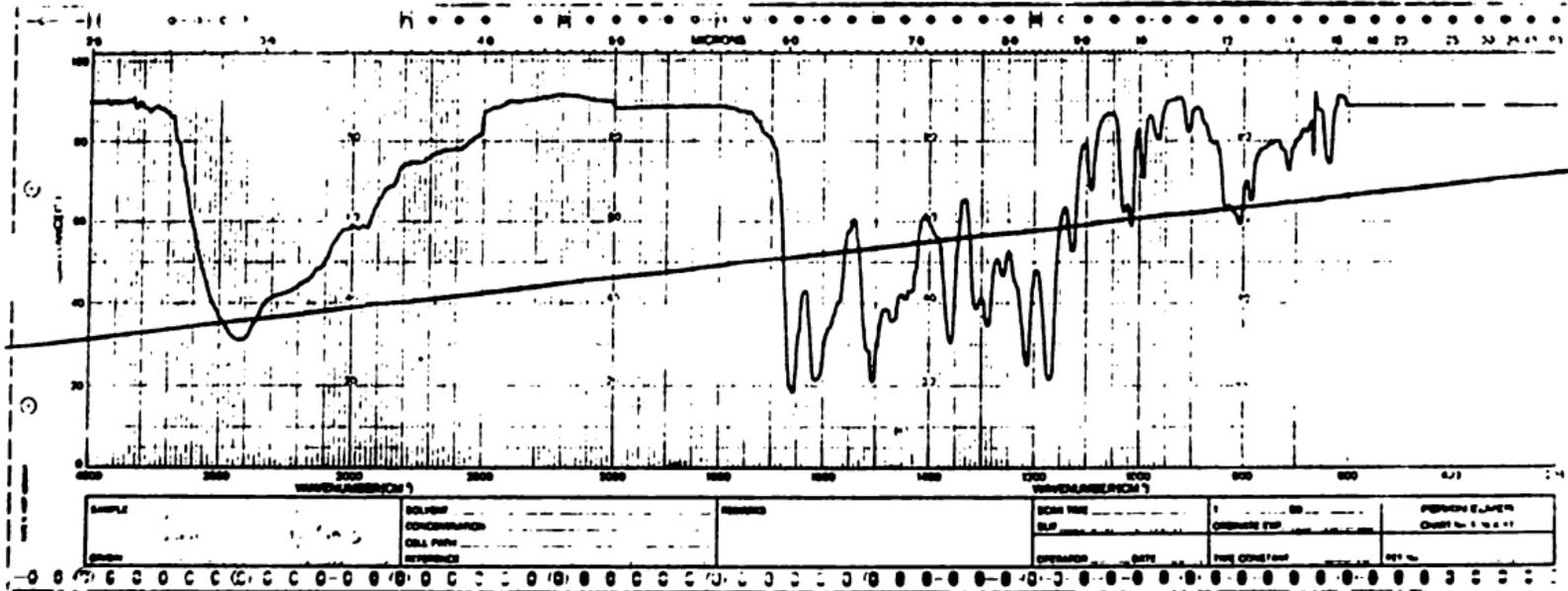


SAMPLE # <u>111-1</u> <u>LABORATORY</u> DATE <u>1-19-68</u>	ANALYST <u>APC</u> CONCENTRATION <u>100%</u> CELL PATH <u>0.5</u> REFERENCE <u>None</u>	INSTRUMENT <u>AMCOBA</u> SP SCAN <u>None</u> DISPERSION <u>None</u> HIGH RES <u>None</u> REFLECTION <u>None</u> LOW RES <u>None</u> THE SCAN <u>None</u>	SCAN TIME <u>11</u> RESPONSE <u>None</u> GAS PURGAS <u>None</u>	OPERATOR <u>AJ</u> SAMPLE NAME <u>None</u> NO. SAMPLE CHIPS <u>None</u>	REPORT NUMBER <u>None</u> ANALYST <u>APC</u> DATE <u>1-19-68</u> BY NO. <u>111</u>
---	--	---	---	---	--

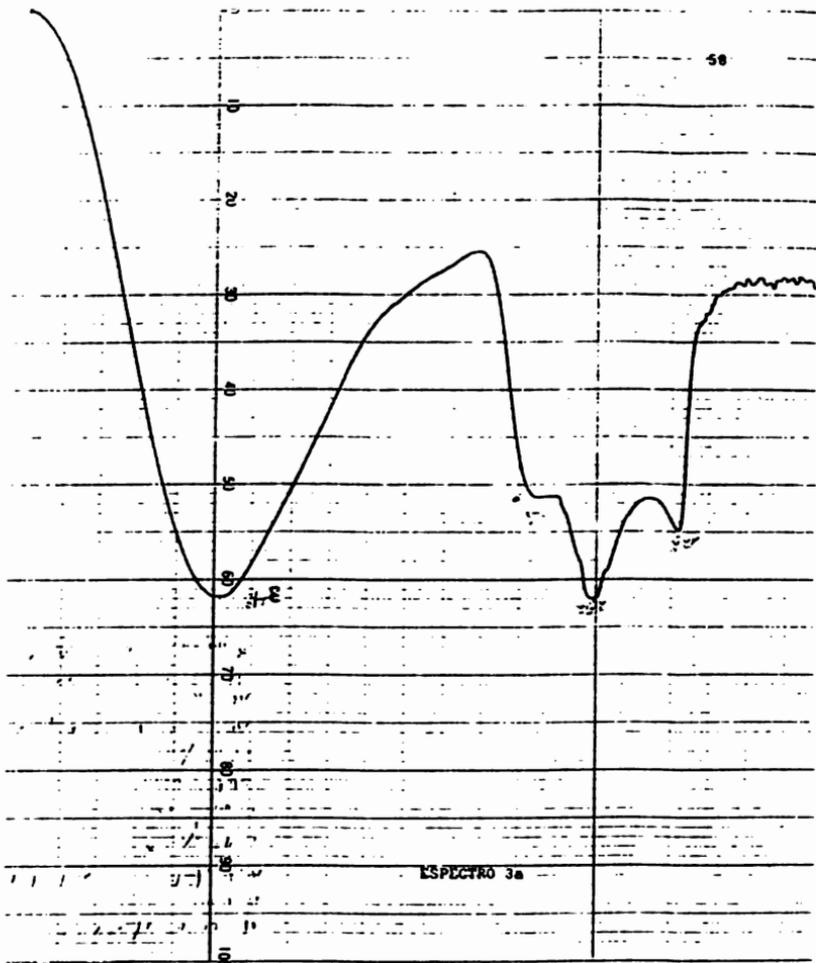
ESPECTRO I

UNIVERSITY MICROFILMS  
SERIALS ACQUISITION  
300 N. ZEEB RD.  
ANN ARBOR MI 48106  
SERIALS 000-711000

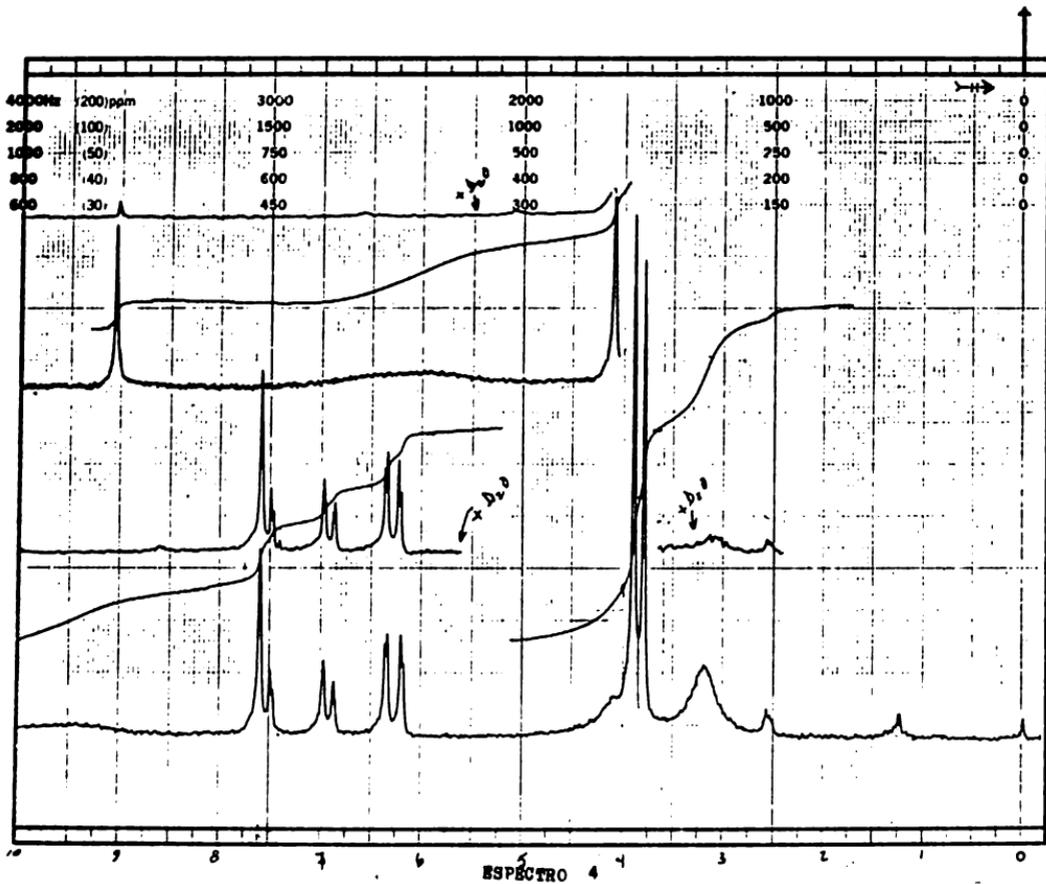




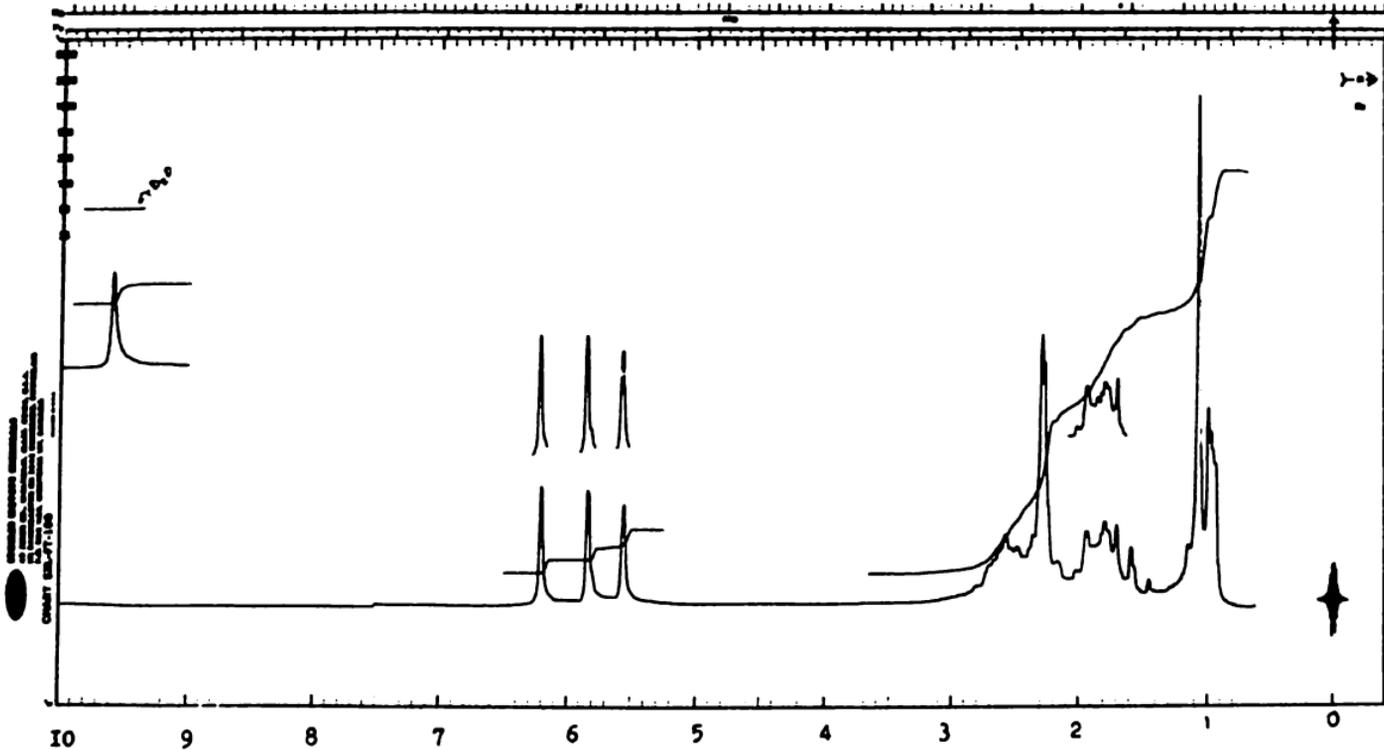
ESPECTRO 3

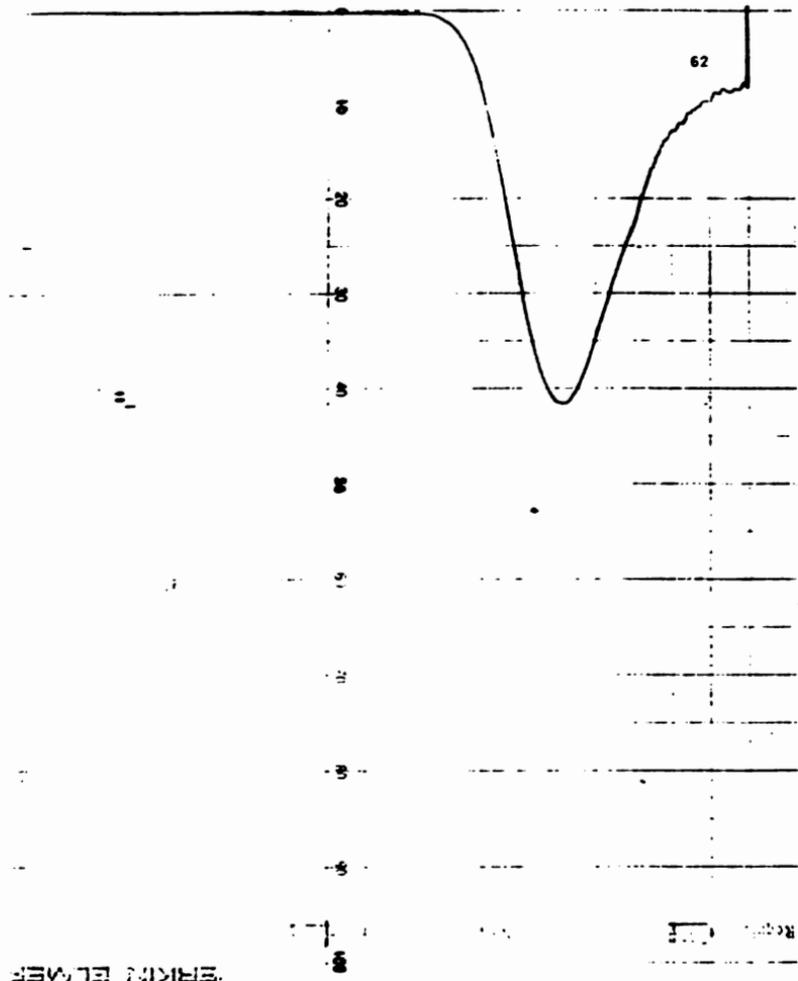


PERKIN





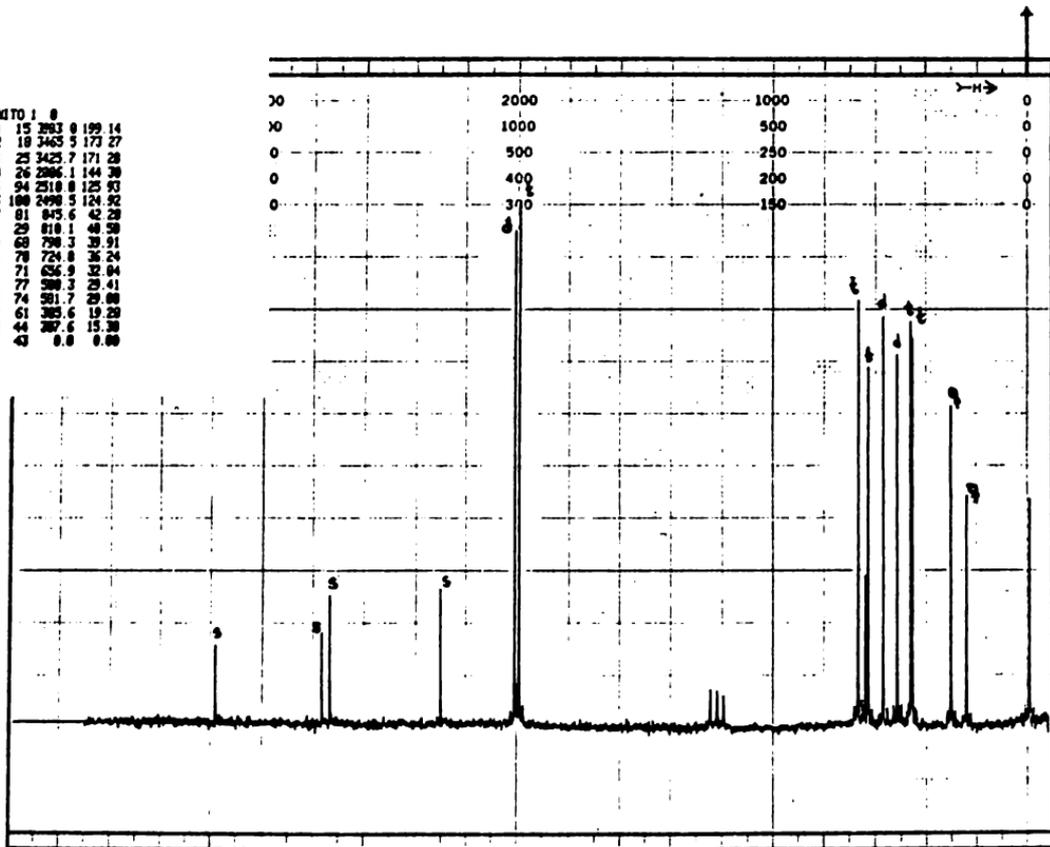




ERIKIN ELVERE

ESPECTRO 7

WAVELENGTH (Å)  
 1 15 393.0 199.14  
 2 18 3465.5 173.27  
 3 25 3425.7 171.28  
 4 26 2886.1 144.38  
 5 54 2518.8 125.93  
 6 180 2498.5 124.92  
 7 81 845.6 42.28  
 8 29 818.1 48.58  
 9 68 798.3 38.91  
 10 78 724.8 36.24  
 11 71 626.9 32.84  
 12 77 588.3 29.41  
 13 74 581.7 29.08  
 14 61 385.6 15.28  
 15 44 387.6 15.38  
 16 43 8.8 6.88



ESPECTRO 8

Full range: 0.2

Ab280:

Muestra: #7579 P (15.7mg + 50ml ml)

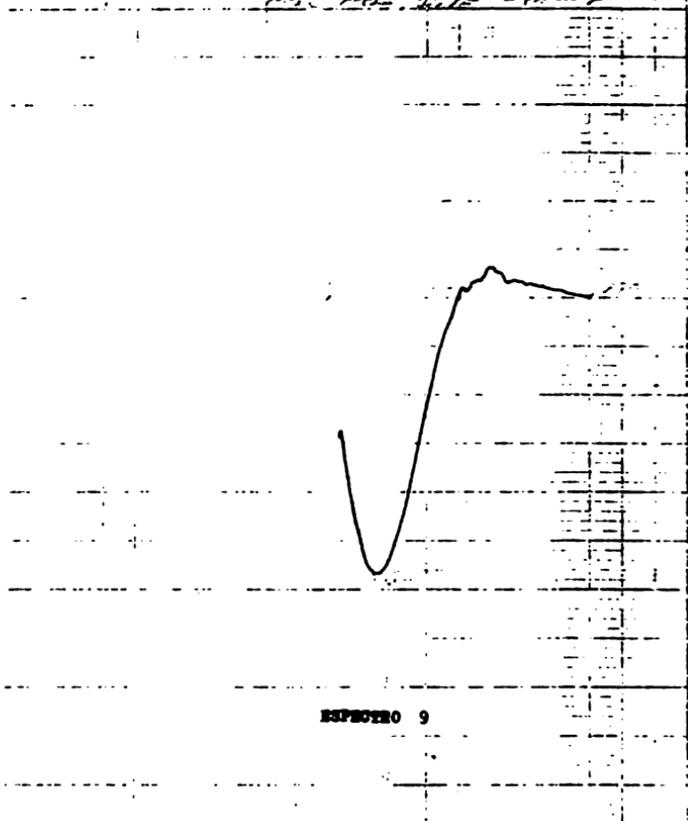
pH:

Celda: 1 mm

Período: 100

Slit Mul: 1

280-190 nm



ESPECTRO 9

Fecha: 5. MARZO 29, 1981.

Full range: 0.2

65

Ab:

Muestra: E 7379 D 45.7mg + 13ml

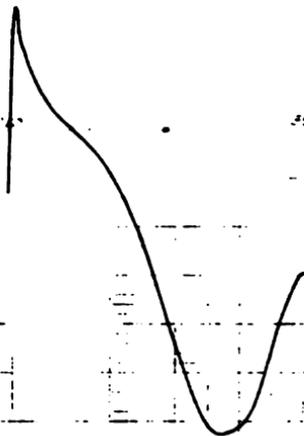
pH:

Celda: 1 cm

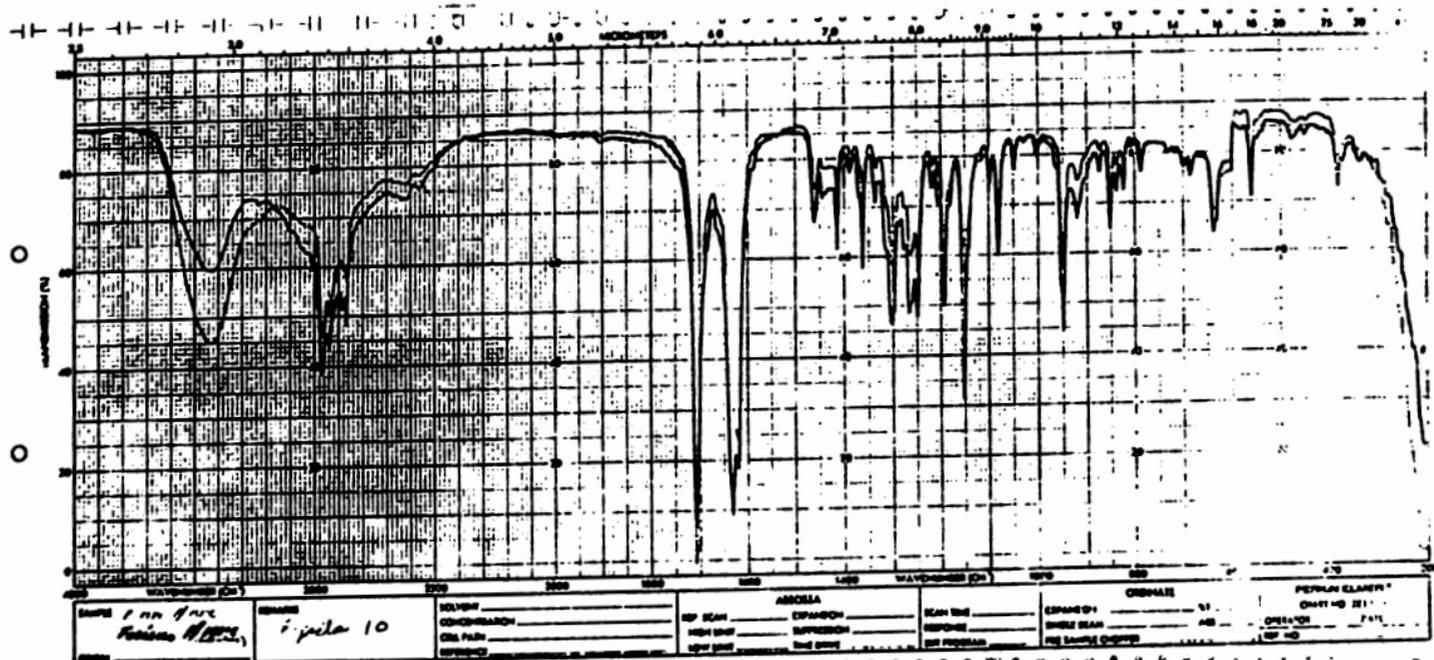
Período: 20

Slit: 1

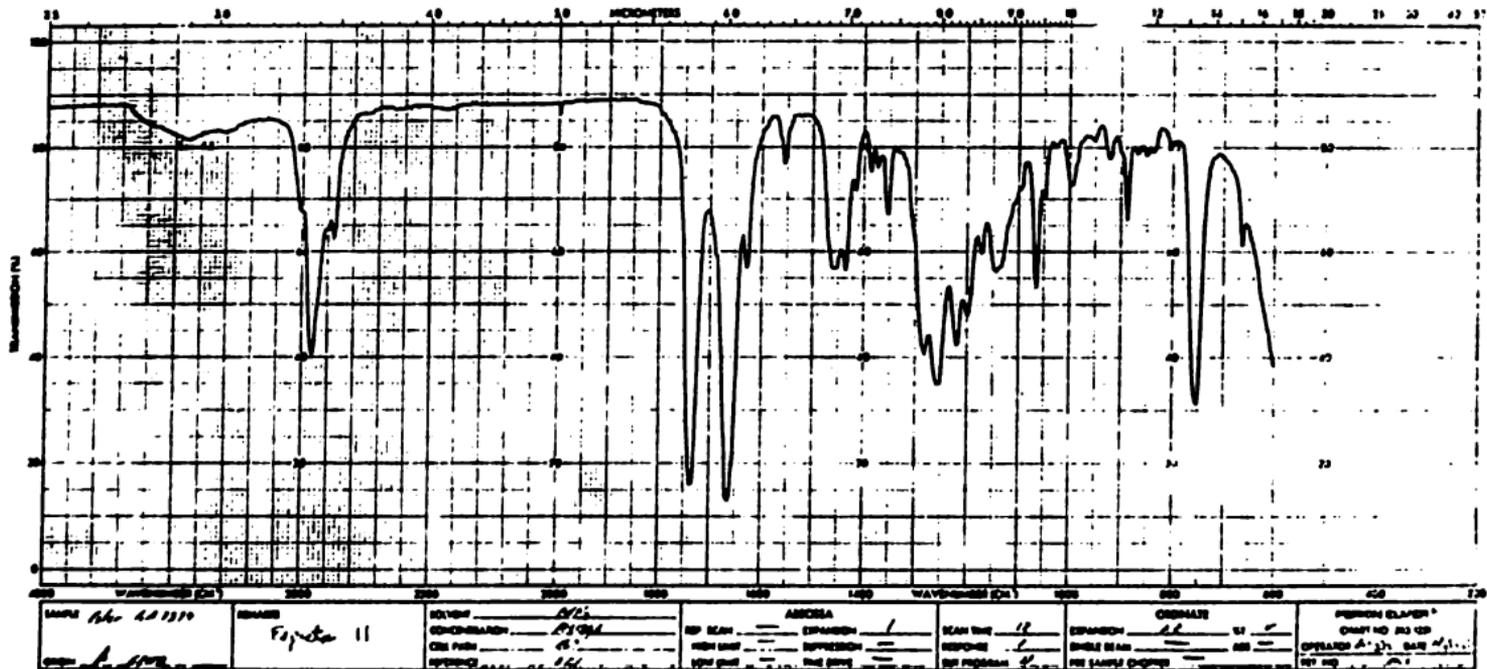
Wavenumber 350-240 cm<sup>-1</sup>



ESPECTRO 9

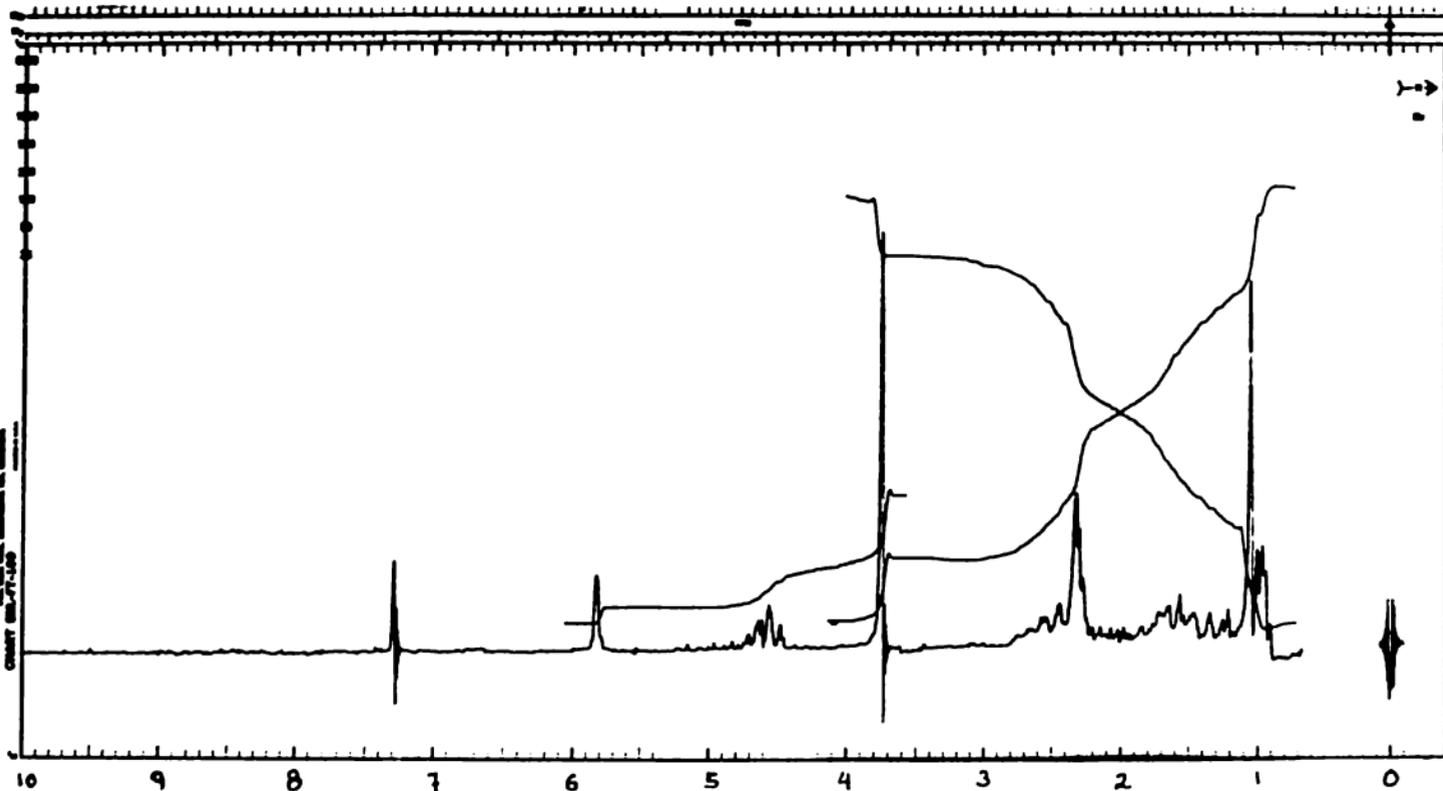


ESPECTRO IO

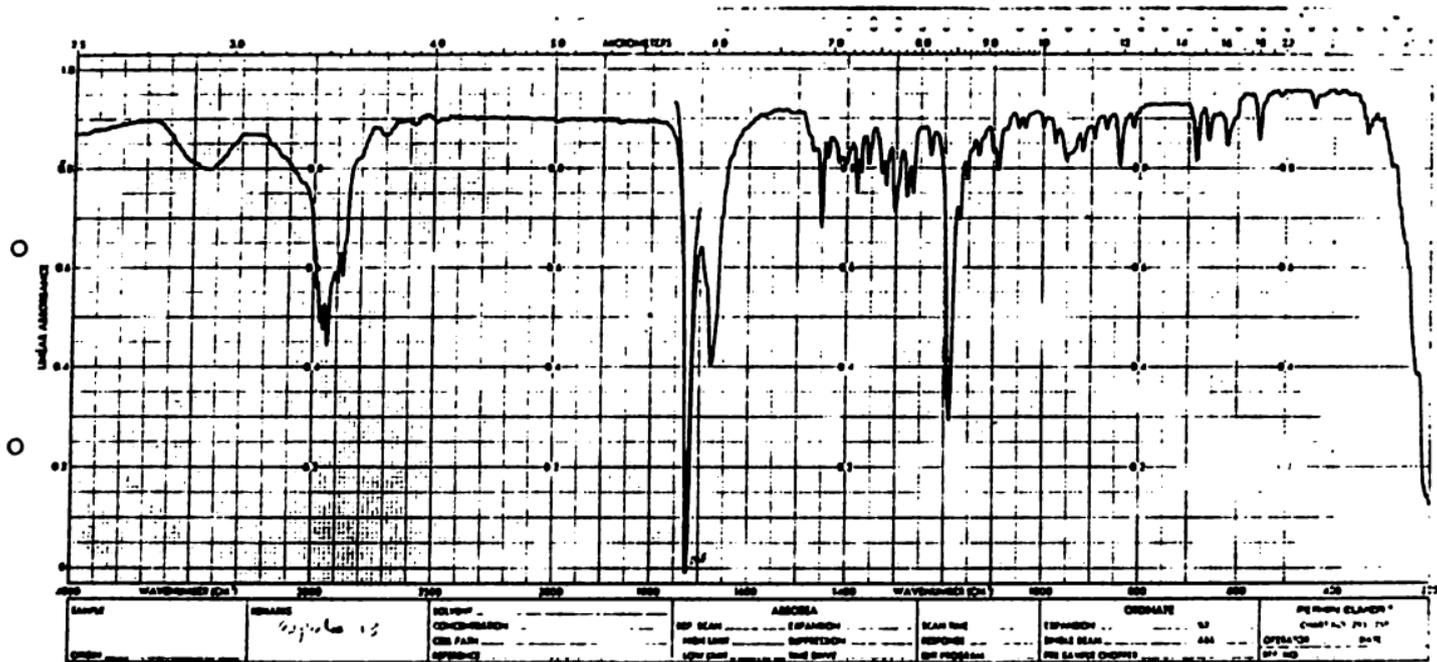


ESPECTRO 11

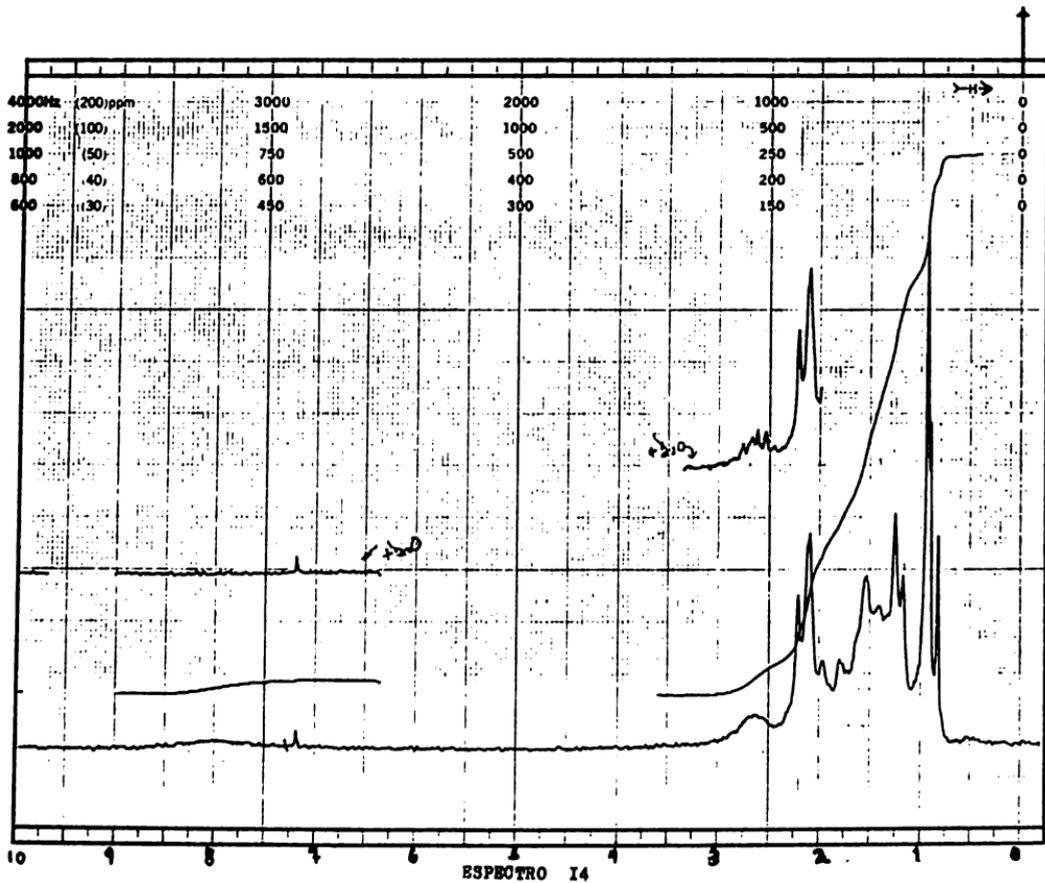
INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
CAROLINA, VENEZUELA  
1974

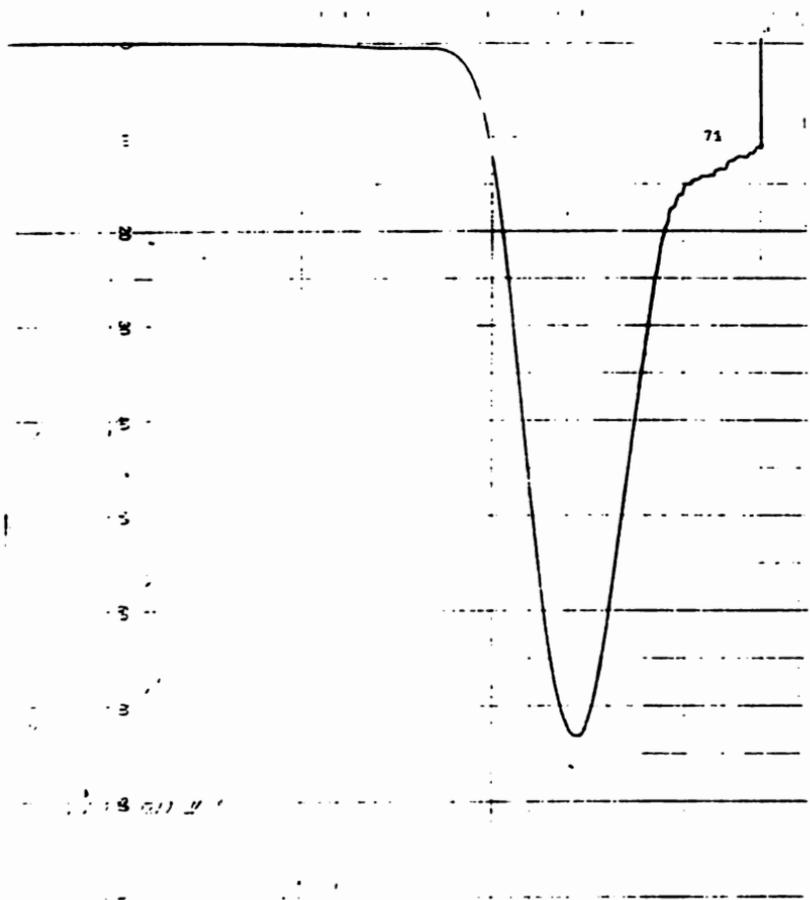


ESPECTRO 12



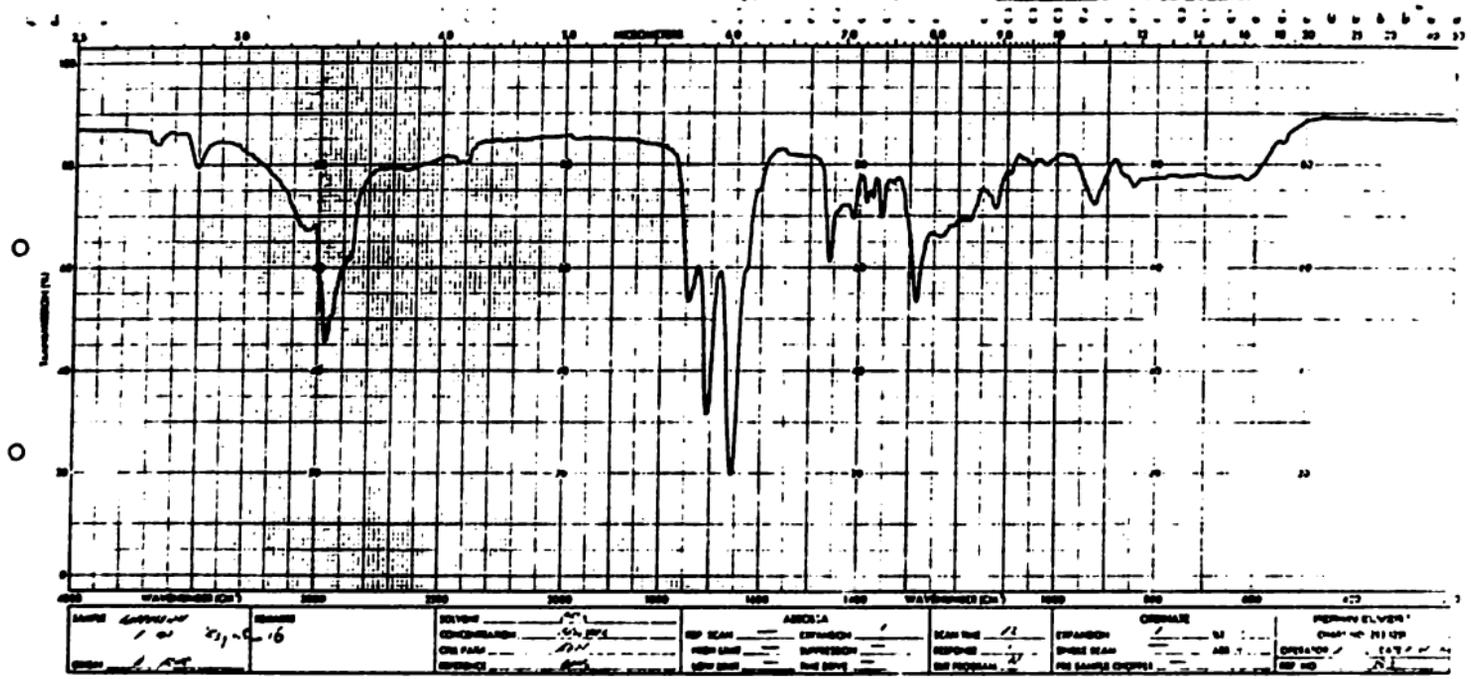
ESPECTRO 13





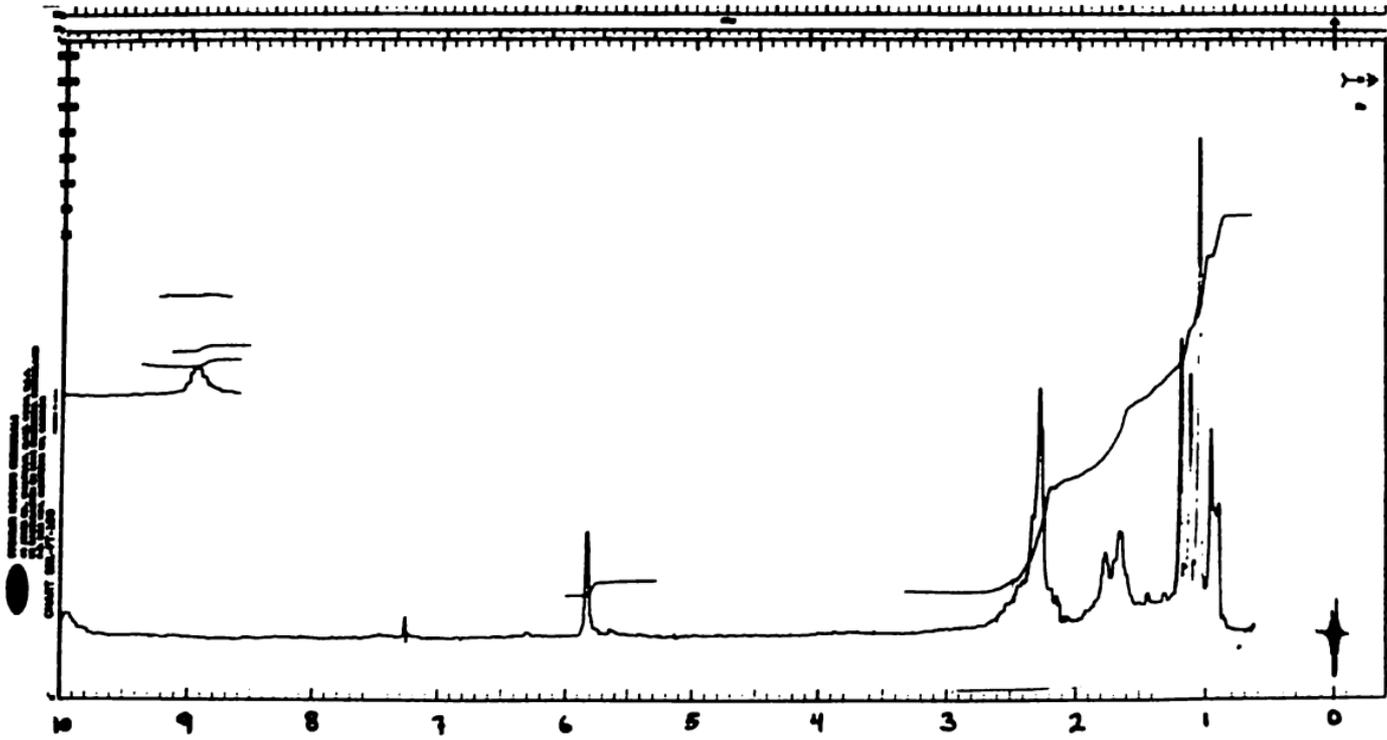
ESPECTRO 15

6001 69



NAME <i>100 21-16</i>	NUMBER <i>16</i>	SOLVENT	ANALYST	REP SCAN	SCAN TIME	EXPANSION	ORIGIN	PERFORMER
CONCENTRATION	DATE	PREPARED BY	INSTRUMENT	HIGH LIMIT	RESPONSE	WAVELENGTH	LAB.	DATE
CH. FREQ.	TIME	REMARKS	LOW LIMIT	NOISE	NO. PROGRAM	FILE NUMBER		REP. NO.

ESPECTRO 16



ESPECTRO I7  
CONCENTRACION 100 mg/ml  
EN CLOROFORMO CDCl3  
TEMPERATURA 30°C  
RESOLUCION 100 MHz

ESPECTRO I7

Fecha: ENERO 27, 1981.

Full range: 0.2

Ab: 700

Muestra: F 84-90 P (1)

pH:

Celda: 1 mm

Período: 100

Slit Mul: 1

Región: 270-190 nm

Fecha: ENERO 27, 1981.

Full range: 0.2

Ab: 700

Muestra: F 84-90 P 74

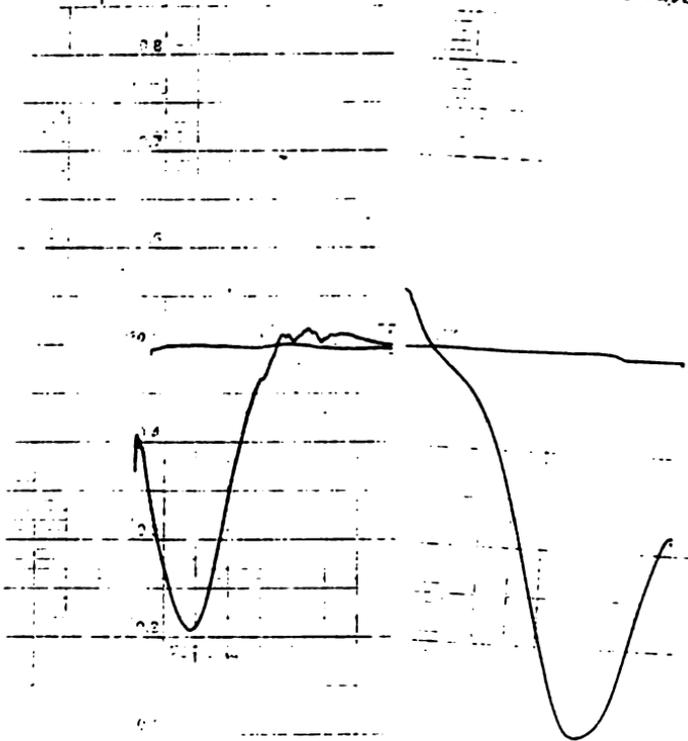
pH:

Celda: 1 mm

Período: 100

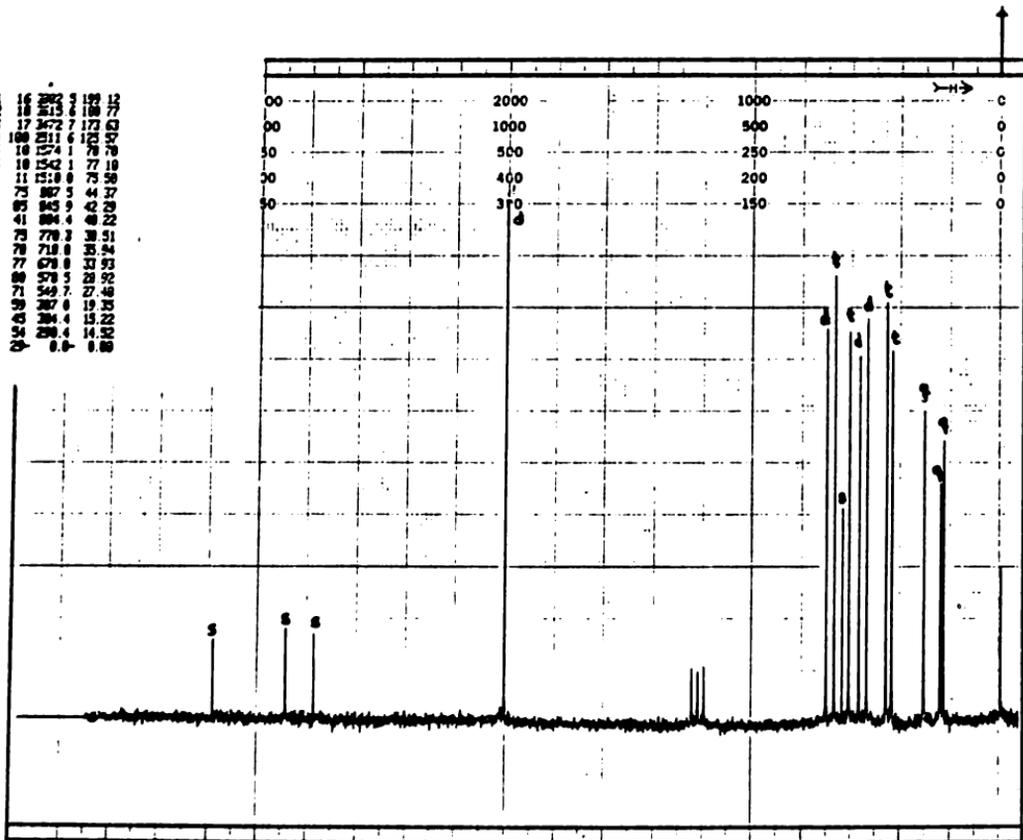
Slit Mul: 1

Región: 350-250 nm

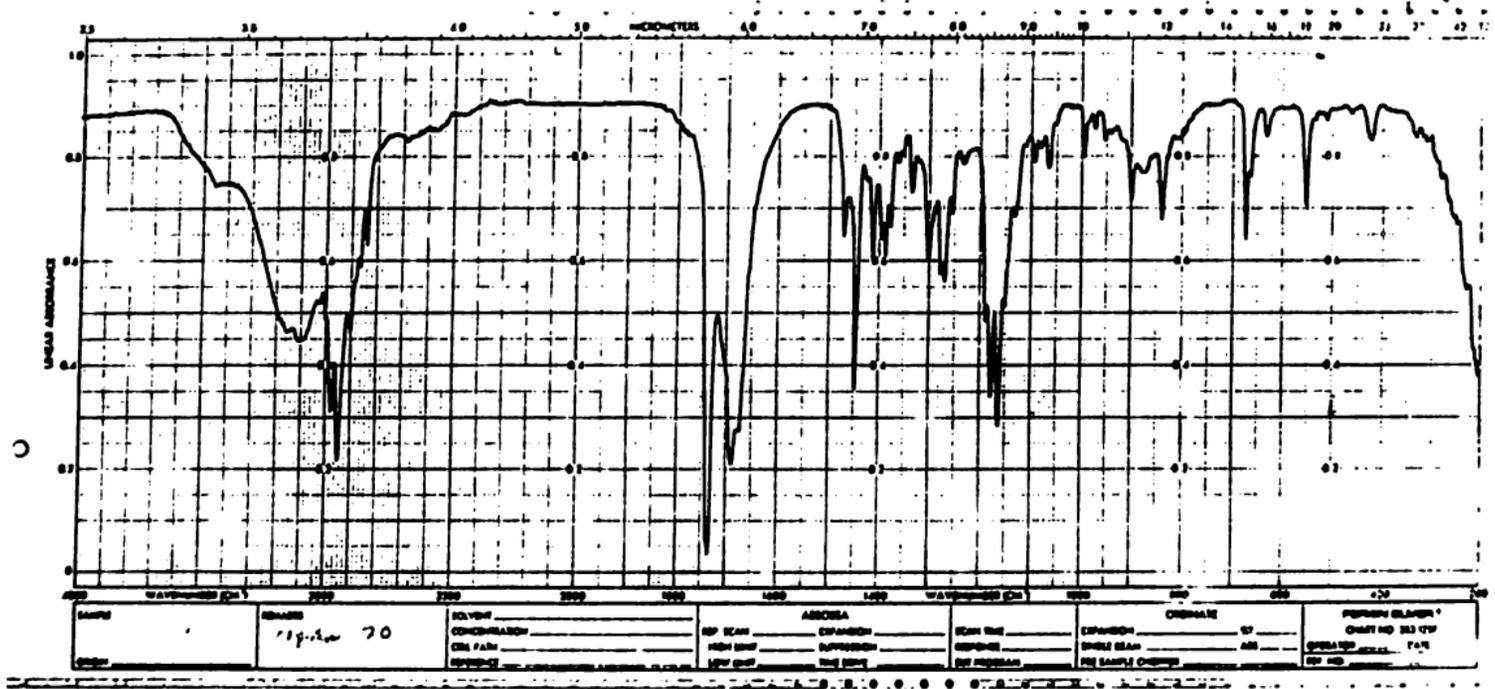


ESPECTRO 16

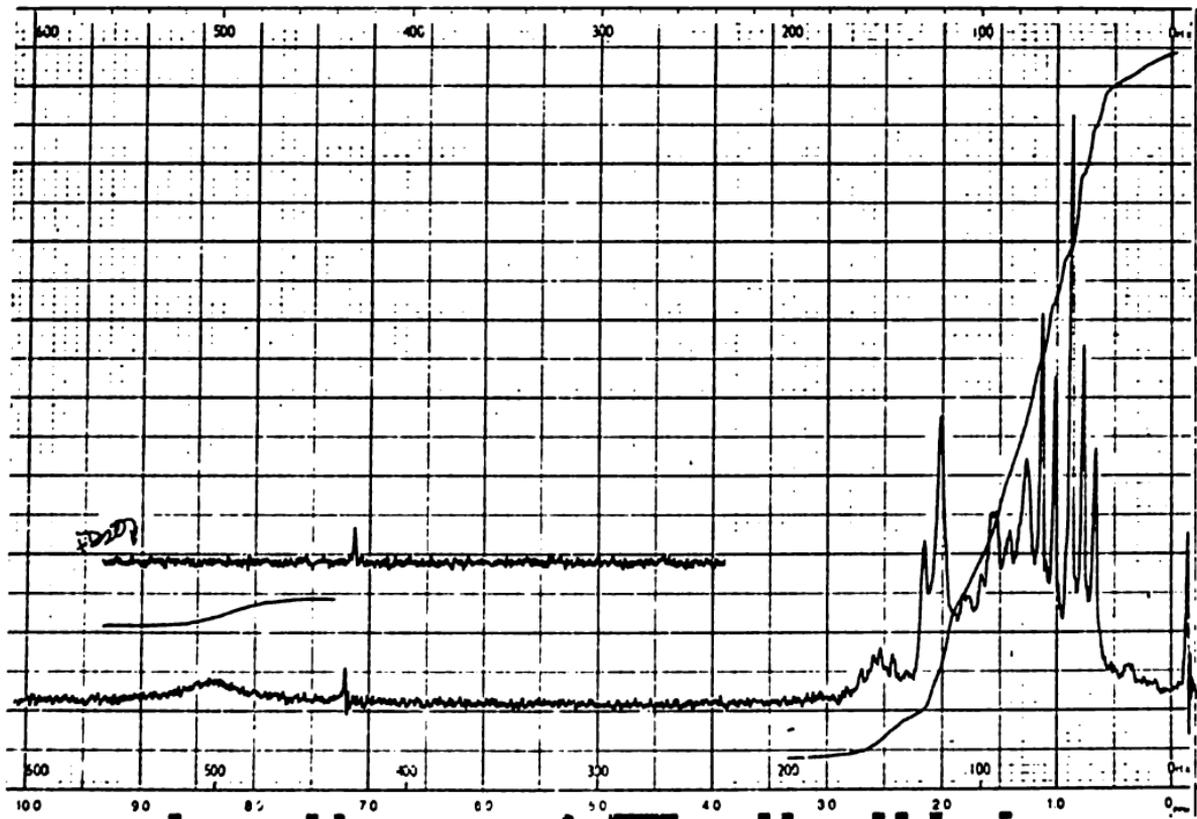
1	16	282	3	199	12
2	18	251	6	188	77
3	17	3472	7	173	53
4	100	2311	6	123	37
5	18	1274	1	78	70
6	18	1542	1	77	18
7	11	1518	0	75	58
8	73	887	5	44	37
9	85	845	9	42	29
10	41	884	4	40	22
11	73	778	3	38	51
12	78	718	0	35	34
13	77	678	0	33	93
14	88	578	5	28	92
15	71	548	7	27	48
16	39	287	0	19	35
17	45	284	4	15	22
18	34	288	4	14	52
19	29	8.4	0.4	8	88



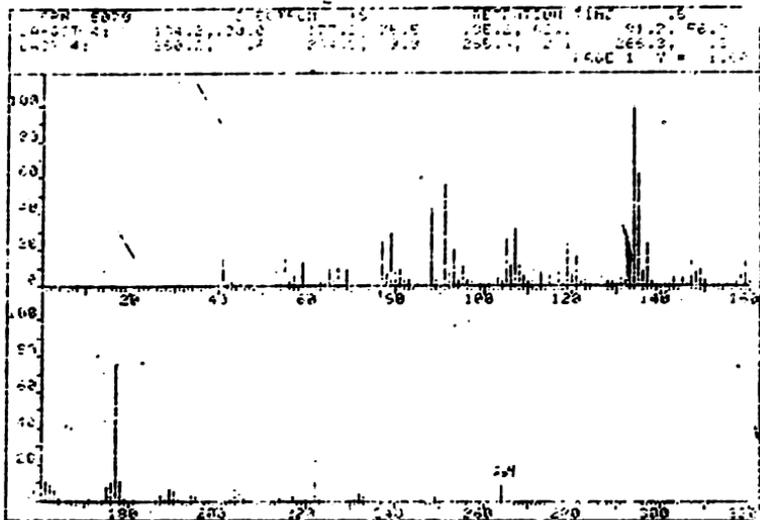
ESPETRO 19



ESPECTRO 20

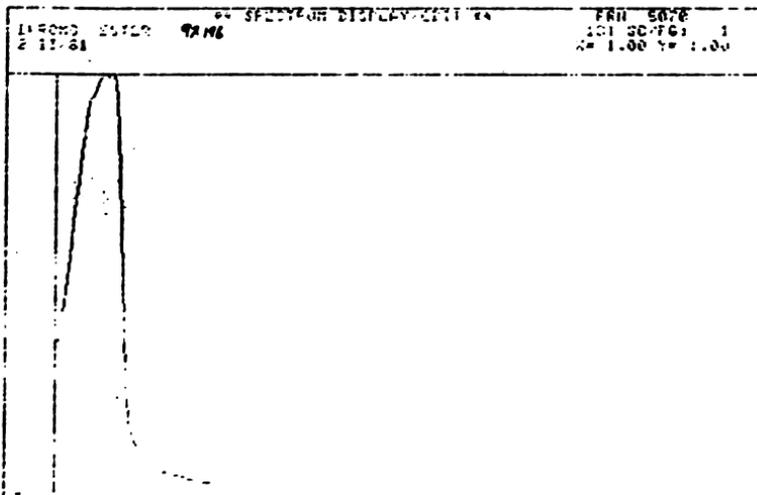


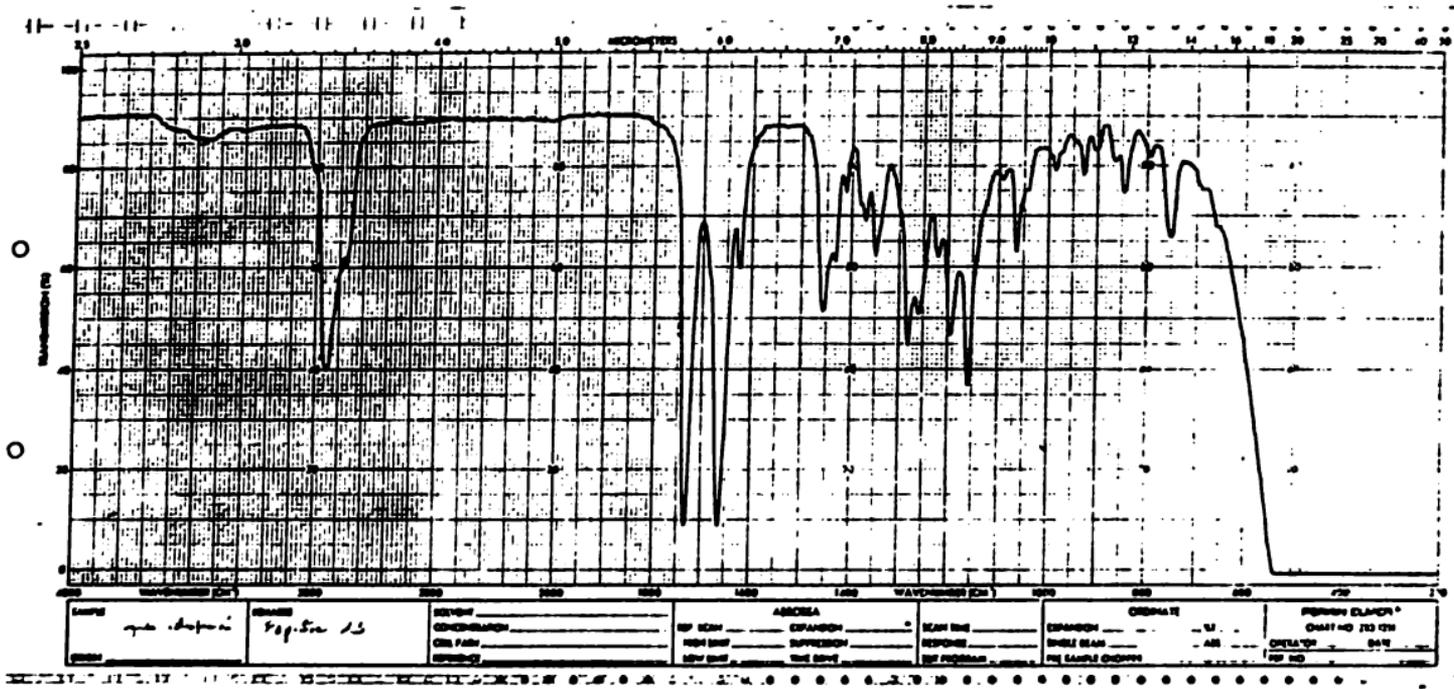
ESPECTRO 21



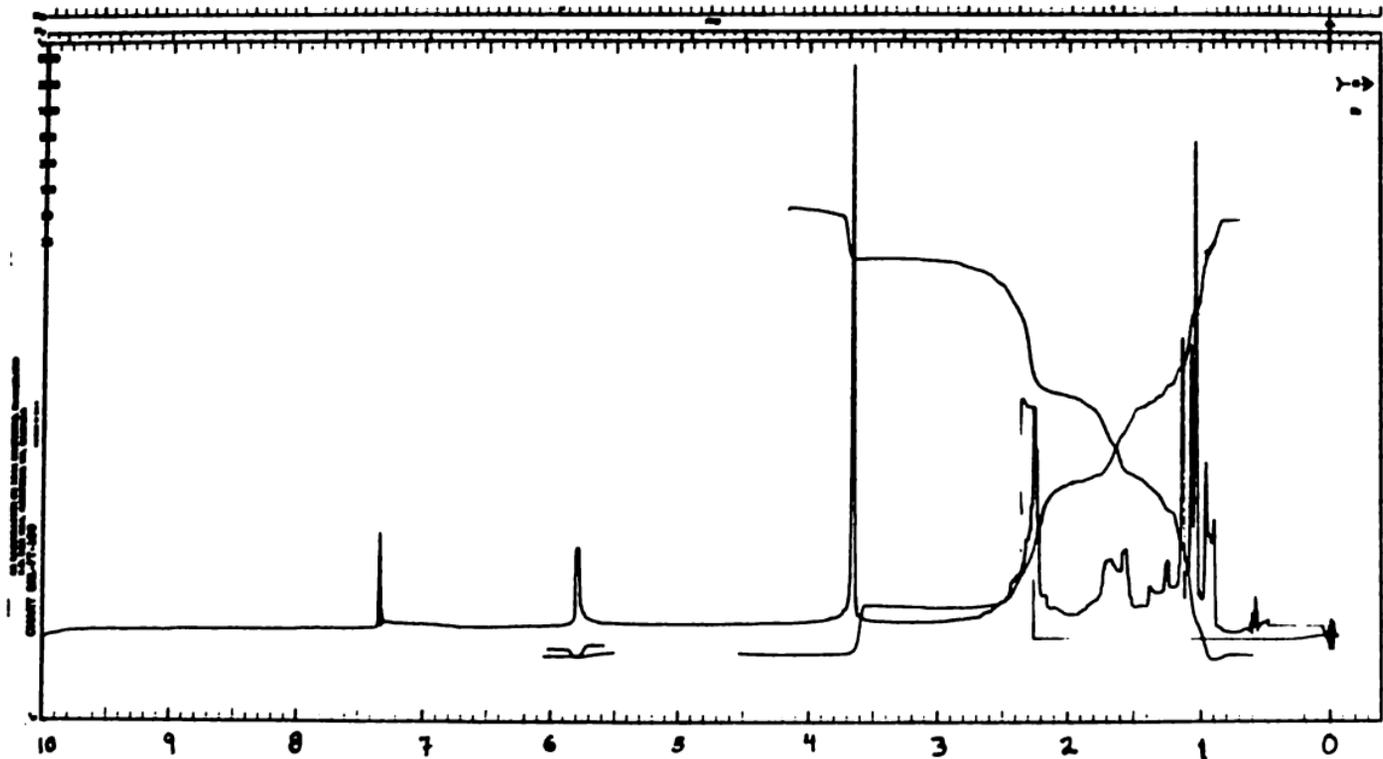
78

ESPECTRO 22





ESPECTRO 23



ESPECTRO 24

## VI.- BIBLIOGRAFIA

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. and Zdero, C.  
"Naturally occurring acetylenes"  
Pag. 350 .  
Academic Press.  
N. York (1973).
2. Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L. .  
"The biology and chemistry of the compositae" Vol. II  
Pag. 602 - 619 .
3. Hegnauer, R.  
"Chemotaxonomie der pflanzen" Vol. 4  
Pag. 447 .  
Birkhauser-Verlay, Basle (1964).
4. Herout, V. and Sorm, F. .  
"Chemotaxonomy of the sesquiterpenoids of the compositae"  
In perspectives in phytochemistry.  
Pag. 139 .  
Academic Press  
N. York (1969).
5. Bhat, S. V., Kalyanarame, P. S., Kohl., De Sousa, N. J. and  
Fehlhaber, H. W., Tetrahedron 31, 1001 (1975).
6. Dominguez, X. A. and Zamudio, A., Phytochemistry 11, 1173 (1972).

7. Domínguez, X. A.  
"Métodos de investigación fitoquímica" .  
Ed. Limusa .  
México (1973).
8. Ruzicka, L. Z., *Experientia* 9, 357(1953).
9. Richards, J. H. and Hendrickson, J. B.  
"The biosynthesis of steroids, terpenes and acetogenins" .  
W. A. Benjamin (1964).
10. Kitagawa, I., Shibuya, H., Takeno, H., Nishino, T. and  
Yosioka, I., *Chem. Pharm. Bull.*, 24, 56 (1976).
11. Kitagawa, I., Yamasoe, Y., Shibuya, H., Takeda, R., Takeno, H.  
and Yosioka, I., *Chem. Pharm. Bull.*, 22, 2662 (1974).
12. Rey, F. P., *Rev. Farm.*, 72, 544 (1930).
- 12a. Gunther, F. A., Hylin, H. W. and Spenger, R. E., *J. Agr. Food Chem.*,  
14, 515 (1966).
13. Dasgupta, B., *Experientia*, 23, 989 (1967).
14. Bohlmann, F. and Grenz, M., *Tetrahedron Letters*, 58, 5111 (1969).
15. Bohlmann, F. and Zdero, C., *Chem. Ber.*, 109, 2653 (1976).
16. Martino, V. S., Ferraro, G. E. and Coussio, J. D.,  
*Phytochemistry*, 15, 1086 (1976).
17. Mears, J.A. and Mabry, T. J., *Phytochemistry*, 11, 411 (1972).  
Martino, V. S., Debenedetti, S. L. and Coussio, J. D.,  
*Phytochemistry*, 18, 2052 (1979).
18. Bohlmann, F. and Mahanta, P. K., *Phytochemistry*, 17, 1189  
(1978).

19. Chiang, M. T., Bittner, M. y Silva, M., Rev. Latinoamer. Quím., 10, 95 (1979).
20. Chiang, M. T., Bittner, M., Silva, M., Watson, W. H. and Sammes, P. G., Phytochemistry, 18, 2033 (1979).
21. Chiang, M. T. y Silva, M., Rev. Latinoamer. Quím., 9, 102 (1978).
22. Bohlmann, F., Ziesche, J., King, R. M. and Robinson, H., Phytochemistry, 19, 969 (1980).
23. Ames, T. R., Beton, J. L., Bowers, A., Haisail, T. G. and Jones, E. R. H., J. Chem. Soc., 1905 (1954).
24. Rodriguez, E., Vander Velde, G. and Mabry, T. J., Phytochemistry, 11, 2821 (1972).
25. Giordano, O. S. y Guerreiro, E., Rev. Latinoamer. Quím. 6, 131 (1975).
26. Bohlmann, F., Zdero, C. and Silva, M., Phytochemistry, 16, 1302 (1977).
27. Nathan, P. J., Bruno, D. A. and Torres, M<sup>a</sup>. A., Phytochemistry, 20, 313 (1981).
28. Reich, H. J., Jautelat, M., Messe, M. T., Weigert, F. J. and Roberts, J. D., J. Amer. Chem. Soc., 91, 7445 (1969).
29. William, D. and MacLeod, Jr., Tetrahedron Letters, 52, 4779 (1965).
30. Agradecemos a los Drs. Giordano, O. S. y Guerreiro, E., de la Fac. de Ciencias exactas de la Universidad de San Luis (Argentina), el habernos proporcionado una muestra auténtica de ácido tesárico XXVII.

31. Hendrickson, J. B., *Tetrahedron*, 7, 82 (1959).
32. Djerassi, C., Mauli, R. and Zalkow, L. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3424 (1959).
33. Grant, D. F. and Rogers, D., *Chemistry and Industry*, 278, (1956).