



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**AISLAMIENTO Y ESTRUCTURA DE UN NUEVO
SESTERTERPENÓ ACIDO ALBOLICO**

TESIS PROFESIONAL

FEDERICO GÓMEZ GARIBAY

1 9 6 9



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

AISLAMIENTO Y ESTRUCTURA DE UN NUEVO
SESTERTERPENO ACIDO ALBOLICO



QUIMICA

T E S I S

FEDERICO GOMEZ GARIBAY

QUIMICO

JUVEDO AUTONOMO ORIGINALMENTE

CONSTITUYENTE.

PREIDENTE: Dr. Javier Padilla Oliveros.

VOCAL: Dr. Alfonso Roco de Vivar.

SECRETARIO: Dr. Tirso Mios Castillo.

1er. SUPLENTE: Profa. Mra. Elena Casas Ballet.

2do. SUPLENTE: Profa. Mra. Del Socorro Salas Tzavara.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO EN EL INSTITUTO

DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL

AUTONOMA DE MEXICO

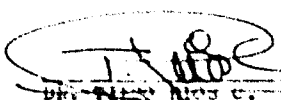
BAJO LA DIRECCION DEL DR. TIRSO MIOS C.

SUSTENTANTE.



FERNANDO GOMEZ G. HILLEY.

AUSENTE DEL TEMA.



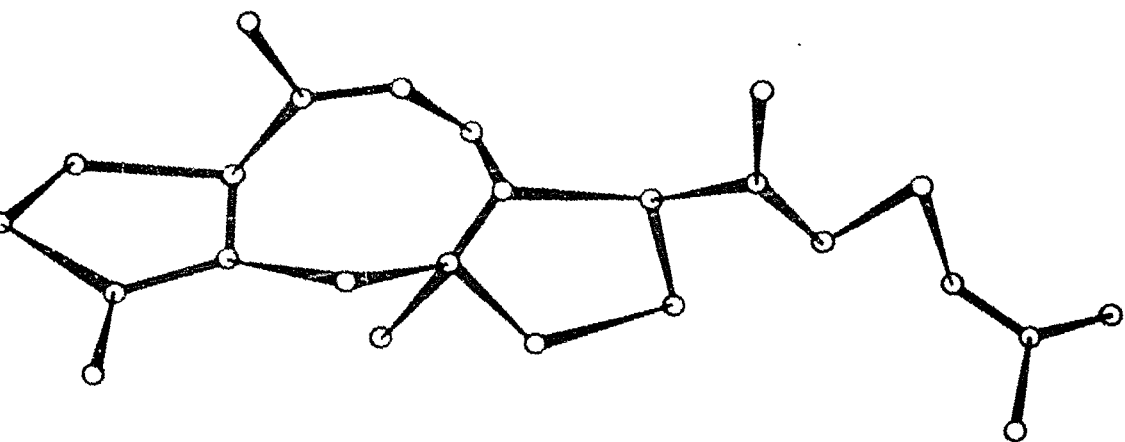
DR. TIRSO MIOS C.

A MI MADRE.

A MI HERMANA

A Ma. de San Juan

AL DR. TIRSO RIOS C.



I.- INTRODUCCION.

Debido al gran número de insectos existentes en el país, se les ha prestado poca atención desde el punto de vista químico.

De unos años a la fecha, se han venido estudiando en el Instituto de Química de la U. N. A. M. algunos de ellos, entre los cuales se encuentra el Ceroptus - tus albolineatus¹. Estos se encuentran parasitando un arbusto llamado "Palo loco" (Genecio fraxcos, que crece en los estratos volcánicos localizados al sur de la ciudad de México,

La hembra de estos insectos, así como otras de la misma familia, tienen la particularidad de -

cubrirse de cera como una medida de protección y así evitar la desecación. A diferencia de éstas, los machos de la especie están provistos de alas y su vida es sedentaria.

De la cera se han aislado e identificado, ácidos grasos como: Cáprico, Láurico, Mirístico, Palmitico, Estéarico, Oléico, Araquídico y algunos otros de peso molecular más elevado (C_{28}, C_{30}, C_{32}). Además se han aislado una serie de compuestos con veinticinco átomos de carbono que forman los primeros ejemplos dentro de un nuevo grupo de los terpenos.

Estos compuestos se han denominado — Sesterterpenos (del latín Sesterterius que contiene dos y media veces la unidad).

Entre los sesterterpenos de la cera — del Ceroplastes albolineatus, fueron aislados Ceroplastol I y Ceroplastol II y ácido Ceroplastérico cuyas estructuras fueron determinadas recientemente^{3,4}, Además junto con éstos se encontró un nuevo ácido sesterterpénico cuyo aislamiento y determinación de la estructura es el objeto de este trabajo.

II.- GENERALIDADES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS TERPENOS.

Existen en la naturaleza un gran número de productos conocidos con el nombre de "Terpenos" que están relacionados entre sí, por el hecho de formarse siguiendo la llamada regla del isopreno, y cuya unidad fundamental es el esqueleto de cinco átomos de carbono del isopentano.

Estas sustancias pueden ser hidrocarburos o compuestos oxigenados, en cuya estructura pueden encontrarse, uno, dos o más ciclos.

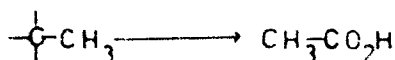
Uno de los problemas con que se encuentra el químico es el aislamiento y la determinación de la estructura de estos compuestos, sin embargo, hoy día se cuenta con muchos medios para resolver el problema.

En la determinación de la estructura de los terpenos, se puede recurrir a diferentes métodos: Analíticos, Químicos y Espectroscópicos, que unidos entre sí son de gran valor en la elucidación de dichas estructuras.

MÉTODOS ANALÍTICOS.

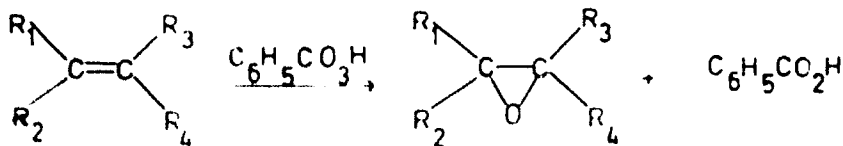
El cuanteo de carbono, hidrógeno y oxígeno por combustión, y la determinación del peso molecular, son de fundamental importancia en la investigación de la estructura de los terpenos.

La existencia de un grupo C-Me, puede ser comprobada por el método de Kuhn-Roth, en el cual el terpeno es oxidado con ácido crómico, convirtiendo cada grupo C-Me en una molécula de ácido acético, la cual es cuantada con una solución valorada de álcali.



El grado de insaturación de un terpeno, puede ser determinado por hidrogenación catalítica cuantitativa, en la cual el catalizador es usualmente el óxido de platino (catalizador de Adams).

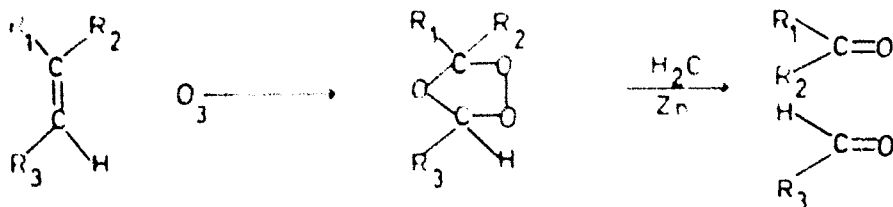
Los enlaces etilénicos pueden también ser determinados por titulación del terpeno con un per-ácido orgánico.



* TÓPICOS QUÍMICOS.

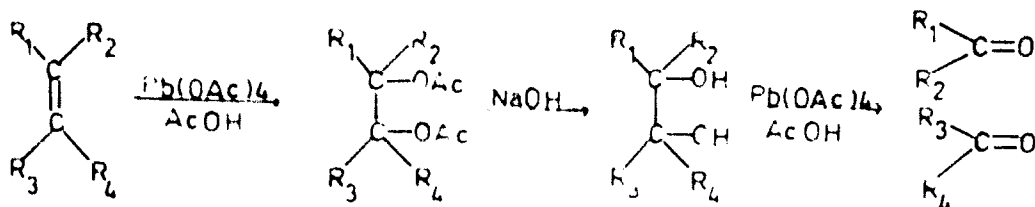
La oxidación degradativa ha sido empleada extensamente en la química de los terpenos. Los oxidantes comúnmente empleados son el ácido crómico, permanganato de potasio y ácido nítrico. Las oxidaciones con permanganato de potasio son algunas veces efectuadas en solución alcohólica, debido a que la insolubilidad de los sales de los productos ácidos de la oxidación, quedan protegidas de futuras oxidaciones.

La ozonólisis es una técnica valiosa para romper las unidades alifáticas. Los compuestos carbonílicos obtenidos durante la ozonólisis, suelen ser fácilmente identificables. Los productos aldehídicos de la ozonólisis, pueden ser posteriormente oxidados a los correspondientes ácidos con permanganato de hidrógeno.



Agentes oxidantes más específicos se han

empleado en los últimos años para la ruptura de los ciclos presentes en los terpenos, un ejemplo de ésto es el tetraacetato de plomo.



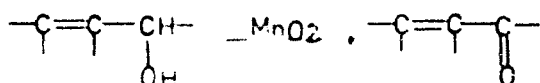
El tetraacetato de plomo ataca a las dobles

ligaduras para obtener el diacetato correspondiente, el cual por una hidrólisis alcalina, da el 1,2 glicol, este, si a su vez es nuevamente tratado con tetraacetato de plomo, atacará al 1,2 glicol oxidándolo a los correspondientes compuestos carbonílicos.

La conversión directa de un compuesto olefínico a un 1,2 glicol puede ser efectuada con solución diluida - en frío de permanganato de potasio o con peróxido de hidrógeno, tetróxido de osmio, per-ácidos orgánicos y ácido peryódico.

El ácido crómico es empleado para la oxidación de alcohol primarios, los cuales darán aldehídos y ácidos; los alcoholes secundarios por oxidación con dicho ácido darán cetonas. Los aldehídos terciarios son posteriormente convertidos a los correspondientes ácidos por agentes oxidantes como el óxido de plata.

Los alcoholes alifáticos se han oxidado a compuestos carbonílicos con altos rendimientos en presencia de dióxido de manganeso a temperaturas elevadas.



Un alqueno alílico puede ser oxidado a un grupo carbonílico con dióxido de selenio.



El método más valioso de oxidación legítima, especialmente con terpenos cíclicos, es la deshidrogenación.

El terpeno es calentado en una atmósfera

inerte con un catalizador adecuado tal como el azufre, selenio, platino o paladio, para así obtener el esqueleto fundamental de la molécula.

En los últimos años se han empleado complejos de hidruros metálicos (hidruro doble de litio y aluminio, hidruro doble de boro y sodio) debido a su acción selectiva sobre los grupos reducibles. También se han efectuado reducciones con metales en amoníaco líquido.

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.

Entre los métodos espectroscópicos los más importantes son la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, ultravioleta y resonancia magnética nuclear y recientemente la espectrometría de masas.

ULTRAVIOLETA. El espectro de absorción en ultravioleta de los terpenos, ha sido de considerable valor en la determinación de su estructura. Los aspectos importantes de una curva de absorción en el U.V. son la longitud de onda del máximo de absorción (λ_{max} , expresado en $m\mu$ o μ) y el correspondiente coeficiente de extinción molar (ϵ). El U. V. comprende la región del espectro que está entre 200-400 $m\mu$. La posición exacta del máximo de absorción en el espectro de U.V. depende de varias factores, siendo los más importantes: la presencia de dobles enlaces conjugados, la geometría de la molécula, la presencia de heteroátomos y grupos funcionales carbonílicos y aminoalcohólicos.

INFRARROJO. El espectro de absorción en el I. R. ha sido empleado en un número cada vez más amplio en la investigación

ligación de la estructura de los terpenos. La absorción es medida en la región del espectro que comprende de 2-20 μ , ésta da un espectro — complejo que contiene muchas bandas, algunas de las cuales son características de ciertos grupos de la molécula del terpeno.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR . La R.M.N. es hoy en día uno de los métodos más valiosos con que se cuenta para la identificación y el análisis de los terpenos. La R. M. N. consiste en someter ciertas moléculas a un gran campo magnético, con lo — cual los núcleos atómicos de ciertos átomos se orientarán a favor — del campo. En la espectroscopia de R. M. N. se mide la energía requerida para cambiar la alineación de los núcleos, dando así una curva — que contiene máximos de absorción, los cuales revelan la existencia — de ciertas características estructurales de la molécula, tales como — metilos, metileno, alquidos, alcoholes, cetona, ácidos, dobles ligaduras, etc. Estas bandas se irán desplazando a campos más altos o — más bajos, según sea la atmósfera eléctrica en la que se encuentre el núcleo y la geometría de la molécula.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Recientemente se ha empleado la espectrometría de masas para determinar con absoluta precisión el peso molecular y algunos detalles estructurales de — las sustancias analizadas.

Resumiendo: Los métodos anteriormente — mencionados son hoy en día suficientes para determinar en muchos casos — la estructura de una determinada molécula, y además son utilizados — en la mayoría de los laboratorios.

III PARTE TÉCNICA.

En los estratos volcánicos localizados al sur de la ciudad de México, crece un arbusto conocido vulgarmente como "falo loco" (Genecio piceox) que es parasitado anualmente por los insectos llamados (Ceroplastes albolineatus), cuya hembras permanecen adheridas a las ramas del arbusto recubriéndose de una gruesa capa de cera como medida de protección a la desecación, no así los machos de la especie que pueden desplazarse por estar dotados de alas.

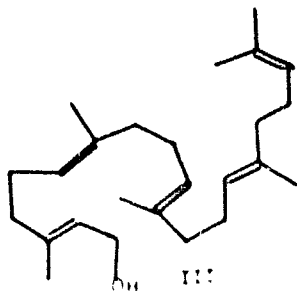
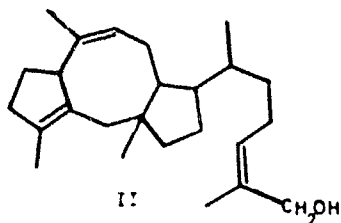
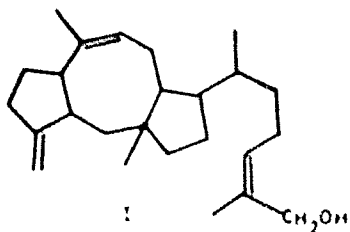
Las hembras de los insectos, pueden desprenderse con cierta facilidad de las ramas de los arbustos, de esta manera fueron recolectados los que durante el día los insectos recubrieron la cera.

Los insectos recubiertos de cera, se les disolvieron exhaustivamente con cloroformo a temperatura ambiente bajo una agitación enérgica. La solución cloroformica, por evaporación dejó un

residuo poroso y pastoso de color café oscuro que representa el 2% y que es de naturaleza cerosa. La cera cruda está constituida de un 40% de componentes ácidos y un 60% de componentes neutros.¹

Por saponificación de la cera se obtuvo una fracción neutra y una ácida, junto con una masa cristalina de sales de potasio que queda en suspensión y que separada por filtración resultó ser una mezcla de sales de los ácidos alifáticos de C_{28} , C_{30} , C_{32} .

De la fracción neutra se ha logrado aislar e identificar además de alcohol cerílico, una serie de alcoholes que abren un nuevo capítulo dentro de los terpenos por estar constituidos de veinticinco átomos de carbono; éstos son: Ceroplastol I (I)^{1,3}, Ceroplastol II (II)^{1,4}, Albolineol¹, Geranilfarnesol (III)⁶.



La fracción ácida de la cera después de metilarla con diazometano fué separada en dos fracciones: una soluble en hexano y otra soluble en etanol.

De los enteros solubles en hexano se bo-
graciolar e identificar, el ester metílico del ácido ceroplasté-
rico (IV) cuya estructura ya es conocida³, y un nuevo ester metílico(V)
cuyo análisis elemental y peso molecular determinado por espectrome-
tría de masas es congruente con la fórmula $C_{26}H_{40}O_2$.

El ester presentó las absorciones carac-
terísticas en el I. R. para un éster, β no saturado (1720 cm^{-1}), además
bandas para dobles ligaduras (1650 cm^{-1} y 835 cm^{-1}).

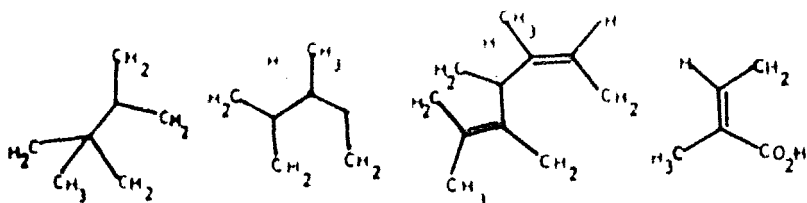
El espectro de R.M.N. mostró las siguien-
tes señales: Una señal simple a 0.69 ppm que fué asignada a un meti-
lo terciario; un doblete centrado a 1.78 ppm ($J=6.5\text{ cps}$) correspon-
diente a un metilo secundario; tres señales simples a 1.5, 1.61 y -
1.77 ppm correspondientes a metilos vinílicos, una señal simple a --
3.65 ppm asignable a un protón doblemente alílico, y superpuesta a la
señal del grupo metilo del ester; dos tripletes centrados a 5.35 y --
6.64 ppm ($J=8\text{ cps}$), asignables a protones vinílicos.

Por hidrólisis alcalina del ester metíli-
co (V), se obtuvo un nuevo compuesto al que se denominó ácido Albóli-
co (VI)^{*}. Este compuesto es congruente con la fórmula $C_{25}H_{38}O_2$ y pe-
so molecular (370) determinado por espectrometría de masas. El ácido
presentó las absorciones características en el I.R. para un grupo car-
boxílico, β no saturado (banda ancha $3300-2400\text{ cm}^{-1}$ y 1650 cm^{-1}), además de
bandas para dobles ligaduras (1650 cm^{-1} y 835 cm^{-1}).

*Tirno Ríos and L. Méndez G. Tetrahedron Letters (en prensa).

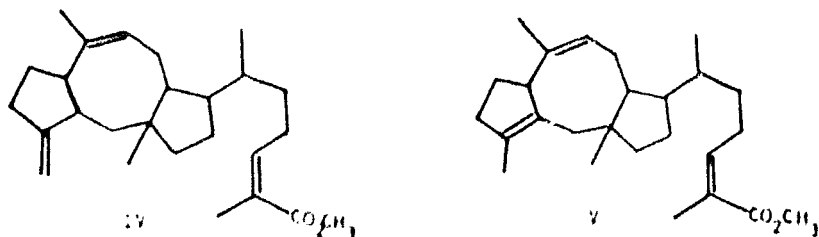
El espectro de R. E. M. mostró las siguientes señales, una señal simple a 0.7 ppm que le fué asignada a un metilo terciario (CH_3-C); un doblete centrado a 0.8 ppm correspondiente a un metilo secundario (CH_3-CH $J=6.5$ cps); tres señales simples a 1.60, 1.66, y 1.86 ppm asignables a metilos vinílicos ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$); una señal simple a 3.65 ppm correspondiente a un protón alfa alifático ($-\text{CH}-\text{CH}-$); dos tripletes centrados a 5.31 y 6.86 ppm ($J=8\text{cps}$)— asignables a protones vinílicos ($-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{COOH})_2$).

En forma análoga a los datos espectroscópicos anteriormente mencionados sugieren los siguientes esquemas:

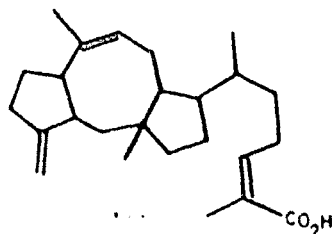
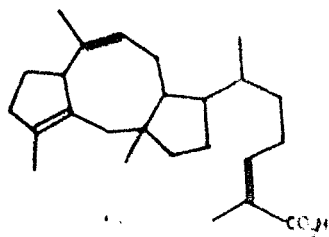


Este nuevo ácido sustartrópico, se relacionó con el ácido ceroplastárico (VII) tomando en cuenta su análisis elemental, peso molecular y datos espectroscópicos, así como por consideraciones biogénicas.

Por lo anteriormente dicho, es posible proponer la fórmula (VI) como la estructura del ácido alílico.



Para comprobar la estructura propuesta se utilizó el isovalbato de metilo (IV) previamente obtenido al tratar el ácido caroplastérico con diazometano.

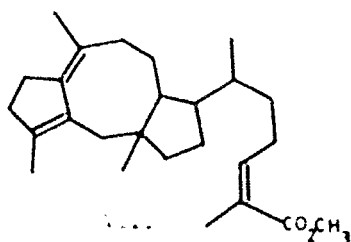


Al tratar (IV) con ácido p-toluen sulfónico utilizando como disolvente acetona, se obtuvo un compuesto que resultó ser idéntico al comparando sus espectros de i.h. y r.m.n. con el ester metílico del ácido albólico (V).

Como la estructura y configuración absoluta del ácido caroplastérico ya había sido determinada al correlacionarlo con el caroplastol 1 cuya estructura fue determinada por rayos X³, la estructura propuesta para el ácido albólico estaría representada correctamente por la fórmula (VI).

Es interesante mencionar que cuando la reacción de isomerización con ácido p-toluen sulfónico se efectuó utilizando como disolvente el benceno, se obtuvo el isovalbato de metilo (VII), que por su espectroscopía muestra tener un sistema diénico conjugado, lo que sería una prueba adicional para las posiciones relativas de dos de las dobles ligaduras. En el espectro de i.h. se encuentran por ejemplo, picos a ν_{max} de 1740 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} y ν_{max} de 1640 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} .

El espectro de R.M.N. mostró las siguientes señales: una señal simple a 1.61 ppm que le fué asignada a un metilo terciario; un doblete centrado a 0.64 ppm ($J=6.5$ cps) correspondiente a un metilo secundario; tres señales simples a 1.67, 1.76 y 1.35 ppm asignables a metilos vinílicos; una señal simple a 3.65 ppm que fué asignada a un ester metílico; un triplete centrado a 6.64 ppm ($J=8$ cps) que fué asignado a un protón vinílico.

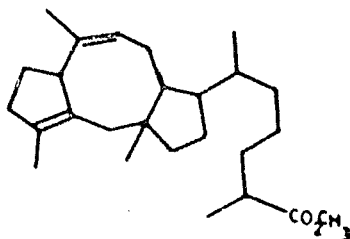


La hidrogenación controlada del albolato de metilo (V) permitió obtener selectivamente los productos: dihidroalbolato de metilo (IX), tetrahidro albolato de metilo (X) y hexahidro albolato de metilo (XI).

En un primer experimento se obtuvo dihidro albolato de metilo (IX) al interrumpir la reacción cuando se absorbió una mol de hidrógeno. El espectro de I.R. presentó una banda para un ester saturado (1730 cm^{-1}) y para dobles conjugadas (835 cm^{-1}).

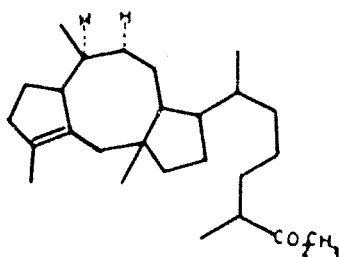
El espectro de R.M.N. mostró las siguientes señales: una señal simple a 0.66 ppm que fué asignada a un metilo terciario; dos dobletes centrados a 0.72 ppm ($J=6.5$ cps) y 1.1 ppm ($J=7$ cps) asignables a los metilos secundarios; una señal simple a 3.65 ppm correspondiente a un protón doblemente alílico, y una resonancia a -

la señal del grupo metilo del ester; un triplete centrado a 0.64 ppm (J=6cps) que fué asignado a un protón vinflico.



Por hidrogenación del dihidro albolato — de metilo con una mol de hidrógeno se obtuvo como producto tetrahidroalbolato de metilo (I). En el espectro de i.h. mostró una banda la — cual se asignó al grupo carbonilo del ester saturado (1740 cm^{-1}).

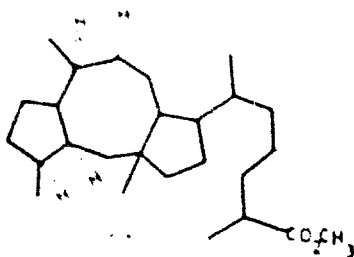
El espectro de R.M.N. mostró las siguientes señales: una señal simple a 0.87 ppm que le fué asignado a un metilo terciario; tres dobletes centrados a 0.66 ppm (J=6.5cps), 0.87 ppm y 1.1 ppm (J=7cps, que correspondió a metilos secundarios; una señal — a 1.58 ppm asignada a un metilo vinflico; una señal simple a 3.65 ppm asignada para un ester metílico.



Por hidrogenación del tetrahidro albolato — de metilo se obtuvo como producto hexahidro albolato de metilo (II) cu-

ya espectroscopia es la siguiente: El espectro de i.r. mostró una -
banda la cual se le asignó al carbonilo del éster saturado (1740 cm^{-1}).

El espectro de h.m.h. mostró las siguientes señales; una señal simple a 0.81 ppm asignada a un metilo terciario; cuatro dobletes centrados a 0.78 ppm ($J=6.5\text{ cps}$), 0.85 , 0.87 y 1.1 ppm ($J=7\text{ cps}$) que fueron asignados a metilos secundarios; una señal simple - a 3.05 ppm asignada para un éster metílico.



Por los datos espectroscópicos obtenidos -
en las hidrogenaciones sucesivas se puede pensar que la hidrogenación -
fue estereoespecífica ya que al construir la molécula con los modelos -
M. Fuchl se ve que el mayor impedimento estérico se encuentra sobre el -
plano general de la molécula, lo que hace suponer que la introducción -
de los átomos de hidrógeno se verifica por la parte de atrás, esto hace
que los grupos metilos queden sobre el plano general de la molécula co-
mo se muestra en las fórmulas (I) y (II).

IV EXPERIMENTAL.

Se recolectaron sesenta kilogramos de las hebras de los insectos (Ceroplastes albolineatus) que parasitan el arbusto (Juncio praecox) que crece al sur de la Ciudad de México.

EXTRACCION DE LA CERA.

Las hebras de los insectos recubiertas de cera, se lavaron repetidas veces con cloroformo y la solución clorofórmica fué evaporada a sequedad obteniéndose un residuo aceitoso de color café obscuro que solidifica al enfriarse (2 kg).

EXTRACCION DE LA CERA.

La cera se mezcló con 5 litros de una solución alcohólica de hidróxido de potasio al 40% y 3 litros de agua, - la mezcla se hirvió a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción una vez fría, se extrajo con éter empleando un aparato de extracción - continua⁷. La fracción neutra (A) se lavó con agua hasta neutralidad. Por evaporación del disolvente se obtuvo un residuo aceitoso de color - café obscuro (350 gr).

Los espectros de I. R. fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 21. Los espectros de K.M.N. se hicieron en un espectrofotómetro analítico Varian A-60, los desplazamientos químicos están dados en ppm referidos al tetrametil silano como referencia interna. Los espectros de masas fueron determinados en un - espectrómetro de masas Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6B. Los microanálisis - fueron hechos por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania.

La fracción acuosa (B) después de separarla por filtración las sales insolubles de potasio, se aciduló a p^H 4.01- do con HCl al 10% y se extrae con éter empleando el mismo aparato de extracción continua. Al evaporar el disolvente se obtuvo un residuo — aceitoso de color café oscuro (1.050 kg).

DESTILACION DE LA FRACCION ACIDA.

La fracción ácida (C) se subdividió en varias porciones de 200 g cada una, las que se disolvieron en éter agregándoles posteriormente una solución éterea de diasometano obtenida a partir de 8 g de nitrato metil urea y se dejaron reposar durante 2 horas.

Las soluciones etéreas, se lavaron con solución acuosa al 10% de NaOH y después con agua hasta neutralidad. Los neutros (D) obtenidos de la evaporación de cada una de las fracciones etéreas dieron 1850 g de una mezcla de ésteres metílicos. Los ésteres metílicos (D) se disolvieron en metanol y se extrajeron con hexano, obteniéndose dos fracciones:

Fracción (E); Ésteres metílicos solubles en metanol (350g).

Fracción (F).— Ésteres metílicos solubles en hexano (700 g).

De los ésteres metílicos solubles en hexano (F) se obtuvieron 20 g de una mezcla de cereplastolato de metilo y albolato de metilo (G). De 2 g de dicha mezcla (G) se logró obtener por una cuidadosa cromatografía en sílice una pequeña muestra de albolato de metilo (40 mg).

ALBOLAT DE METILO. (V).

A una mezcla (G) de ésteres metílicos (1g) en acetona (40 ml) se les agregó ácido p-toluen sulfónico (150 mg) y la

mezcla se hirvió a reflujo durante dos horas. Se evaporó el disolvente a la mitad del volumen, vertiéndose sobre una solución acuosa (20ml) de NaHCO_3 al 10%, la cual se extrajo con éter. La solución etérea se lavó con HCl al 10% y luego con agua hasta neutralidad. Se secó y evaporó a sequedad. El residuo aceitoso de color ámbar se percoló en alúmina obteniéndose tres fracciones:

Fracción Hexánica	Aceite de color blanco amarillento.
Fracción Fenólica	Aceite de color ámbar.
Fracción Etérea	Aceite de color ámbar.

La fracción hexánica dio 800 mg del alcohol de metilo. ($n_D^{20} = 1.45$; ($C_{11.63} \text{H}_{21.7}$); 1720 cm^{-1} (estera, β no saturado); 1650 cm^{-1} (dobles ligaduras aisladas) y 837 cm^{-1} (dobles ligaduras trisubstituidas).

Análisis calculado para $\text{C}_{11.63}\text{H}_{21.7}\text{O}_2$ C, 81.20; H, 10.48; O, 8.32

Encontrado C, 81.30; H, 10.60; O, 8.25

ACIDO ALIOLICO (VI).

A una solución de alcoholato de metilo (V) (0.955 g) en etilén glicol (20 ml) se le agregó NaOH (1.5 mg) y la mezcla se hirvió a reflujo durante 30 horas. Se evaporó el disolvente a la mitad del volumen, vertiéndose posteriormente sobre agua la cual se extrajo tres veces con éter.

La fracción acuosa se aciduló a p^{H} ácido con una solución de HCl al 10% y se extrajo con éter, el cual se secó y evaporó a sequedad. El residuo aceitoso de color ámbar se cromatografió sobre Al_2O_3 de sílice.

Las fracciones cristalinas fundidas con -



hexano 75%-benceno 25%, se reunieron dando 200 mg del ácido albólico.-
 $[\alpha]_D^{25} +139.5$ (C, 0.42 CHCl_3); 3300-2500 cm^{-1} (Ácido) 1690 cm^{-1} (Ácido α, β no saturado); 1640 cm^{-1} (dobles ligaduras aisladas) y 835 cm^{-1} (dobles ligaduras trisustituidas); $n_D^{20} +37.0$.

ALCOHOLATO DE METILO (VIII)

A la mezcla de ceroplaustolato de metilo y alcoholato de metilo (I_g) en benceno, se les agregó ácido p-toluen sulfónico (150 mg) y la mezcla se hirvió a reflujo durante dos horas. Se evaporó el disolvente a la mitad del volumen vertiéndose posteriormente sobre una solución acuosa de NaHCO_3 al 10% y luego con agua hasta neutralidad. La capa etérea se secó y evaporó a sequedad obteniéndose un residuo aceitoso de color ámbar que al intentar purificar se descompone, por lo que no fué posible obtener una muestra pura.

DIHIDRO ALCOHOLATO DE METILO (IX)

Una solución de alcoholato de metilo (V) — (0.869 g) en alcohol etílico (20 ml) se hidrogenó con PtO_2 (60 mg) hasta que terminó la absorción del hidrógeno previamente calculada para una mol. Se filtró la solución y se evaporó a sequedad. El residuo aceitoso de color ámbar se cromatógrafió en alúmina (50 g). Las fracciones cristalinas efúidas con hexano se reunieron dando 500 mg del dihidro alcoholato de metilo. $[\alpha]_D^{25} +9.71$ (C, 1.7 CHCl_3); 1730 cm^{-1} (éster saturado); 835 cm^{-1} (dobles ligaduras trisustituidas); $n_D^{20} +38.6$.

TETRAHIDRO ALCOHOLATO DE METILO (X).

Una solución de dihidro alcoholato de metilo (400 mg) en alcohol etílico (20 ml) se hidrogenó con PtO_2 (60 mg) hasta que cesó la absorción de una mol de hidrógeno. Se filtró la solución

y se evaporó a sequedad. El residuo aceitoso de color ámbar se cromatografió en sílice (30 g). Las fracciones crist. línas eluidas con hexano se reunieron dando 200 mg del tetrahidro albolato de metilo. $[\alpha]_D^{25} +32.53$; (C. 0.56 CHCl_3); ν 1740 cm^{-1} (éster saturado); $n_D^{20} = 1.388$.

HEXANIDRO ALBOLATO DE METILO. (21)

Una solución de tetrahidro albolato de metilo (150 mg) en alcohol etílico (20 ml) se hidrogenó con H_2 (60 mg) hasta que terminó la absorción del hidrógeno previamente calculada para una mol. La solución se filtró y se evaporó a sequedad. El residuo aceitoso de color ámbar se cromatografió en sílice (20 g). Las fracciones crist. línas eluidas con hexano se reunieron dando 60 mg del hexanidro albolato de metilo. $[\alpha]_D^{25} +15.67$; (C. 0.33 CHCl_3); ν 1740 cm^{-1} (éster saturado); $n_D^{20} = 1.390$.

PREPARACIÓN DE ÉTERES ACÉTICOS.

Acido nítrico se éter previamente lavado con agua se enfrió en baño de hielo, colocándose posteriormente en un embudo de separación junto con 100 ml de una solución acuosa de NaOH al 40% v/v ; después se agregaron 5 g de nitrosos acetiluros, poco a poco durante una hora, la fracción acuosa se separó de la éter acética. Esta última — con lentitud — se volvió solución éterea de color verde amarillento que — contiene en solución el diacetiluro usado hasta para ser usada.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

- 1.- Se estudió la fracción ácida de la cera de los insectos Ceroplastes albolineatus.
- 2.- Se aisló e identificó el ácido ceroplastérico.
- 3.- Se aisló y determinó la estructura de un nuevo ácido sesquiterpénico; ACIDO ALBOLICO.

VI BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- Tirso Ríos and F. Colunga. Chen. Ind., 1164 (1965).
- 2.- J. Calderón y Tirso Ríos Boletín del Instituto de Química 19 20 (1968).
- 3.- Yoichi Iitaka, Ichiro Watanabe, Ian T. Harrison, Shuyen Harrison. J. Amer. Chem. Soc., 90,1097 (1968).
- 4.- Tirso Ríos and L. Quijano Tetrahedron Letters 1317 (1969).
- 5.- A. R. Fieser The Chemistry Of The Terpenes 15-27 (1960).
- 6.- Tirso Ríos and S. Jérez C. Chen. Comun. 214 (1969).
- 7.- A. Sandoval. Boletín del Instituto de Química 15 25 (1963).



Avenida Casanblancas 1218,
México 13, D. F. Tel. 75-28-41