

19
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA QUIMICA DE UN COMPONENTE DE LA

Rzedowskia Tolantonguensis Medrano



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

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
EDGAR ARTURO GARCIA GARCIA

MEXICO, D. F.

1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

C O N T E N I D O

- I. BIBLIOGRAFIA.
- II. GENERALIDADES.
 - a) TAXONOMIA Y QUIMIOTAXONOMIA.
 - b) CELASTRACEAS.
- III. PARTE TEORICA
- IV. PARTE EXPERIMENTAL.
- V. CONCLUSIONES.
- VI. ESPECTROS.
- VII. BIBLIOGRAFIA.

I. Introducción.

Debido a la gran variedad de suelos y climas en México, existen una gran cantidad de vegetales en nuestro país. Muchos de ellos han sido clasificados por ilustres botánicos tanto mexicanos como extranjeros que han dedicado su vida al estudio de nuestra flora. Con el afán de realizar una clasificación general de la flora y la vegetación de nuestro país, en la actualidad se continua con la búsqueda de plantas que no han sido clasificadas y este es el caso de una planta perteneciente a la familia de las celastraceas que encontró el Doctor, F. Gonzalez Medrano, profesor de nuestra Universidad que realizó su clasificación taxonómica dándole a ese nuevo género el nombre de *Rzedowskia* en honor al Doctor Jerzy Rzedowsky, investigador del Instituto Politécnico Nacional.

La planta se encuentra en las Barrancas de Tolantongo en el Estado de Hidalgo, debido a esto, el nombre de su especie es *Tolantonguensis*. Sus principales características morfológicas son:

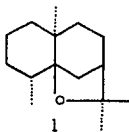
Arbusto glabro, hasta de 2.5 metros de alto. Tiene hojas simples, opuestas; flores cortamente pediceladas, verdoso amarillentas; cáliz de 4 sépalos. Pétalos 4. Estambres 4, alternos a los pétalos y opuestos a los sépalos. Gineceo bicarpelar. Fruto de una sámara con un ala similar al fruto de *Fraxinus*. Semillas 4, tres aborti-

vas y una fértil.

La planta es muy parecida a algunas especies del género *Mortonia*, con quienes convive en ciertas localidades, inclusive también presenta un exudado rosado ce-
roso en el tallo, hecho común en algunas especies del género *Mortonia*; fácilmente se puede diferenciar de *Mortonia*, por las Hojas opuestas y el fruto samaroide simi-
lar al *Frazinus*.

La planta vive sobre suelos de material sedimenta-
rio (calizas) en la Vertiente de Sotavento de la Sierra
Madre Oriental desde el suroeste de Tamaulipas, hasta-
las barrancas profundas de la Cuenca Alta del Rio Pánu-
co en el Estado de Hidalgo formando parte de materiales
Xerófilos.¹

La familia de las *Celastraceas* ha sido objeto de
numerosos estudios en los últimos años. De los géneros
estudiados de esta familia se han aislado compuestos cu-
ya caracterfstica común consiste en que son polialcoho-
les sesquiterpénicos del tipo del *B*-dihidroagarofurano-
(1) esterificados en forma de acetatos, benzoatos, furg-
atos o bien como derivados de ácidos piridin-carboxfli-
cos.



El objetivo principal de este trabajo fué el de rea-

lizar el estudio quimiotaxonómico de la planta *Rzedowkia Tolantonguensis* (fig. 1) para confirmar que esta pertenece a la familia de las *Celastraceas*, para lo cual, realizamos el aislamiento y la determinación de la estructura química del componente que se encontró en mayor proporción en el extracto metanólico de la planta.

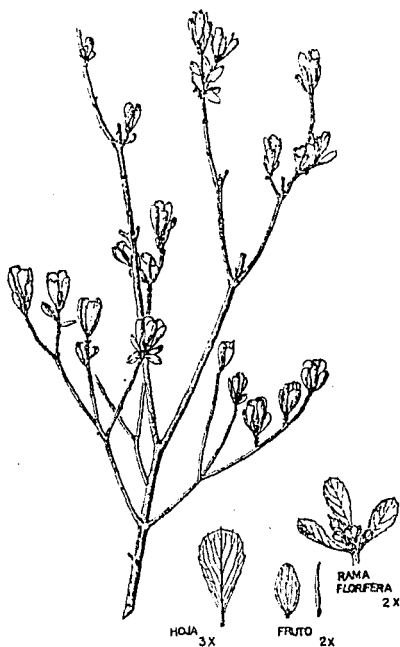


Figura 1. *Rzedowkia Tolantonguensis*.

II. Generalidades.

a) Taxonomía y Quimiotaxonomía.

La *Taxonomía* es la teoría y la práctica de la clasificación de los seres vivos. A la *Quimiotaxonomía* se le define como la rama de las ciencias químicas que utiliza los caracteres químicos, en particular los llamados metabolitos secundarios (alcaloides, terpenoides, flavonoides, etc.) de un conjunto de organismos para determinar su posición en una clasificación jerarquizada evolutivamente de los seres vivos. En cambio la *Química Sistemática* estudia las variaciones químicas de una diversidad de organismos y las relaciones que existen entre ellos. Muchos taxonomistas se han esforzado en producir una clasificación natural reuniendo la mayor cantidad posible de datos acerca de los organismos lo cual ha ayudado a determinar su evolución así como las relaciones que hay entre ellos. Los rasgos o datos utilizados en una clasificación son denominados *Caracteres Taxonómicos*. Las fuentes de la evidencia taxonómica como la morfología, anatomía, citología, ecología y genética son examinadas y toda la información es registrada para conformar los caracteres taxonómicos. El extensivo uso de datos químicos como caracteres taxonómicos ha hecho que la quimiotaxonomía sea ampliamente reconocida como una fuente de evidencia taxonómica.²

La *Quimiotaxonomía* es una disciplina que ha contribuido grandemente en la realización de estudios taxonó

micos y de evolución. También los caracteres químicos han servido para reforzar algunas decisiones taxonómicas y en algunos casos para resolver problemas que durante muchos años no habían sido resueltos. En un futuro los caracteres químicos serán componentes esenciales en sistemas naturales de clasificación.

Aunque la quimiotaxonomía es aparentemente un campo que se ha desarrollado recientemente, no es así, ya que la evidencia química ha sido aplicada en la clasificación de las plantas desde tiempos remotos. La intención principal de los estudios botánicos del hombre, desde hace mucho tiempo, fue la de buscar las propiedades medicinales o comestibles de las plantas. Estas propiedades dependen de su contenido químico, lo cual fue, la base para una clasificación sencilla de las plantas como hierbas de curación, plantas de uso no medicinal y fundamentalmente en venenosas y no venenosas. Esta importancia que le dió el hombre a la quimiotaxonomía experimental se debió también al interés por conocer la calidad comestible de las plantas silvestres.

La quimiotaxonomía primitiva fue así una ciencia aplicada, con una finalidad extremadamente práctica y benéfica. Así las plantas con propiedades medicinales similares fueron agrupadas por estos primeros botánicos y de esto resultó una clasificación artificial en donde también se agruparon otras plantas de acuerdo a sus propiedades alimenticias.

Uno de estos primeros estudios fue realizado por-

Discorides³ en el siglo II, clasificando algunas plantas en medicinales, comestibles, olorosas, etc. Ya que estas propiedades dependen de la presencia de ciertas - sustancias, a lo anterior se le ha mencionado como el origen de la quimiotaxonomía.

En 1804, A. P. de Candolle⁴ realizó una clasificación natural, destacando las relaciones entre las propiedades medicinales de los vegetales y su morfología externa y enfatizó las ventajas de usar estos criterios para su clasificación.

En el siglo XIX se intentó utilizar más los caracteres químicos, determinando con mayor precisión los constituyentes químicos de las plantas para investigar con que frecuencia aparecían en diferentes especies. El desarrollo de la química orgánica y el aislamiento de sustancias en las plantas permitió la correlación de esta información con la taxonomía.

A finales del siglo XIX, se había acumulado bastante información química debido a la importancia que se dió a los estudios sobre el potencial farmacológico de los materiales descubiertos. Así, en 1888, Eykman⁵ señaló que la presencia de alcaloides era característica de algunas familias de plantas y, en 1891, Greshoff⁶ indicó que el alcaloide laurotetanina es el constituyente usual en las lauráceas. Este investigador, interesado en plantas venenosas, encontró que el género *Platanus* es rico en compuestos cianogenéticos. Entre 1917 y 1945, Mc-Nair⁷ utilizó las características de los aceites (se

cantes, semisecantes y no secantes) de varios grupos de plantas para usarlo como criterio taxonómico. Sus observaciones sobre la presencia del alcaloide protopina en todas las papaveráceas se ha utilizado como argumento en las discusiones de si la tribu *fumarioidae* debe o no elevarse a la categoría de familia. En 1936, V. Plovier⁸ inició un inventario químico de los vegetales, el que aún continúa realizando. La introducción en 1944 de la cromatografía en papel, en 1953 de la cromatografía en fase gaseosa y también en capa delgada, permitieron obtener considerable información química con muestras de unos cuantos miligramos, así como la separación de mezclas complejas.

Los estudios químicos de los vegetales se realizan cada vez con mayor precisión y rapidez, en especial cuando se enfocan hacia un tipo particular de sustancias.

b) Celastraceas

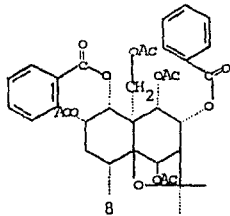
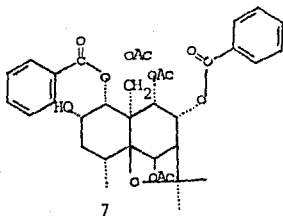
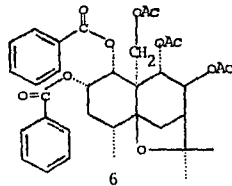
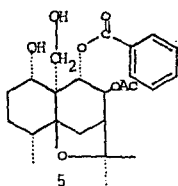
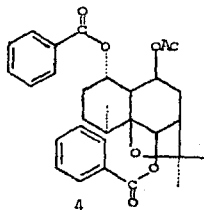
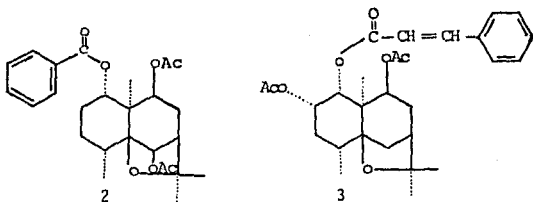
Las plantas pertenecientes a la familia de las *Celastraceas* han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años debido a la actividad biológica que presentan. Algunas de ellas como el *Tripterygium Wilfordii* - Hook⁹ planta China, que ha sido utilizada desde tiempo inmemorial como insecticida, para acabar con los insectos que se comen las hojas de algunos vegetales como la col, el pepino, las zanahorias, etc. Otras como *Celastrus Paniculatus*¹⁰ (Hindi Malkanguni) con propiedades farmacológicas y, de la cual ya se hace mención en la anti

gua literatura médica de la India. *Euonimus-Europeae*¹¹ usada popularmente como planta medicinal. *Catha-Edulis* (conocida popularmente como *Khat* o *Chat*)¹² ha sido utilizada como estimulante desde la antigüedad. El uso del Chat en Yemen y en otras naciones del nordeste del África, constituye un problema tan importante, que hizo que la Organización Mundial de la Salud se interesara y apoyara el estudio de los constituyentes químicos de la planta, para determinar cual de ellos es el responsable de esta acción estimulante. Como resultado de estos estudios se aislaron e identificaron 11 compuestos¹³ sesquiterpénicos, de los tres tipos de *Catha Edulis* usados, para preparar la droga conocida como Khat. Sus complejas estructuras son conocidas como Catedulin E o K dependiendo de su lugar de origen (Etiopía o Kenya).

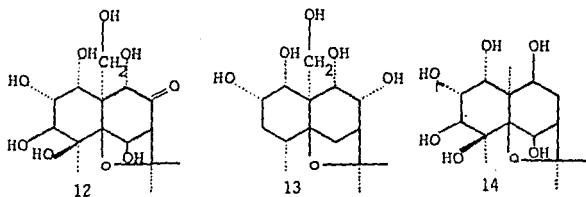
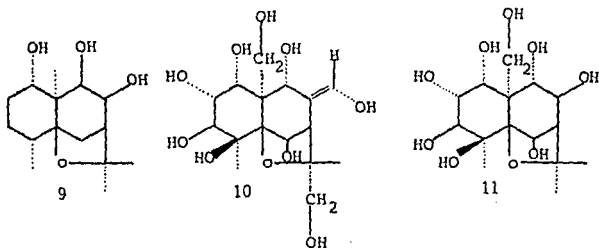
La presencia de alcaloides en plantas del género *Euonimus*, perteneciente también a la familia de las Celastraceas, fué descrita por Orechhoff en 1934. Desde entonces se han aislado alcaloides débiles de varios géneros de la familia de las celastraceas y se ha determinado su estructura.

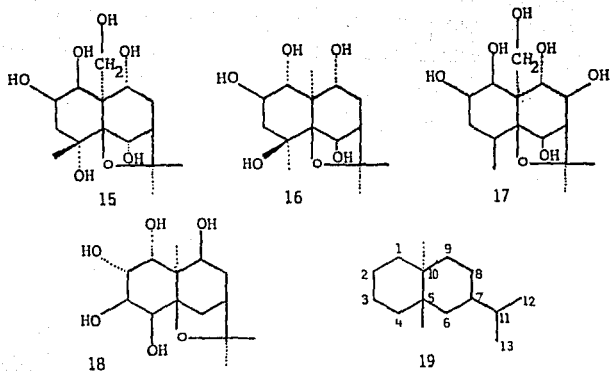
La aparición de ésteres sesquiterpénicos en el aceite de la semilla de *Celastrus Paniculatus*¹⁴ fué determinada por primera vez por Gunde y Hilditch en 1938. Recientemente, una gran cantidad de ésteres de este grupo de sesquiterpenos han sido caracterizados de varios géneros de celastraceas, por ejemplo de *Celastrus Orbiculatus*¹⁵ el Ester-A (2), Ester-B (3), Ester-C (4); de

*Celastrus Paniculatus*¹⁶ el malkangunin (5); de *Euonymus Alatus F. Striatus*¹⁷ el alatolin o Ester-A (6); y de *Euonymus Europeas*¹⁸ el Ester-A₁ (7) y el Ester-A₂ (8).



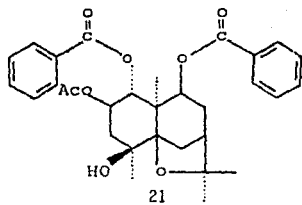
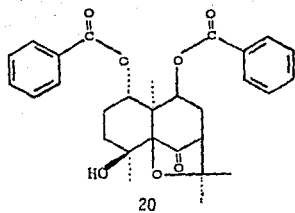
Los alcoholes que dieron origen a varios de estos ésteres han sido caracterizados, por ejemplo: el Malkangyniol¹⁹ (9), Celapanol²⁰ (10), Eunominol²¹ (11), Evoninol²¹ (12), Alatol²² (13), Maytol²³ (14), Deoximaytol²⁴ (15), 8-epideoxymaytol²⁵ (16), 3,4-dideoxy-7B-hidroxi-maytol²⁵ (17) y Cathol²⁶ (18). Todos estos alcoholes tienen como base el mismo sistema de anillos, pero varían en el número, posición y configuración de los sustituyentes hidroxilo. El sistema de anillos de estos alcoholes es considerado idéntico al del B-dihidroagarofurano (1). Estos sistemas de anillos han sido numerados en varias y diferentes formas por diversos autores. El sistema usado por nosotros, es conforme a las especificaciones del Chemical Abstracts²⁷ para Eudesmano (19) y sus derivados.





El género *Mortonia* pertenece a la familia de las celastráceas. Existen en nuestro país varias especies de éste género, como *M. Greggii* (A. Gray) en Coahuila y Nuevo León; *M. Palmerii* (Hemsl) en Zacatecas, Coahuila y San Luis Potosí; *M. Scabrella* (A. Gray) en Chihuahua y Sonora; *M. Hidalguensis* (Standl) en Hidalgo y *M. Diffusa* (Rose y Standl) en Puebla. Estas plantas se encuentran en las regiones semidesérticas de México.²⁸

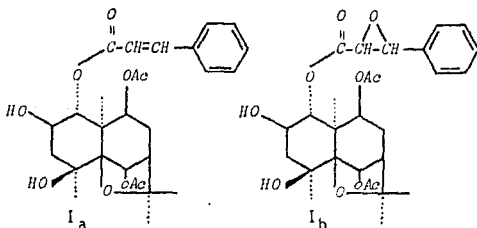
De estas especies se han aislado diversos productos, por ejemplo, de la *M. Greggii* se aisló un nuevo producto al cual se le llamó *Mortonol-A*²⁹ (20). De la *M. Hidalguensis* se aisló otro compuesto y fué llamado *Mortonol-B*³⁰ (21). En ambos casos la estructura fué establecida por estudios espectroscópicos y por reacciones químicas.



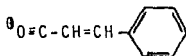
III. Parte Teórica

La planta *Rzedowskia Tolantonguensis* Medrano fué clasificada por el Dr. Francisco Medrano (Instituto de Biología, UNAM) dentro de un nuevo género de la familia *Celastraceae*, para apoyar esta clasificación hemos realizado su estudio quimiotaxonómico, para esto se aislaron sus componentes químicos más abundantes y se estableció su fórmula estructural en base a datos químicos y espectroscópicos lo que es motivo de esta discusión.

El producto que nos ocupa lo denominamos *Rzedowskina C* debido a que salió en tercer lugar en la columna de cromatografía inicial. Se encuentra en mayor proporción a los otros componentes³¹, es un producto cristalino (acetona-hexano) de p.f. 194-196 °C, analizada para $C_{28}H_{36}O_{10}$ (M^+ m/z 532). Se propone la fórmula estructural I_a y I_b para este compuesto en base a la siguiente discusión:



El espectro de I.R. presenta bandas a 3500 cm^{-1} de grupo hidroxilo, a 1740 y 1720 cm^{-1} de grupos ésteres a 1642 y 990 cm^{-1} doble ligadura trans, a 1170 y 1144 cm^{-1} de isopropilo. Existe un éster cinamato en la molécula que en E.M. explica el pico a m/z 131 (100%) del fragmento A, así como las absorciones en el U.V. a 215 nm (E,12,900), 278 nm (E,14,400), 298 nm (E,7,000), también se observan máximos a 202 nm (E, 11,740), y 220 nm (E, 11,680) del anillo aromático.



Fragmento A

El espectro de RMN^1H muestra las señales características del sistema del éster cinámico, correspondientes a los protones de una doble ligadura trans con dos señales dobles centradas a 6.36 y 7.66 ppm (d, $J = 16\text{ Hz}$) y también se observan dos señales dobles a 3.45 y 4.11 ppm (d, $J = 1.5\text{ Hz}$); situación que se explica ya que se tiene una mezcla de productos: con la doble ligadura libre I_a de fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_9$ (M^+ m/z 516) y con la doble ligadura epoxidada I_b de fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (M^+ m/z 532) donde se tiene un átomo de oxígeno más. Esta mezcla se obtiene en proporción variable, cuando está más rica del derivado epoxidado el punto de fusión llega hasta $196\text{ }^\circ\text{C}$, mismo que sufre variaciones dependiendo de la cantidad del producto con doble ligadura libre. Como no fué posible separar estamez

cla de productos (cristalina), entonces se trabajó con ella para determinar la fórmula estructural de la *Rosen-dowekina C*.

La presencia de dos grupos acetato en la molécula de I se explica por dos señales en RMN^1H a 1.91 (s, 3H)-y 2.10 ppm (s, 3H), en E.M. el pico a m/z 43 ($^{\ominus}\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$) está de acuerdo con esto, cuando I_b se encuentra en mayor proporción, en RMN^1H se observa la señal de un metilo de acetato desplazada a 2.00 ppm (s, 3H) por efecto de las dobles ligaduras a través del espacio. Los hidrógenos que están sobre los átomos de carbono, que son base de éster, se asignaron de la siguiente manera: H-1 es responsable de la señal doble a 5.35 ppm (d, $J = 11$ Hz, 1H) de la molécula con la doble ligadura libre mientras que con el epóxido esta señal se observa desplazada a 5.27 ppm (d, $J = 11$ Hz, 1H); el desplazamiento químico que presenta este protón se puede explicar solo si el éster cinámico está como sustituyente en el átomo de carbón uno ya que la doble ligadura libre es la que provoca este desplazamiento. El hidrógeno sobre el carbón dos es el responsable de la señal múltiple compleja centrada a 3.61 ppm (1H) y que al añadir D_2O esta señal se aclara observándose una señal triple dobleteada (td, $J = 11$ Hz, 1H) que se debe al protón base del alcohol secundario en C_2 . Por el valor de la constante de acoplamiento observada entre H-1 y H-2 ($J = 11$ Hz) se puede asumir que entre estos dos hidrógenos existe un arreglo

axial/axial en un anillo de seis miembros³².

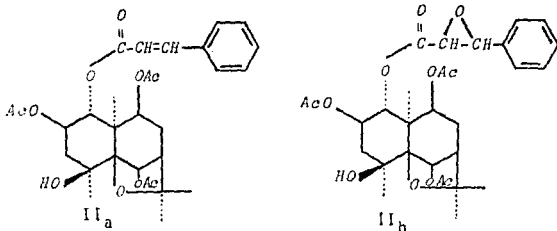
Haciendo un recuento de los átomos de oxígeno presentes en la molécula I, existen tres grupos éster (dos acetatos y un cinamato), un alcohol secundario (C_2) y el oxígeno del epóxido, así pues hay ocho oxígenos localizados, falta determinar de que tipo son los otros dos oxígenos. Cuando se hizo la reacción de acetilación de I, en el I.R. se observó la existencia de grupo hidroxilo presumiblemente terciario, entonces solo faltaría saber las características del último átomo de oxígeno. Este debe ser del tipo éter lo que nos permite establecer que el sistema anular básico que presenta la molécula, de acuerdo a su análisis elemental puede ser del tipo del *B*-dihidroagarofurano; para apoyar esto se hizo la pirólisis de I en $KHSO_4$ (en tubo abierto a $180^\circ C$) y se obtuvo un producto que en U.V. tiene características de naftaleno sustituido.

Por otro lado como ya hemos dicho, se observa la presencia de dos acetatos en I, la posición de estos en la molécula se estableció en base a lo siguiente: en el espectro de RMN^1H de I se observa en la región de las bases oxigenadas una señal simple, ancha, centrada a 5.45 ppm que se atribuyó al protón base de un acetato; la constante de acoplamiento (1 Hz) que presenta es baja, esto se explica solo si este protón interacciona con otro guardando ángulos de 90° entre sí. Del esqueleto del *B*-dihidroagarofurano solo el protón en C_6 llena

ese requisito y con la orientación que se indica en I_a y I_b (modelos dreiding). El otro acetato está en C_9 puesto que en RMN^1H se observa una señal doble de doble centrada a 4.83 ppm ($J=6$ Hz, 1H) que se atribuye a dicho protón.

Finalmente en RMN^1H en la Región de los metilos cuaternarios se observan dos señales simples centradas a 1.49 y 1.36 ppm (2s, 6H c/u) que completan el esqueleto anular básico propuesto.

Para apoyar la asignación de grupos funcionales hecha, se llevó a cabo una serie de reacciones, la primera fué la reacción de acetilación en condiciones normales (Ac_2O /Piridina), obteniéndose un producto cristalino P.F. 110 °C (II_a y II_b) que presenta las siguientes señales:

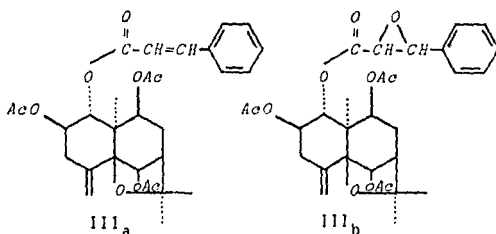


En I.R. se observa una banda de hidroxilo a 3530 cm^{-1} , de éster a 1740 cm^{-1} (ancha) y a 1230 cm^{-1} , de doble ligadura a 1630 cm^{-1} y de acetatos a 1378 y 1230 cm^{-1} . El espectro de RMN^1H indica la existencia de un acetato más en la molécula, señales simples a 2.10, 1.95 y 1.83 ppm (3H, c/u). La base del alcohol secundario (I_a) se des

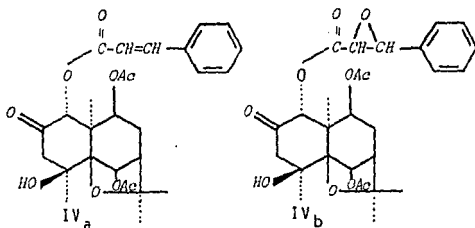
plazó a 4.97 ppm (td, $J = 5$ y 11 Hz) como era de esperarse. Sigue siendo una mezcla de productos (II_a y II_b) ya que se observan las señales de la doble ligadura y del epóxido. La señal doble correspondiente a H-1 se encuentra desplazada a menor campo (d, a 5.6 ppm, $J = 11$ Hz), $\Delta = 5.6 - 5.35 = 0.25$ por la vecindad de este hidrógeno con el grupo acetato, ambos son B y pueden interaccionar a través del espacio. Al hidrógeno en C_6 se le atribuye la señal simple, ancha, a 5.46 ppm y H-9 aparece como una señal múltiple a 4.87 ppm; los protones aromáticos producen la señal múltiple centrada a 7.15 ppm (5H).

El tratamiento de II_a y II_b con $SOCl_2$ en piridina provocó la pérdida de una molécula de agua y se formó III_a y III_b que en el I.R. no presenta señal de hidroxilo, se observa una señal ancha a 1750 y 1710 cm^{-1} de ésteres y a 1640 cm^{-1} de doble ligadura. Por E.M. se observa el ión molecular a m/z 540 (0.1 %), otros picos a m/z 498 (19 %) y m/z 131 (100 %). El espectro de RMN^1H presenta las siguientes señales simples: a 1.28, 1.43 y 1.58 ppm (3s, 3H c/u) de tres metilos cuaternarios y a 1.83, 2.00 y 2.11 ppm (3s, 3H c/u) de tres metilos de acetatos. En la zona de las bases oxigenadas la señal correspondiente a H-1 aparece a 5.82 ppm (d, $J = 11$ Hz); la señal simple a 5.31 (s, 1H) se asignó al hidrógeno sobre C_2 . Las señales simples centradas a 5.18 (s, 1H) y 4.83 ppm se atribuyeron a los hidrógenos de un metile

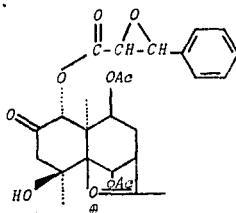
no exocíclico sobre anillo de seis miembros²⁹ porque cuando se hizo el experimento de doble irradiación en la zona de 5.18 ppm, se observó que la señal en 4.83 ppm se simplificó. La base del acetato en C₉, junto con la señal de uno de los protones vinylicos, causa la señal múltiple centrada a 4.83 ppm. También se observa un sistema *aB* a 2.85 ppm (dd, 2H) que corresponde a los hidrógenos del metileno en C₃.



La oxidación de I_a y I_b con el reactivo de Jones produjo IV_a y IV_b de P.F. 222 - 224 °C que presenta en I.R. señal de hidroxilo a 3520 cm⁻¹, de carbonilo de ésteres a 1740 y 1720 cm⁻¹ y de doble ligadura *trans* a 1640 cm⁻¹.



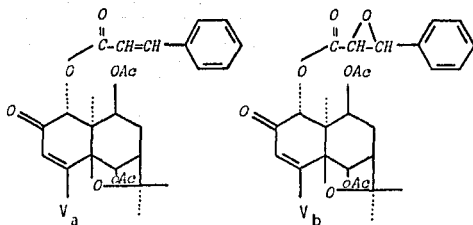
Por E. M. el ión molecular es M^+ 530 (0.1 %), también se observa M^+-15 (0.1 %) debido a un fragmento del tipo de B, M^+-16 (0.1 %) cuando está la doble ligadura del cinamato libre y el pico a m/z 131 (100 %). El espectro de U.V. con máximos a: 202 nm (E, 10,600), 217 nm (E, 10,600) y 278 nm (E, 10,000), indican la presencia del éster cinámico.



FRAGMENTO "B"

El espectro de RMN^1H de IV_a y IV_b tiene las siguientes señales: a 1.3 y 1.62 ppm (2s, 6Hc/u) de cuatro metilos cuaternarios y a 1.97 y 2.14 ppm (2s, 3H c/u) de metilos de dos grupos acetato; también se observan las señales del éster cinámico con la doble ligadura libre o epoxidado (ver espectro N°1). Las bases oxigenadas originan las siguientes señales: la señal simple a 5.84 ppm se atribuyó a H-1, a 5.7 ppm en menor intensidad se observa la señal correspondiente al mismo hidrógeno pero de IV_b ; a 5.53 ppm aparece un singulete (1H) de H-6, la señal doble dobleteada centrada a 4.75 ppm (dd, $J = 6$ y 2 Hz, 1H) se asignó a H-9 y de acuerdo a las constantes de acoplamiento que presenta se asume que este hidrógeno tiene una orientación alfa-

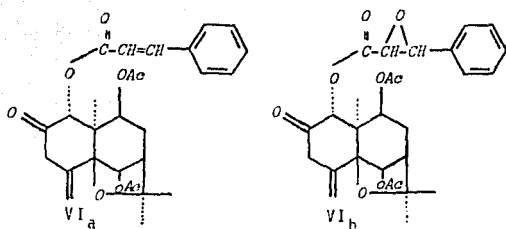
axial y se establece la configuración de C_9 como se dibujó en IV_a y IV_b .



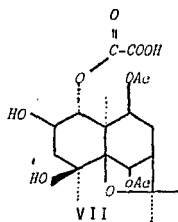
Para confirmar la existencia de un alcohol terciario en I_a y I_b se hizo la deshidratación de la cetona IV ($SOCl_2$ /Piridina) obteniéndose por TLC preparativa un producto cristalino V_a y V_b de P.F. 82-84 °C con las siguientes características: el I.R. no presenta banda de hidroxilo; se observa en la zona de carbonilos una banda ancha a 1745 cm^{-1} de éster, a 1730 cm^{-1} (inflexión), a 1695 cm^{-1} señal que se atribuye a carbonilo de cetona α,β -no saturada en anillo de seis miembros y a 1630 cm^{-1} doble ligadura. El E.M. presenta M^+ a m/z 496 donde se perdió una molécula de agua, también se observan los picos a m/z 131 (100%), m/z 43 (25%) y M^+-60 m/z 436 (1%). El espectro de RMN^1H muestra la existencia de la mezcla de doble ligadura libre o epóxidada, los metilos que hay, causan las siguientes señales: a 1.33 ppm (s, 3H), a 1.55 ppm (s, 3H) y a 1.56 ppm (s, 3H) de los metilos angulares. Por otro lado la señal a 1.97 ppm (s, 3H) se asignó a un metilo de acetato, a 2.15 ppm se encuentra una señal ancha simple que integra para seis

protones y que corresponden al metilo del otro acetato y a un metilo vinflico que interacciona con un protón vinflico. Los hidrógenos sobre carbonos oxigenados producen las siguientes señales: la señal doble de doble a 4.89 ppm (dd, 1H, $J = 2$ y 6 Hz) se debe a H-9, en este caso se observa a mayor intensidad otra señal doble de doble, de constantes de acoplamiento similares que se atribuyen al mismo hidrógeno pero del componente de la mezcla en menor proporción, en este caso, el epoxido V_b ; a 5.61 ppm un singulete de H-6, a 5.96 ppm una señal simple ancha (2H) que corresponde a H-1 y al protón vinflico en C_2 , en donde V_a y V_b tienen la doble ligadura endocíclica.

Un subproducto de la reacción anterior es un aceite ($R_f = 0.55$, Acetato de etilo-Hexano 1:1) que de acuerdo al espectro de I.R. tiene bandas de éster a 1740 cm^{-1} y de cetona a 1710 cm^{-1} . El espectro de RMN^1H presenta las siguientes señales: un sistema $\alpha\beta$ como dos dobletes centrados a 2.99 ppm (1H) y a 3.86 ppm (1H, $J=12$ Hz) que se asignó a los hidrógenos alílicos del metileno en C_3 , que también son alfa a carbonilo. Las señales simples, anchas, centradas a 4.9 ppm (1H) y 5.13 ppm (1H) se deben a los hidrógenos de un metileno exocíclico en anillo de seis miembros. Las señales a 6.0 (s, 1H, H-1), 5.37 (s, 1H, H-6) y 5.02 ppm (m, 1H, H-9) completan el espectro y permiten establecer que a este subproducto le corresponde la fórmula VI.



Para establecer en que átomos de carbono de I_a y I_b , se encuentra como sustituyente el éster cinámico II libre o epoxidado, se llevaron a cabo reacciones de ozonólisis para romper la doble ligadura del éster y se obtuvieron los siguientes resultados:



Después del paso de ozono sobre I_a y I_b en acetato de etilo y ya que se destruyó el ozónido, se logró aislar y purificar por recristalizaciones sucesivas de acetona - hexano un producto cristalino con P.F. 138-140 °C al que se le asignó la estructura VII en base a que en el I.R. se observa una banda ancha característica del ácido carboxílico (3500-2500 cm^{-1}) que engloba a las bandas de hidroxilo. La banda ancha de carbonilos a 1730 cm^{-1} indu

ce la presencia de acetato. El espectro de RMN^1H nos permitió fundamentar la asignación hecha, ya que se observan en la zona de los metilos dos señales simples a 1.54 ppm (6H) de dos metilos y la otra a 1.36 ppm (6H) que se atribuye a los otros dos metilos cuaternarios. A 2.04 y 2.12 ppm se encuentran otros dos singuletes (3H, c/u) que se deben a los metilos de los acetatos. El alcohol secundario hace que el hidrógeno en C_2 cauce la señal triple dobleteada que aparece a 3.58 ppm (td, 1H, J = 5 y 11 Hz). La señal múltiple a 4.80 ppm se atribuye a H-9, la señal doble a 5.27 ppm (1H, J = 11 Hz) es de H-1, el singulete a 5.44 ppm de H-6 y no hay señales de protones aromáticos lo que apoya la estructura propuesta (VII), de donde al hacer la ozonólisis la doble ligadura del cinamato se rompió y el esperado aldehído se oxidó hasta el ácido carboxílico correspondiente. El corrimiento a mayor campo de la señal doble del H-1 no es el correspondiente al de un alcohol, por lo tanto sigue esterificado, solo se transformó a un mono éster del ácido oxálico.

También se hizo la ozonólisis del producto cetónico IV_a y IV_b , así como de la mezcla de II_a y II_b . Se concluyó de estas reacciones que: por TLC aparentemente se recuperaban los productos iniciales pero los espectros de RMN^1H indican que se oxidó la doble ligadura al epóxido en la reacción, enriqueciéndose de los compuestos II_b y IV_b .

En la tabla 1 se dan los desplazamientos químicos (ppm) de los protones H-1 y H-9 que presentan una varia ción cuando el éster cinámico tiene doble ligadura li bre o epoxidada.

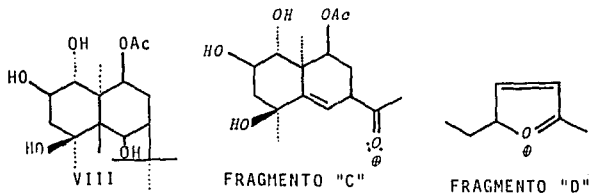
	H-1	H-9	Me-C ^O -	Arom.
II _a	5.84 (s)	4.88	1.94 y 2.14	
II _b	5.79 (s)	4.99	2.10 y 2.13	7.32 (s)
IV _a	5.60 (d)	4.77 (d)	2.10, 1.95 y 1.83	
IV _b	5.55 (d)	4.85 (d)	2.12, 2.00 y 1.98	7.32 (s)

Tabla 1.

De los datos de la tabla 1 se observa que los pro tones mas afectados por la presencia o falta de la do ble ligadura cinámica son H-1, H-9 y el metilo de un a cetato, de esto podemos inferir que tanto H-1 y H-9 ca en en la zona de desprotección del sistema conjugado de la molécula. Esto junto con las constantes químicas ob tenidas nos explica el arreglo configuracional que está representado por las formulas I_a y I_b, de esa parte de la molécula. Además como tienen como esqueleto base un sistema del tipo del B-dihidroagarofurano podemos esta blecer la estereoquímica de la Rzendowakina C como se muestra en I_a y I_b.

Cuando se hizo la hidrólisis parcial de la Rzendo wakina C con KHCO₃ (MeOH) a la temperatura del laborato

rio, por TLC preparativa se logró purificar un producto VIII (aceite), que por I.R. presenta bandas de hidroxilo a 3420, 3500 y 3560 cm^{-1} y banda de carbonilo de éster a 1720 cm^{-1} . El E.M. no presentó el ión molecular, pero se tiene el pico a m/z 311 y 312 ($M^+ - 33$ y $M^+ - 32$ respectivamente) por la pérdida de un metilo (15) y de hidroxilo (17) como se ve en el fragmento C. No se observan los picos correspondientes al cinamato. Se encuentran otros picos a m/z 111 como D^{10} , m/z 269, m/z 288 y m/z 43 (54.7 %).



El espectro de RMN^1H no presenta las señales del grupo cinámico, en la zona de las bases oxigenadas se encuentra una señal doble, ancha, a 4.83 ppm de H-9, a 4.33 ppm se observa una señal doble que al añadirle D_2O aparece como una señal simple, ancha, que se asignó al protón base de hidroxilo en C_6 . La señal doble centrada a 3.96 ppm ($J = 11 \text{ Hz}$) se atribuyó a H-1. El desplazamiento de este protón a mayor campo permite deducir que el grupo cinámico está originalmente como sustituyente en C_1 y al hidrolizarlo se desplaza H-1 a mayor campo.

A 3.60 ppm (m, 1H) aparece la señal correspondiente a H-2, a 3.36 y 3.00 ppm la señal de los grupos hidroxilo desaparecen con D₂O. El metilo de un acetato es responsable de la señal simple a 2.18 ppm (3H). Finalmente las señales de los cuatro metilos están centradas a 1.63, 1.60, 1.55 y 1.10 ppm.

La reacción de hidrólisis produjo en I_a y I_b la hidrólisis parcial de los ésteres: cinámico en C₁ y acetato en C₆ lo que permitió establecer que el éster cinámico está sobre C₁ en la molécula de I_a y I_b.

El espectro de ¹³CRMN está de acuerdo con esta estructura. La asignación de las señales fué hecha tomando en consideración las multiplicidades obtenidas por el método de "Gated Decoupling" y los desplazamientos encontrados para los carbonos de la *Rændowkína C* son comparados con los del *Mortonol B* Tabla 2.

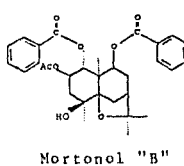
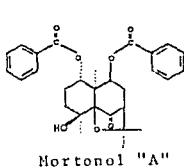
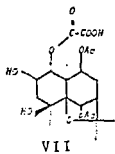
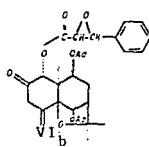
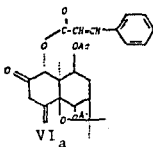
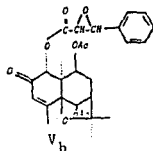
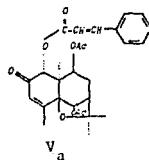
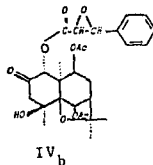
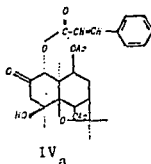
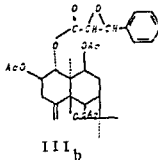
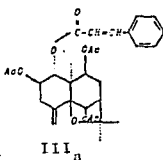
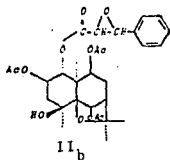
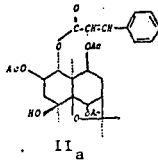
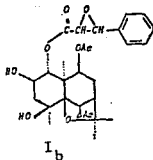
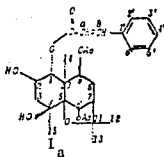


TABLE 2.

C_n	$R_{\text{send. } C}$ (I)	IV	Mortonol
1	76.20 d	76.95 d	72.08 d
2	67.58 d	201.06 s	68.99 d
3	49.10 t	54.82 t	44.37 t
4	71.00 s	74.42 s	70.95 s
5	91.17 s	91.37 s	85.77 s
6	79.63 d	79.72 d	211.04 s
7	57.87 d	57.73 d	55.34 d
8	48.59 t	49.24 t	33.14 t
9	72.72 d	72.70 d	72.23 d
10	51.63 s	53.19 s	55.84 s
11	84.64 s	85.40 s	78.55 s
12	21.48 g	21.41 g	22.24 g
13	24.89 g	24.97 g	23.63 g
14	20.24 g	20.17 g	17.88 g
15	29.74 g	29.73 g	29.62 g
β -CO			165.53 s
β -CO			164.79 s
CH_3 -CO	170.24 s	169.98 s	170.21 s
CH_3 -CO	20.99 g	20.62 g	20.76 g
Cin-CO	165.94 s	165.36 s	
α	145.66 d	146.14 d	$ \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ -C-\overset{\alpha}{\text{C}}H=\overset{\beta}{\text{C}}H-\beta \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
β	118.05 d	117.38 d	
1'	134.79 d	134.78	
2'	125.03 d	117.38	
3'	128.62	128.70	
4'	128.89	128.96	
5'	128.32	128.32	
6'	130.42	130.24	

IV. Parte Experimental.

La *Rzedowskia Tolantonguensis* se recolectó en agosto de 1981, en las barrancas de Tolantongo, a 35 Km. de Ixmiquilpan, Estado de Hidalgo.

Las hojas y frutos secos (2.3 Kg.) se trataron con metanol a temperatura ambiente durante 12 horas, se evaporó a mínimo volumen y se adicionó agua, se filtró por celita y se extrajo con cloroformo. Se obtuvieron 260 g de extracto.

Se cromatografiaron 3 g. del extracto cloroformico sobre 120 g. de sílica-gel, eluyéndose con una mezcla de acetato de etilo-hexano de polaridad ascendente. De las primeras fracciones no se obtuvo ningún producto, hasta que se aumentó la polaridad, así, con la mezcla acetato de etilo-hexano (1:1) por TLC se observó un compuesto al cual se le llamó *Rzedowskina A* (128.6 mg.). Posteriormente usando la misma mezcla de disolventes y sin variar la polaridad, por TLC se observan dos compuestos, *Rzedowskina A* y otro al que llamamos *Rzedowskina B* (313.2 mg.). En las siguientes fracciones sin variar el disolvente se encontró otro compuesto acompañado de *Rzedowskina A* y *B* y se le nombró *Rzedowskina C*; de esta mezcla de compuestos se obtuvieron dos fracciones, una de 765.3 mg. y otra de 340.2 mg. en las cuales las proporciones de los tres componentes, observados por TLC, eran diferentes. Sin variar la mezcla de disol

ventes se obtuvo otra mezcla de *Rzendowskina B* y *C* ob-
servando por TLC una fracción de 641.3 mg. en donde la
mezcla de *Rzendowskina B* y *C* era aproximadamente 1:1 y
otra fracción de 242.0 mg. en donde la proporción de la
Rzendowskina C era mayor que la de *Rzendowskina B*. Por
último se obtuvo un compuesto al que llamamos *Rzenda*
kina D.

Después por una segunda cromatografía a una de las
fracciones de la primera cromatografía y por recristali-
zaciones sucesivas de acetona-hexano se aisló la *Rzen*
dowskina C (I_a y I_b), p.f. 194-196 °C; I. R. (espectro
1) ν máx: 3500 (-OH), 1740 y 1720 (carbonilo de éste
res), 1642 y 990 (doble ligadura, trans), 1377 (metilo),
1244, 1170 y 1144 (isopropilo) y 1240 cm^{-1} (banda carac-
terística de acetatos). RMN^1H (espectro # 2) δ : 1.36 (s,
6H, 2 Me), 1.49 (s, 6H, 2 Me), 1.91 (s, 3H, Me), 2.10
(s, 3H, Me), 2.91 (señal intercambiable con D_2O , -OH),
3.45 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 3.61 (td, J = 5 y 11 Hz, 1H),
3.71 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 4.11 (d, J = 1.5
Hz, 1H), 4.78 (d, J = 6 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 6 Hz, 1H),
5.27 (d, J = 11 Hz, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.36 (d, J = 16 -
Hz, 1H), 7.15 a 7.45 (m, 5H, aromáticos) y 7.66 ppm (d,
J = 16 Hz, 1H). El P.M. calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ es 532.
El análisis elemental calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ es : C:
63.14 %, H: 6.81 %, O: 30.04 % y el encontrado C: 62.96 %, H :
7.00 %, O: 30.04 %. En E.M. se tienen fragmentos a m/z 532
($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$), m/z 517 ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{10}$), m/z 499 ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_9$).

m/z 484 ($C_{26}H_{28}O_9$), m/z 456 ($C_{25}H_{28}O_8$), m/z 439 ($C_{25}H_{27}O_7$), m/z 131 (C_9H_7O) 100 % y m/z 43 (C_2H_3O). U.V. (espectro # 3) λ : 202 (E, 11,740), 215 (E, 12,900), 220 (E, 11,680), 278 (E, 14,400) y 298 nm (E, 7,000).

PIROLISIS DE RZENDOWSKINA C.

Se colocaron 64 mg. de Rzendowskina C y 405 mg de $KHSO_4$ en un tubo abierto y se calentó a 180 °C. Se mezcló lo mejor posible y se colocó el tubo en el cañón. Se observó el desprendimiento de agua y el oscurecimiento del sólido hasta ponerse negro. Se cortó el tubo y se extrajo la parte oscura con hexano obteniéndose un sólido blanco que en U.V. cualitativa muestra la presencia de naftaleno sustituido.

ACETILACIÓN DE RZENDOWSKINA C. (II_a y II_b)

Se disolvieron 100 mg. de Rzendowskina C en 2.25 ml. de piridina calentando ligeramente, posteriormente se adicionaron 2 ml. de anhídrido acético y se colocó en un baño de vapor durante 30 minutos. Se vertió la mezcla sobre 75 ml. de hielo-agua y se extrajo con acetato de etilo, se trató con HCl al 10 % y posteriormente se lavó con agua hasta pH neutro, se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y concentró a vacío. Se obtuvieron 96.4 mg. del producto acetilado, p.f. 105-110 °C; I.R. (espectro # 4) ν máx: 3530 (-OH), 1740 (carbonilo de ésteres), 1630 (doble ligadura), 1378 (Me), y 1230 cm^{-1}

(banda característica de acetatos). RMN¹H (espectro #5)
d: 1.43 (s, 6H, 2 Me), 1.49 (s, 6H, 2 Me), 1.83 (s, 3H,
Me de acetato), 1.95 (s, 3H, Me de acetato), 2.10 (s, 3
H, Me de acetato), 2.97 (señal intercambiable con D₂O,
-OH), 3.53 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.06 (d, J = 1.5 Hz, 1H),
4.87 (dd, J = 6 y 2 Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 5.52 (d, J =
11 Hz, 1H), 5.60 (d, J = 11 Hz, 1H), 6.38 (d, J = 16 Hz,
1H), 7.15 a 7.50 (m, 5H, aromáticos) y 7.64 ppm (d, J =
16 Hz, 1H). P.M. calculado para C₃₀H₃₈O₁₁ de 574. E.M.
fragmentos a m/z 499 (C₂₇H₃₁O₉), m/z 456 (C₂₅H₂₈O₈), m/z
438 (C₂₅H₂₆O₇), m/z 378 (C₂₃H₂₂O₅), m/z 131 (C₉H₇O) 100
% y m/z 43 (C₂H₃O).

DESHIDRATACIÓN DE RZENDOWSKINA C ACETILADA (III_a y III_b).

En un matraz de 50 ml. se colocaron 390 miligramos
de Rzendowskina C Acetilada y se le adicionaron 3 ml.
de piridina, se enfrió en un baño de hielo y se agrega
ron 2 ml. de SOCl₂, se sacó del baño y se dejó reaccio
nar durante 40 minutos. La mezcla de reacción se vertió
en hielo, se neutralizó con una solución de NaOH concen
trada, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con a
gua, se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y concentró
a vacío. El producto crudo se purificó por TLC prepara
tiva usando como disolvente acetato de etilo - hexano
(3:7). El segundo producto muestra p.f. 216-217 °C.I.R.
(espectro #6) ν máx: 1750 y 1710 (carbonilo de ésteres),
1640 (doble ligadura), 1380 (Me) y 1238 cm⁻¹ (banda ca

racterística de acetatos). RMN¹H (espectro # 7) δ : 1.28 (s, 3H, Me), 1.43 (s, 3H, Me), 1.58 (s, 3H, Me), 1.83 (s, 3H, Me de acetato), 2.00 (s, 3H, Me de acetato), 2.11 (s, 3H, Me de acetato), 2.45 a 3.03 (m, 2H), 4.6 a 5.0 (m, 3H), 5.18 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 5.82 (d, J = 11 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.20 a 7.65 (m, 5H, aromáticos) y 7.67 ppm (d, J = 16 Hz, 1H). P. M. calculado para C₃₀H₃₆O₁₀ de 556. E.M. muestra M⁺ a m/z 540 -- (C₂₉H₃₂O₁₀) 0.1 %, fragmentos a m/z 498 (C₂₇H₃₀O₉) 19 % m/z 131 (C₉H₇O) 100 % y m/z 43 (C₂H₃O). Experimento de doble irradiación (espectro # 8).

OXIDACIÓN DE RZENDOWSKINA C (IV_a Y IV_b).

Se disolvieron 500 mg. de Rzendowskina C en 75 ml. de acetona y se trató con el reactivo de Jones (CrO₃/H₂SO₄) a 5 °C durante una hora. Se extrajo con cloroformo, se lavó con agua a pH neutro, se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y concentró a vacío. Al producto crudo se le purificó por medio de una nueva técnica conocida como *Flash Chromatography*³³, utilizando como eluyente una mezcla de 47 partes de acetato de etilo y 53 partes de hexano. Se obtuvieron 152 mg. de Rzendowskina C oxidada, se recrystalizó con metanol, p.f. 222-224 °C; I.R. (espectro # 9) ν máx: 3520 (-OH), 1740 y 1720 (carbonilo de ésteres), 1640 y 990 (doble ligadura, trans), 1380 (Me), 1162 y 1146 (isopropilo) y 1230 cm⁻¹ (acetatos). RMN¹H (espectro # 10) δ : 1.30 (s, 6H, 2 Me), 1.62 (s, 6

H, 2 Me), 1.97 (s, 3H, Me de acetato), 2.14 (s, 3H, Me de acetato), 2.26 (d, J = 4 Hz, 1H), 2.32 (d, J = 4 Hz, 1H), 2.51 (d, J = 12 Hz, 1H), 3.03 (d, J = 12 Hz, 1H), 3.22 (señal intercambiable con D₂O, -OH), 3.39 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.07 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.75 (dd, J = 6 y 2 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 5.84 (s, 1H), 6.31 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.15 a 7.50 (m, 5H, aromáticos), y 7.67 ppm (d, J = 16 Hz, 1H). P. M. calculado para C₂₈H₃₄O₁₀ de 530. E. M. muestra M⁺ a m/z 530 (C₂₈H₃₀O₁₀) 0.1 %, fragmentos a m/z 515 (C₂₇H₃₁O₁₀), m/z 472 (C₂₅H₂₈O₉), m/z 454 (C₂₅H₂₆O₈), m/z 131 (C₉H₇O) 100 %, m/z 43 (C₂H₃O) y m/z 514 (C₂₇H₃₀O₁₀). U.V. (espectro # 11) d: 202 (E, 10,600), 217 (E, 10,600) y 278 nm (E, 10,000).

DESHIDRATACIÓN DE RZENDOWSKINA C OXIDADA (V_a y V_b).

En un matraz de 50 ml. se colocaron 49.8 miligramos de Rzendowskina C Oxidada y se le adicionaron 3 ml. de piridina, se enfrió en un baño de hielo y se agregó un mililitro de SOCl₂, se sacó del baño y se dejó reaccionar durante media hora. La mezcla de reacción se vertió en hielo, se neutralizó con una solución de NaOH concentrada, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y concentró a vacío. El producto crudo se purificó por TLC preparativa usando como disolvente acetato de etilo-hexano (1:1). El producto muestra p.f. 82-84 °C I.R. (espectro # 12) ν máx: 1745 (banda ancha de éster), 1730 (in

flexión), 1695 (carbonilo de cetona α, β - no saturada en anillo de seis miembros), 1630 (doble ligadura), 1375 (Me) y 1224 cm^{-1} (acetato). RMN^1H (espectro #13) δ : 1.33 (s, 3H, Me), 1.55 (s, 3H, Me), 1.56 (s, 3H, Me), 1.97- (s, 3H, Me de acetato), 2.15 (s, 3H, Me de acetato), 2.15 (s, ancho, 3H, Me vinílico), 3.38 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 4.10 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 4.89 (dd, $J = 6 \text{ y } 2 \text{ Hz}$, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.86 (s, 2H), 5.96 (s, ancho, 2H), 6.30 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 1H), 7.15 a 7.50 (m, 5H, aromáticos) y 7.66 ppm (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 1H). P.M. calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_9$ de 512. E.M. (espectro # 14) presenta M^+ a m/z 496 ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8$), $\text{M}^+ - 60$ a m/z 436 ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6$), m/z 131 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$), 100% y m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

Un subproducto VI_a y VI_b de la reacción anteriores un aceite ($R_f = 0.55$, acetato de etilo-hexano 1:1) que de acuerdo al espectro de I.R. (espectro # 15) ν máx: 1740 - (carbonilo de éster), 1710 (cetona), 1630 (doble ligadura), 1380 (Me) y 1228 cm^{-1} (acetato). RMN^1H (espectro # 16) δ : 1.26 (s, 3H, Me), 1.55 (s, 6H, 2 Me), 1.95 (s, 3H, Me de acetato), 2.12 (s, 3H, Me de acetato), 2.99 (d, $J=12 \text{ Hz}$, 1H), 3.38 (d, $J=1.5 \text{ Hz}$, 1H), 3.86 (d, $J=12 \text{ Hz}$, 1H), 4.09 (s, ancho, 1H), de 5.02 a 5.13 (s, ancho, 1H), 5.37 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 6.31 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 1H), 7.10 a 7.65 (m, 5H, aromáticos) y 7.66 ppm (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 1H).

OZONÓLISIS DE RZENDOWSKINA C (VII).

Se disolvieron 180 mg. de Rzendowskina C en acetato de etilo y se trató con ozono a -70°C durante 10 minu

tos hasta aparición de color violeta. Para eliminar el exceso de este, se hizo pasar a la solución una corriente de aire y se llevó a temperatura ambiente. El ozónido formado se hidrogenó catalíticamente en presencia de Pd/C al 5 %. El compuesto obtenido se recristalizó de acetona-hexano, p.f. 138-140 °C; I.R. (espectro #17) ν máx.: 3500-2500 (banda ancha de ácido carboxílico que engloba a las bandas de hidroxilo), 1730 (carbonilo de ésteres), 1378 (Me) y 1235 cm^{-1} (acetatos). RMN^1H (espectro # 18) δ : 1.36 (s, 6H, 2Me), 1.54 (s, 6H, 2 Me), 2.04 (s, 3H, Me de acetato), 2.12 (s, 3H, Me de acetato), 2.65 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 3.58 (td, J = 5 y 11 Hz, 1H), 4.80 (m, 1H), 5.27 (d, J = 11 Hz, 1H), 5.27 (señal intercambiable con D_2O , -OH) y 5.44 ppm (s, 1H).

OZONÓLISIS DE RZENDOWSKINA C OXIDADA (IV_b).

Se disolvieron 56.1 mg. de Rzendowskina C Oxidada en acetato de etilo y se trató con ozono a -70 °C durante 10 minutos, hasta aparición de color violeta. Para eliminar el exceso de este se hizo pasar a la solución una corriente de aire y se llevó a temperatura ambiente. El ozónido formado se hidrogenó catalíticamente en presencia de Pd/C al 5 %. El producto crudo se purificó por TLC preparativa usando como disolvente acetato de etilo-hexano (1:1). El producto mas polar (aceite) es el del enriquecimiento de IV_b. I.R. (espectro # 19) ν máx.: 3540 (-OH), 1740 (carbonilo de ésteres), 1378 (Me), 1205

cm^{-1} (epóxido). RMN^1H (espectro # 20) δ : 1.28 (s, 6H, 2 Me), 1.58 (s, 6H, 2 Me), 2.10 (s, 3H, Me de acetato), 2.13 (s, 3H, Me de acetato), 2.25 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 2.51 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 3.00 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 3.39 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.99 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 5.72 (s, 1H) y 7.31 ppm (s, 5H, aromáticos).

OZONÓLISIS DE RZENDOWSKINA C ACETILADA.

Se disolvieron 96.4 mg. de Rzendowskina C Acetilada en acetato de etilo y se trató con ozono a -70°C durante 10 minutos, hasta aparición de color violeta. Para eliminar el exceso de este, se hizo pasar a la solución, una corriente de aire y se llevó a temperatura ambiente. El ozónido formado se hidrogenó catalíticamente en presencia de Pd/C al 5 %. El producto crudo se purificó por TLC preparativa usando como disolvente acetato de etilo hexano (1:1). El producto mas polar es un aceite amarillo. RMN^1H (espectro # 21) δ : 1.42 (s, 9H, 3 Me), 1.49 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 3H, Me de acetato), 2.00 (s, 3H, Me de acetato), 2.12 (s, 3H, Me de acetato), 3.00 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 3.55 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.85 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.95 (t, $J = 11$ Hz, 1H), 5.45 (s, 1H), 5.55 (d, $J = 11$ Hz, 1H) y 7.32 ppm (s, 5H, aromáticos).

HIDRÓLISIS DE RZENDOWSKINA C (VIII).

Se disolvieron 160 mg. de Rzendowskina C en 10 ml. de metanol (grado espectro), se agregaron 106 mg. de KHCO_3 y se agitó durante 6 días a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó un exceso de KHCO_3 , se evaporó el disolvente a mínimo volumen, se extrajo con cloroformo, se lavó con agua, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se concentró a vacío. El producto crudo, se purificó por TLC preparativa usando como disolvente acetato de etilo-hexano (1:1). El aceite obtenido muestra en I.R. (espectro # 22) ν máx: 3410 (-OH), 1730 (carbonilo de ésteres), 1378 (Me) y 1240 cm^{-1} (acetato). RMN^1H (espectro # 23) δ : 1.11 (s, 3H, Me), 1.55 (s, 3H, Me), 1.59 (s, 3 H, Me), 1.65 (s, 3H, Me de acetato), 3.04 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 3.38 (señal intercambiable con D_2O , -OH), 3.57 (td, J = 6 y 11 Hz, 1H), 3.98 (d, J = 11 Hz, 1H), 4.34 (d, J = 6 Hz, 1H) y 4.81 ppm (d, j = 5Hz, 1H). P.M. calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_7$ de 344. El Espectro de Masas - presenta fragmentos a m/z 311 ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_6$), m/z 251 ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4$), m/z 233 ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3$), m/z 215 ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2$) y m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

Los puntos de fusión fueron determinados en un ap
rato Fisher-Jones y no están corregidos.

Para las cromatografías en columna se utilizó síli-
ca gel 60 Merck (70-230 Mesh y 400-230 Mesh, ASTM).

La pureza de los productos y el desarroyo de las re
acciones se siguió por cromatoplaqa de gel de silice de
Merck F-254, usando como revelador sulfato cérico al 1 %
en ácido sulfúrico 2N.

Los espectros de I.R. fueron corridos en cloroformo
utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod. 337.

Los espectros de RMN¹H y RMN¹³C se realizaron en un
aparato FT-80 Varian. Los desplazamientos químicos están
dados en ppm referidos al tetrametilsilano (TMS) como re
ferencia interna.

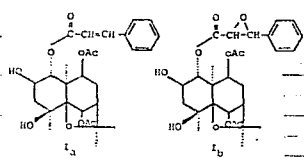
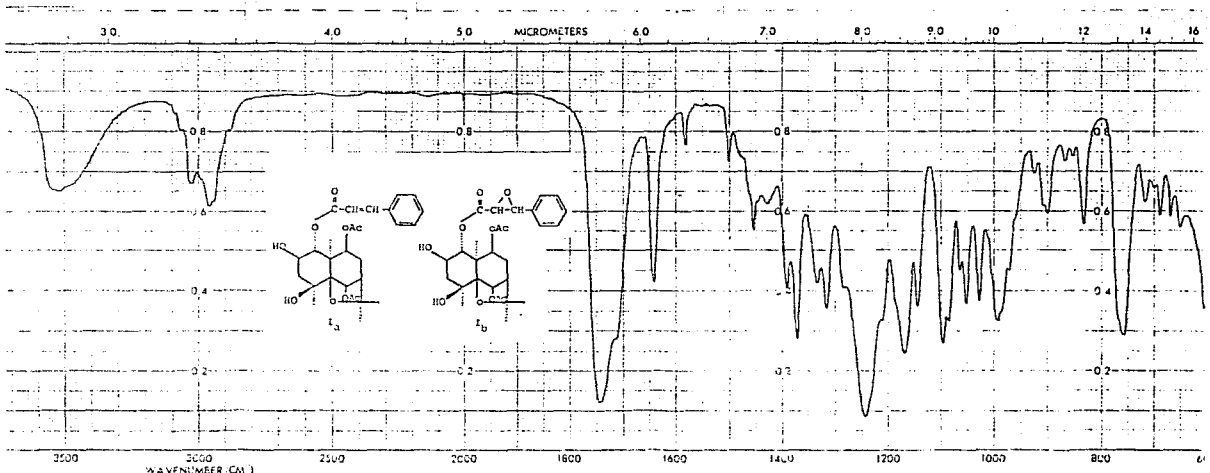
Los espectros de masas fueron efectuados en un ap
rato para masas Hitachi Perkin-Elmer 6D de doble foco.

El análisis elemental fué realizado en el laborato
rio del Dr. Franz Pascher, en Bonn, República Federal de
Alemania.

V. Conclusiones.

1. Se aisló y determinó la estructura Química de dos compuestos nuevos, mismos que, fueron sometidos a algunas reacciones químicas para su identificación.

2. Los dos compuestos estudiados tienen como base un sistema de anillos del tipo del *B*-dihidroagarofurano, característica común en los componentes químicos encontrados en las plantas pertenecientes a la familia de las Celastraceas, situación que se puede considerar como una evidencia taxonómica, que conforma un carácter taxonómico, por lo que podemos confirmar que la planta *Rzedowskia Tolantonguensis* Medrano, pertenece a la familia de las celastraceas.



MARKS	SOLVENT	REP SCAN	ABSCISSA	SCAN TIME	EXPANSION	ORDINATE
	CONCENTRATION	HIGH LIMIT	EXPANSION	MULTIPLIER		%T
	CELL PATH	LOW LIMIT	TIME DRIVE	SLE PROGRAM		ABS
	REFERENCE					

ESPECTRO No. 1

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

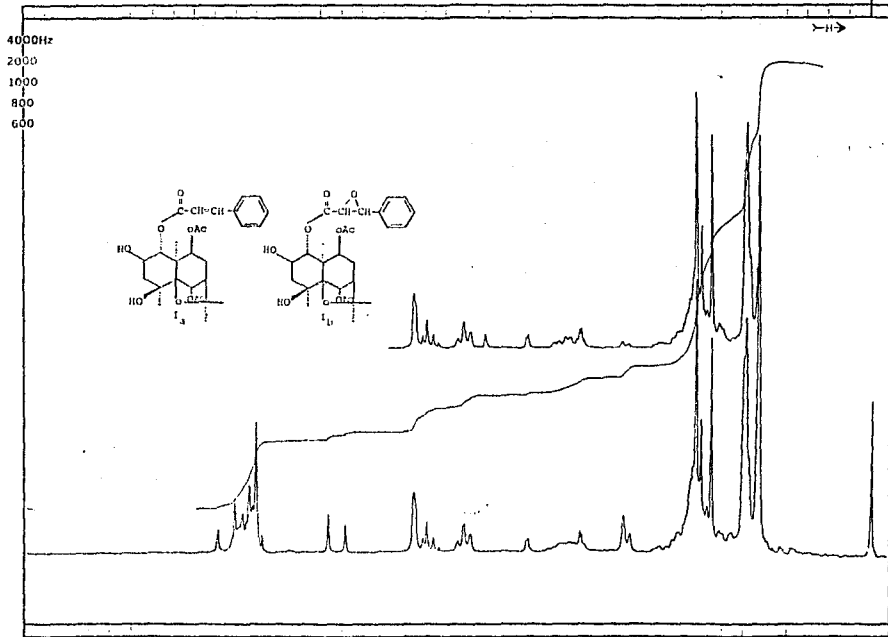
LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C
 INSERT _____ mm

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ µsec
 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) _____ kHz
 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) _____



ESPECTRO No. 2



1277

1278

1279

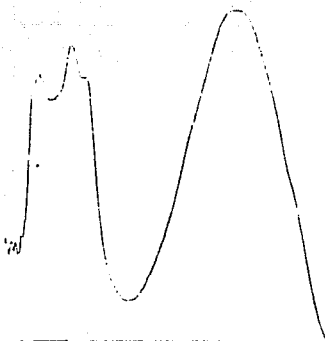
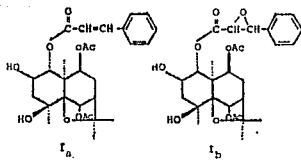
1280

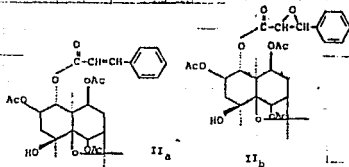
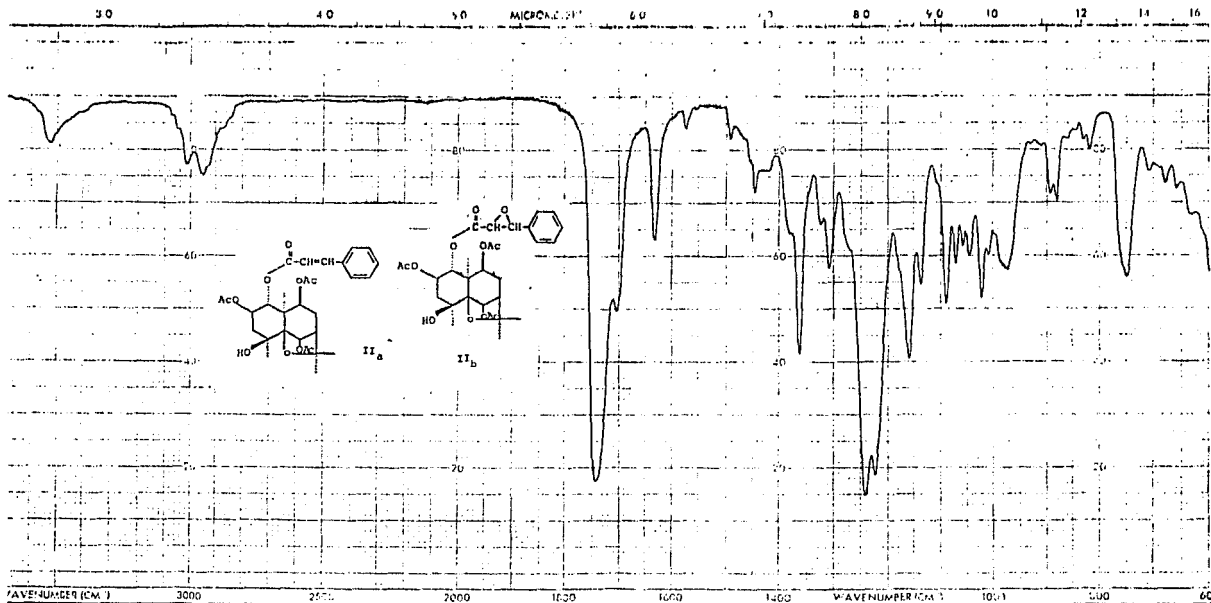
1281

1282

1283

1284

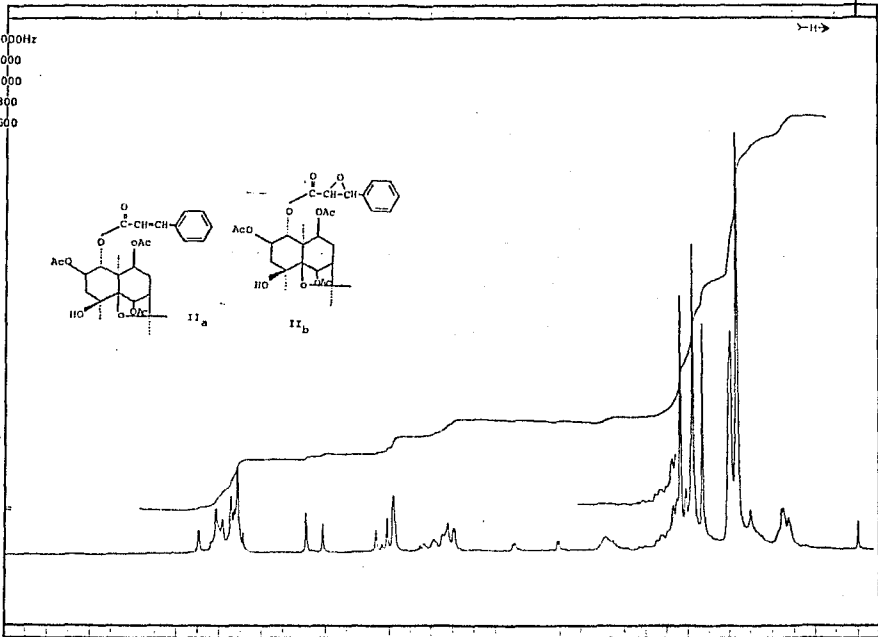
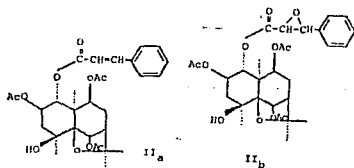




WAVENUMBER (CM ⁻¹)		WAVENUMBER (CM ⁻¹)	
3000	2500	2000	1000
REMARKS	SOLVENT	ABSCISSA	ORDINATE
	CONCENTRATION	EXPANSION	SCALE
	CELL PATH	SUPPRESSION	SINGLE BEAM
	REFRACTIVE	RELATIVE	THE SCALE GIVEN
		REP. SCAN	SCAN TIME
		HIGH LIMIT	RESPONSE
		LOW LIMIT	DATE PROGRAM

EPECTRO No. 4

4000Hz
2000
1000
800
600



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

LOCK INTERNAL EXTERNAL
LOCK SIGNAL _____
SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C
INSERT _____ mm

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

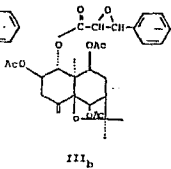
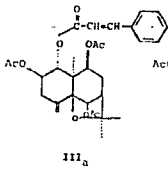
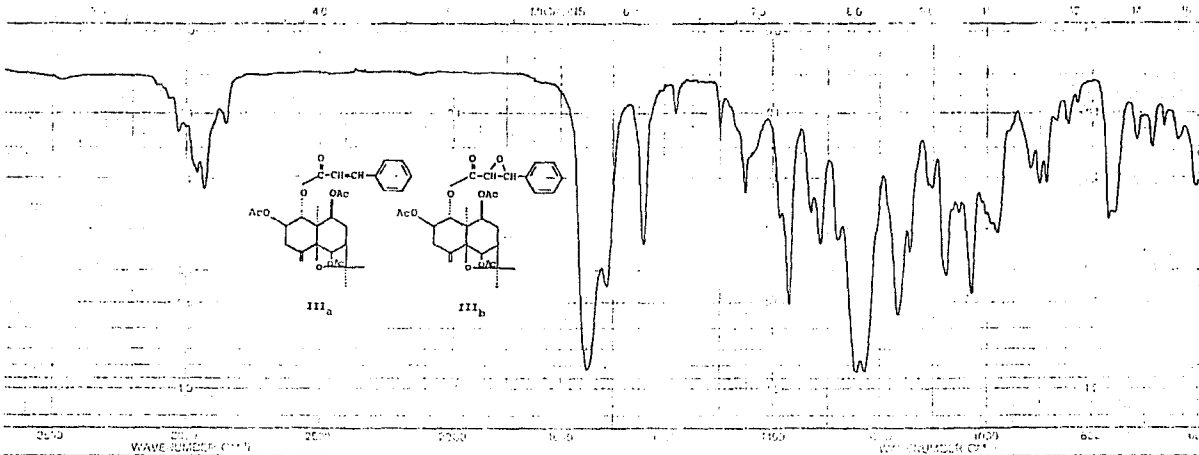
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
DECOUPLER OFFSET (DO) _____
NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
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) _____

ESPECTRO No. 5





Band B
acid?

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

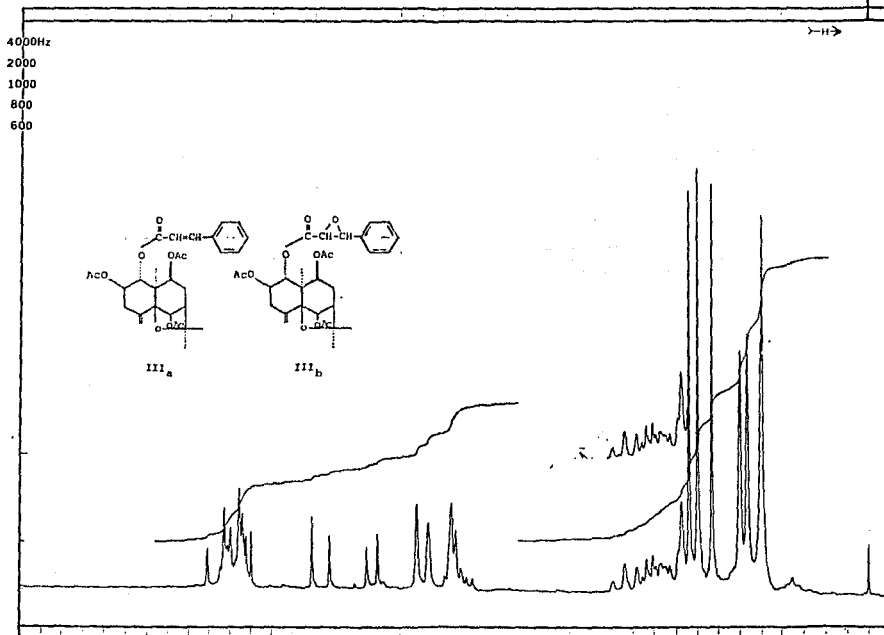
LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPIN RATE _____ rps TEMP. _____ °C
 INSERT _____ mm

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) _____ kHz
 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) _____

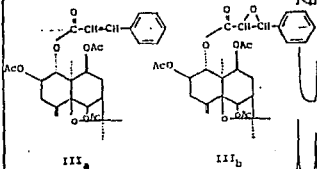


ESPECTRO No. 7



4000Hz
2000
1000
800
600

→H→



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

LOCK INTERNAL EXTERNAL
LOCK SIGNAL _____
SPIN RATE _____ rps. 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) _____

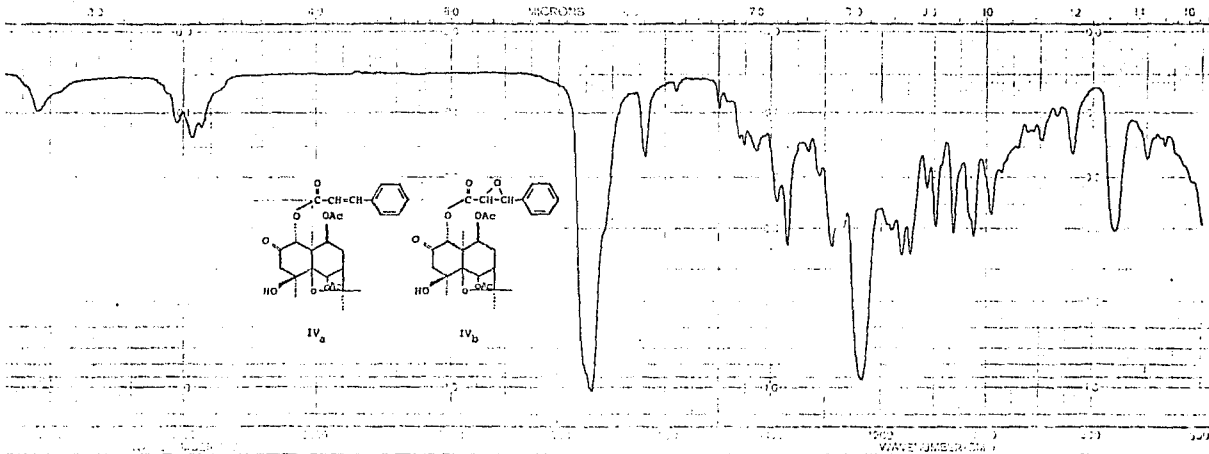
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
RECEIVER GAIN (RG) _____

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

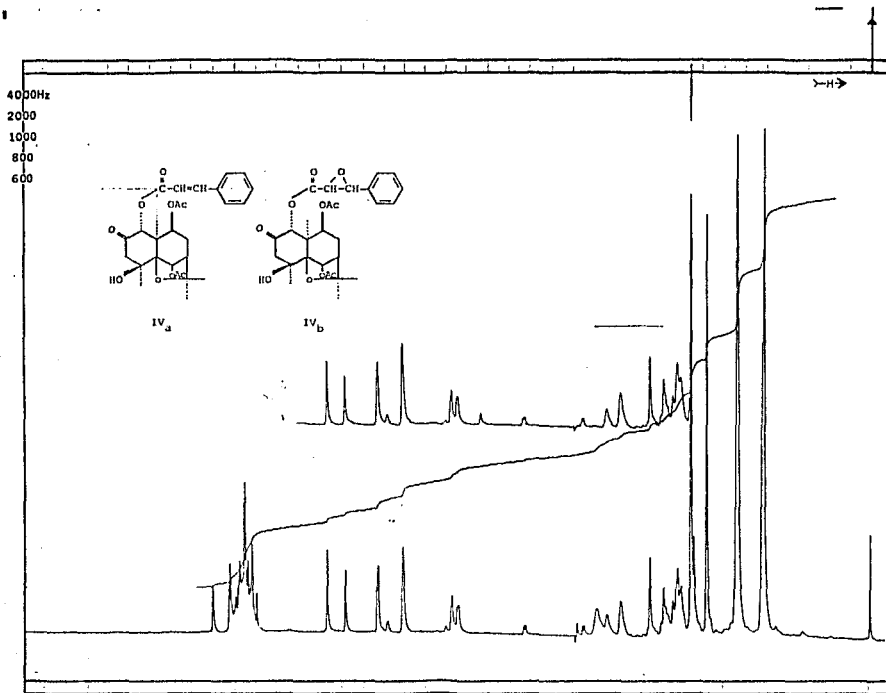
DISPLAY
SENS ENHANCEMENT (SE) _____ sec
WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
END OF PLOT (EP) _____ Hz
WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
END OF CHART (EC) _____ Hz
VERTICAL SCALE (VS) _____
REFERENCE LINE (RL) _____

ESPECTRO No. 8





ESPECTRO No.9



FT-80A SPECTRUM NO. 1303
 OPERATOR ... DATE ...
 NUCLEUS ... FREQUENCY ...
 SYNTHESIZER SETTING ...
 EXPERIMENT NAME ...
 FILE NAME ...
 SAMPLE ...

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL ...
 SPIN RATE ... rps. 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) ... kHz
 ACQUISITION MODE (AM) ...

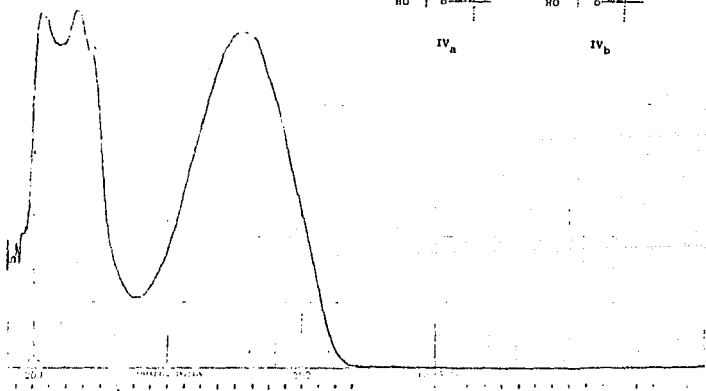
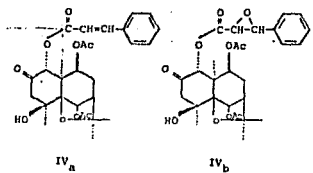
DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) ... SEC.
 WIDTH OF PLOT (WP) ... Hz
 END OF PLOT (EP) ... Hz
 WIDTH OF CHART (WC) ... Hz
 END OF CHART (EC) ... Hz
 VERTICAL SCALE (VS) ...
 REFERENCE LINE (RL) ...

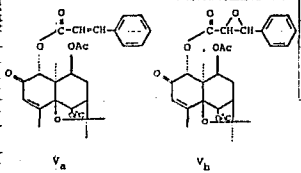
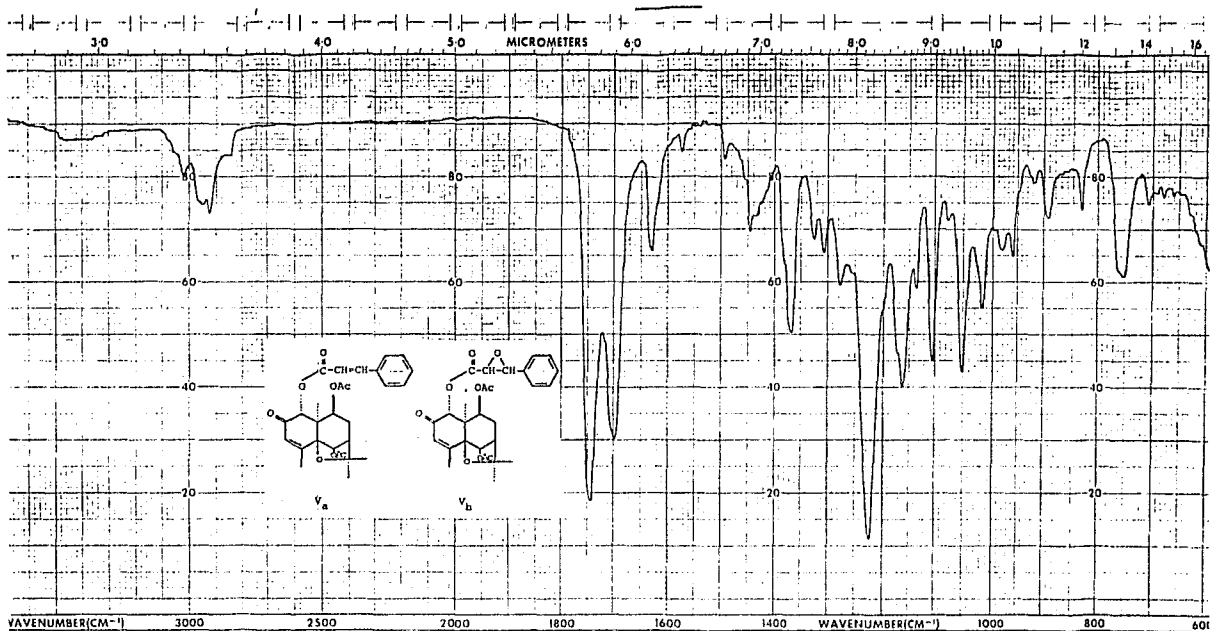
ESPECTRO No. 10



FIG. 11

11

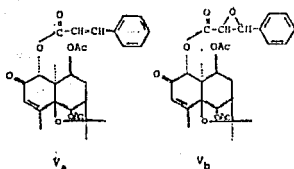




WAVENUMBER(CM ⁻¹)	3000	2500	2000	1800	1600	1400	WAVENUMBER(CM ⁻¹)	1000	800	600
REMARKS	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE				PIP SCAN HIGH LIMIT LOW LIMIT	ABSORBA EXPANSION SUPPRESSION TIME DRIVE	SCAN TIME RESPONSE SLIT PROGRAM	EXPANSION SINGLE BEAM PRE SAMPLE CHOPPER	ORDINATE %T ABS	

ESPECTRO No. 12

4000Hz
2000
1000
800
600



FT-80A SPECTRUM NO. 4
OPERATOR _____ DATE _____
NUCLEUS _____ FREQUENCY _____
SYNTHESIZER SETTING _____
EXPERIMENT NAME _____
FILE NAME _____
SAMPLE _____

LOCK INTERNAL EXTERNAL
LOCK SIGNAL _____
SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C
INSERT _____ mm

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

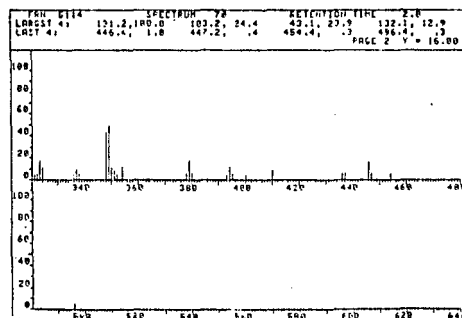
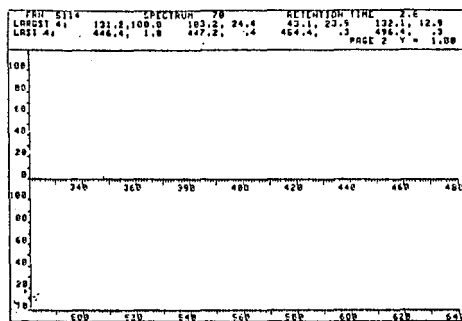
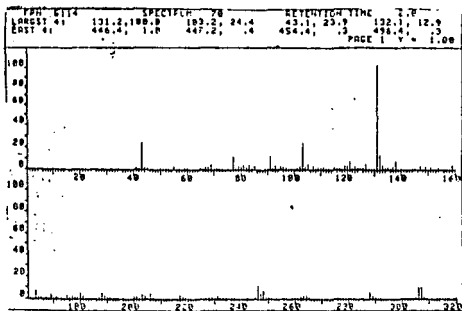
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
RECEIVER GAIN (RG) _____

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

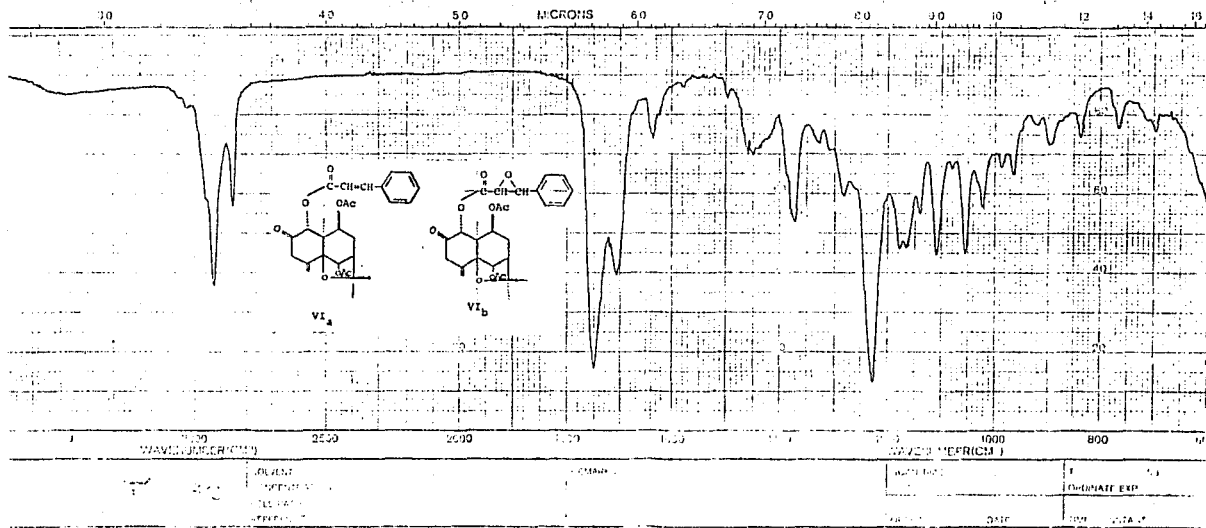
DISPLAY
SENS ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
END OF PLOT (EP) _____ Hz
WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
END OF CHART (EC) _____ Hz
VERTICAL SCALE (VS) _____
REFERENCE LINE (RL) _____

ESPECTRO No. 13



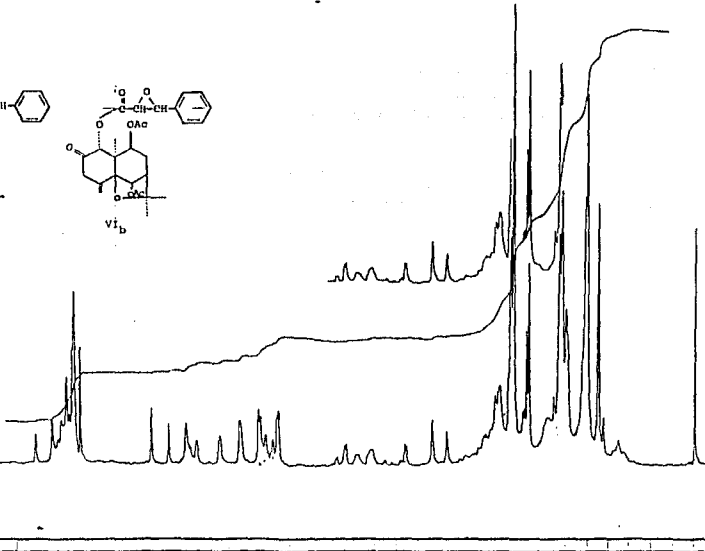
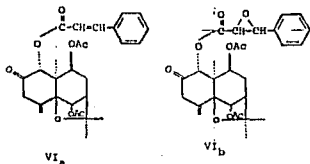


ESPECTRO No. 14



ESPECTRO No. 15

4000Hz
2000
1000
800
600



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

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPIN RATE _____ rps. 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) _____

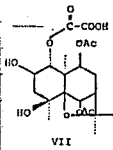
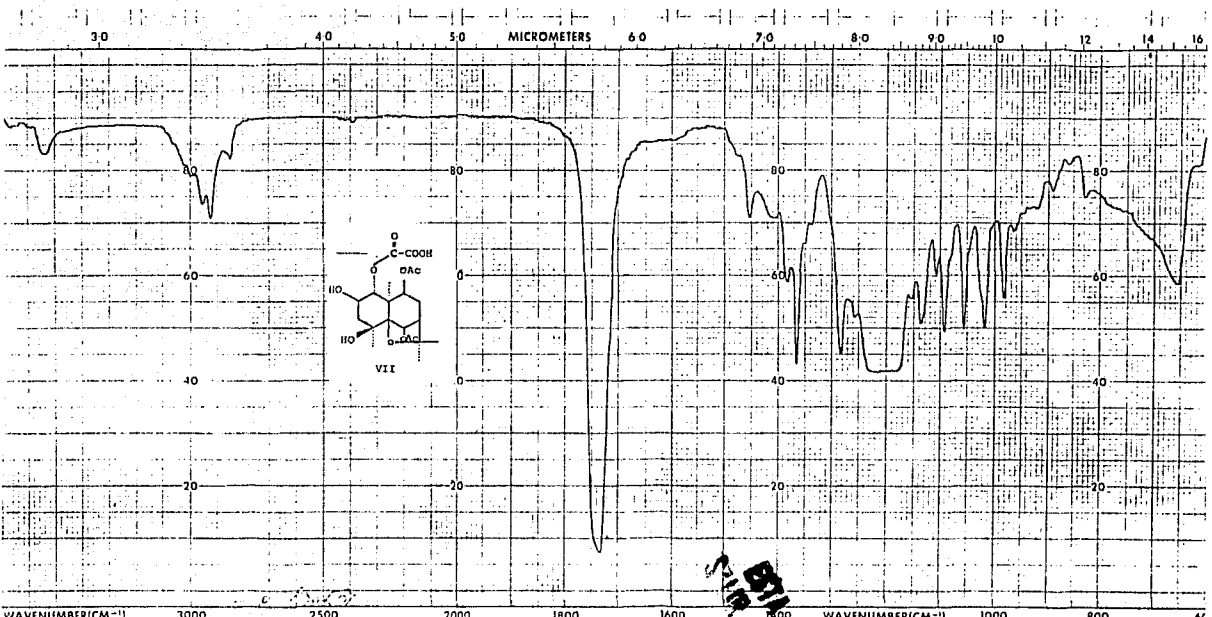
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 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) _____

ESPECTRO No. 16

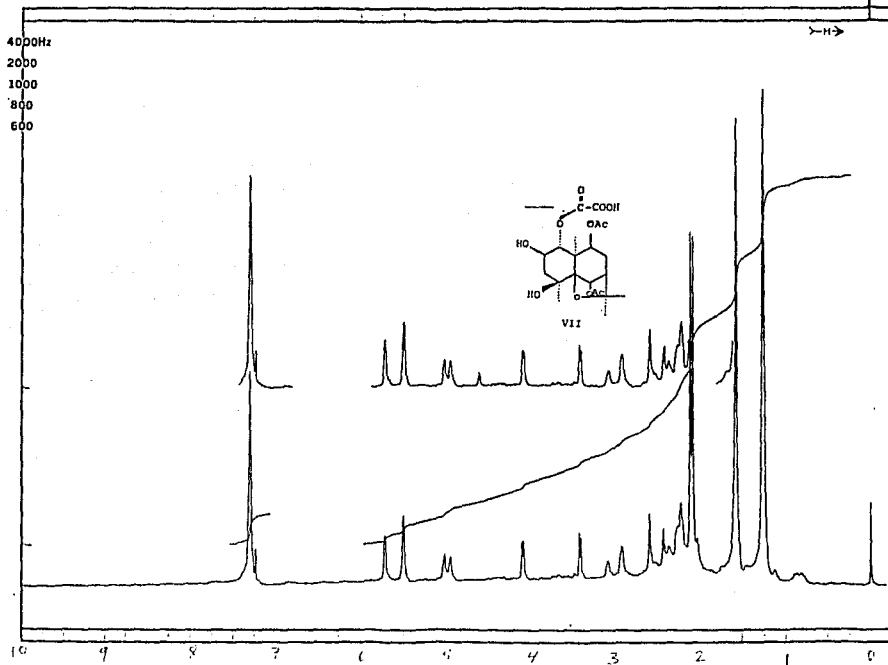




WAVENUMBER(CM ⁻¹)	3000	2500	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600											
REMARKS	12		SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REP. SCAN	HIGH LIMIT	LOW LIMIT	ABSCISSA EXPANSION	SUPPRESSION	TIME DRIVE	SCAN TIME	RESPONSE	SLIT PROGRAM	EXPANSION	SINGLE BEAM	PPE SAMPLE CHOPPER	ORDINATE	%T	ABS

ESPECTRO No. 17

3-11-58
 1000
 1000



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

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPIN RATE _____ rps 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) _____

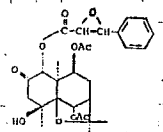
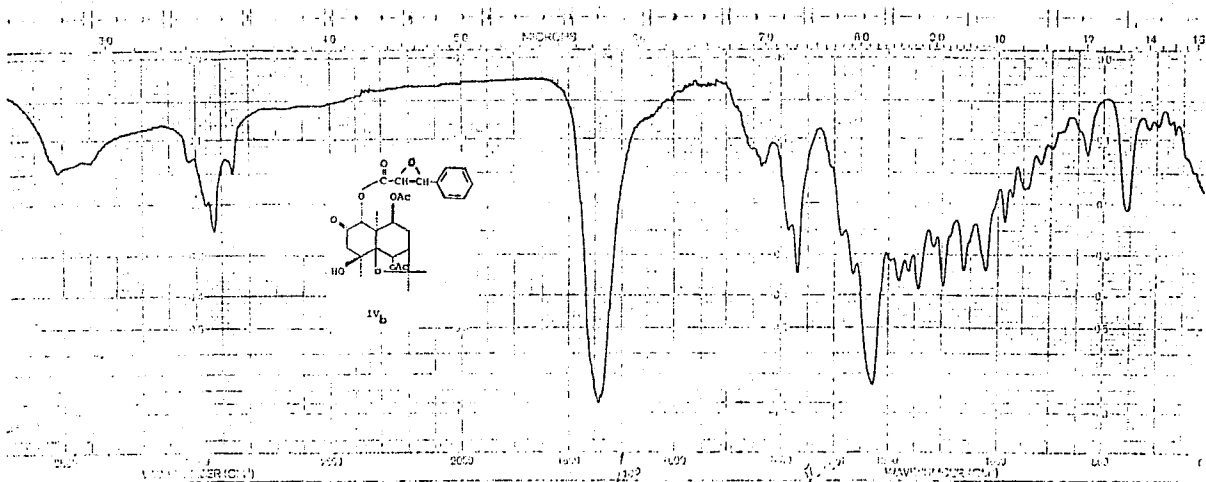
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

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

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



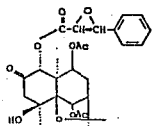
ESPECTRO No. 18



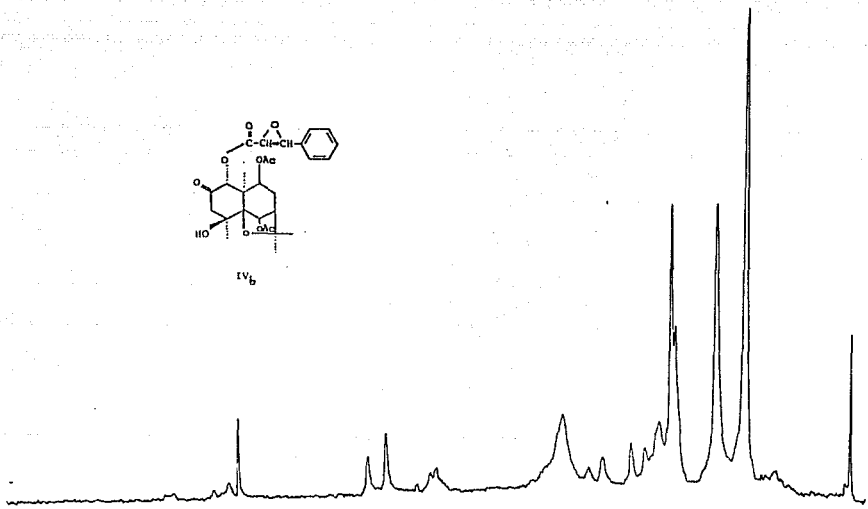
1v_b

Handwritten notes and a small chemical structure sketch, possibly representing a fragment or a related compound.

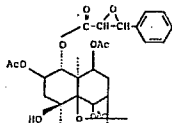
COMPOUND	
NAME	1v _b
FORMULA	
ANALYST	
DATE	



IV_b



4000Hz
2000
1000
800
600



II_b

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

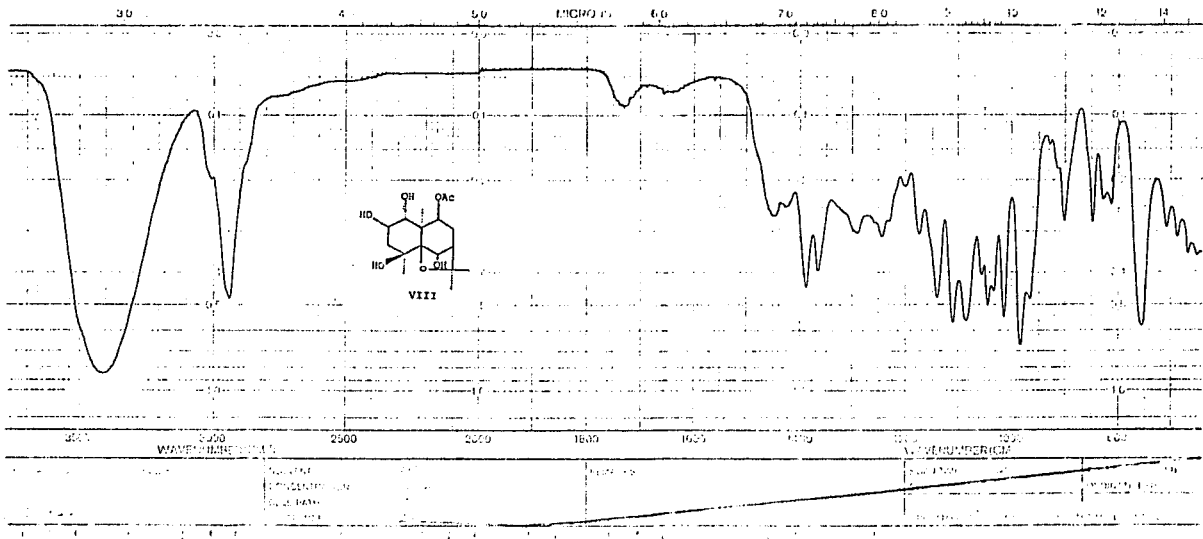
LOCK INTERNAL EXTERNAL
LOCK SIGNAL _____
SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C
INSERT _____ mm

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

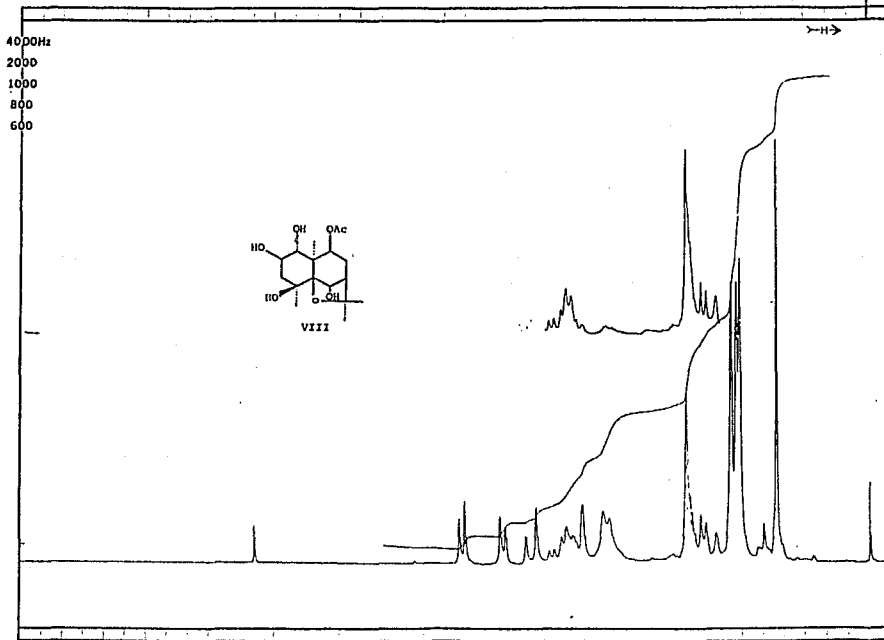
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
DECOUPLER OFFSET (DO) _____
NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
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) _____



ESPECTRO No. 22



FT-8DA SPECTRUM NO. _____
 OPERATOR _____ DATE _____
 NUCLEUS _____ FREQUENCY _____
 SYNTHESIZER SETTING _____
 EXPERIMENT NAME _____
 FILE NAME _____
 SAMPLE _____

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL _____
 SPIN RATE _____ rps. 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) _____ kHz
 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) _____

VII. Bibliografía.

1.- Gonzalez, F.M. Boletín de la Sociedad Botánica de México. 41 (1981).

2.- Smith, P.M. The Chemotaxonomy of Plants. Edit. Edward Arnold. (Inglaterra) 2 - 35 (1976).

2.- Xorge, A.D. Métodos de Investigación Fitoquímica. Edit. Limusa. (México) 67 (1973).

4.- Candolle, A.P. Essai sur les propriétés médicales des plantes, comparées avec leur formes extérieures et leur classification naturelle. Edn. I. Méquignon, Paris (1804).

5.- Eykman, J.F. Notes phytochimiques. Annls. Jard. Bot. Buitenz. 7, 224 - 234 (1888).

6.- Greshoff, M. Aperçu du premier rapport du laboratoire chimicopharmacologique du Jardin Botanique de l'Etat de Buitenzorg. Annls. Jard. Bot. Buitenz. 9, 247 -260 (1891).

7.- Mc. Nair, J.B. The taxonomic and climatic distribution of oils, fats and waxes in plants. Am. J. Bot. 16, 832 - 841 (1929).

8.- V. Plouvier, C.R. Acad. Sci. Paris 270, 2710- (1970).

9.- Swingle, W.T., Haller, H.L., Nanavati, D.D. y Swingle, M.C. Science 93, 60 (1941).

10.- Hertog, H.J., Hackmann, J.T., Nanavati, D.D.- Sukh, D. Tetrahedron Letters. 11, 845 -848 (1973).

- 11.- Bruning, P. y Wagner, H. *Phytochemistry*. 17, 1821 (1978).
- 12.- Gentahun, A. y Krikorian, A. D. *Econ. Botany*. 27, 353 (1973).
- 13.- The Chemical Society. *Terpenoids and Steroids* 11, 71 (1981).
- 14.- Gunde, D.G. y Hilditch, T.P. *J. Chem. Soc.* 1980 (1938).
- 15.- Smith, C.R., Miller, R. N., Weisleder, D. y Rohwedder, W. K. *J. Org. Chem.* 41, 3264 (1976).
- 16.- Wagner, H., Heckel, E. y Sonnenbichler, J. *Tetrahedron Letters*. 213 (1974).
- 17.- Sugiura, K., Shizuri, Y., Yamada, Y. y Hirata, Y. *Chem. Letters*. 471 (1975).
- 18.- Römer, A., Thomas, H. y Budzikiewicz, H. *Z. Naturforsch.* 316, 607 (1976).
- 19.- Hertog, H. J. y Kruk, C. *Tetrahedron Letters* 26, 2219 - 2222 (1974).
- 20.- Wagner, H., Heckel, E. y Sonnenbichler, J. *Tetrahedron Letters*. 214 (1974).
- 21.- Sugiura, K., Yamada, K y Hirata, H. *Tetrahedron Letters*. 113 (1973).
- 22.- Sugiura, K., Shizuri, Y., Yamada, K. y Hirata, Y. *Tetrahedron Letters*. 2307 (1975).
- 23.- Bryan, R.F. y Smith, R. M. *J. Chem. Soc.* B 2159 (1971).
- 24.- Kupchan, S.M., Smith, R.M. y Bryan, R. F. *J.*

Am. Chem. Soc. 92, 6667 (1970).

25.- Budzikiewicz, H. y Römer, A. Tetrahedron. 31, 1761 (1975).

26.- Luftmann, H. y Spitteler, G. Tetrahedron. 30, 2577 (1974).

27.- Cf. Chem. Abstr., Index Guide, 75, 940 g- (1971).

28.- Standley Paul. Trees and Shrubs of México. Vo lumen 23, Part. 3. United States National Herbarium. -- 683 (1923).

29.- Rodríguez-Hahn, L., Mora M., Jiménez, E. M., Saucedo, R. y Díaz, E. Phytochemistry. 20, 2525 (1981).

30.- Martínez, M., Romo de Vivar, A., Díaz, E., Jiménez, E.M. y Rodríguez-Hahn, L. Phytochemistry. 21,- 1335 (1982).

31.- Gardida Mendoza, L. Un Nuevo Sesquiterpeno Aislado De Rzedowskia Tolantonguensis Medrano, U.N.A.M. México, D.F. (1984).

32.- Williams, D.H. y Fleming, I. Spectroscopic Methods In Organic Chemistry. Edit. Mc. Graw-Hill. 105 (1966).

33.- Still, W. C., Kahn, M. y Mitra, A. Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations With Moderate Resolution. J. Org. Chem. 43, 2923-2925 (1978).