

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

9.

Revisión de la Estructura de la Turbicornina y
Estructura de un Nuevo Glicosido
de Turbina Corymbosa

253

T E S I S
Q U E P A R A O B T E N E R
E L T I T U L O D E :
Q U I M I C O
P R E S E N T A
G U I L L E R M O L A R I O S D E A N D A



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 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.

CASA TRS11
AÑO 1976
SECTOR MT
255



JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: DR. HELIO FLORES RAMIREZ
VOCAL: DR. FEDERICO GARCIA JIMENEZ
SECRETARIO: DRA. YOLANDA CABALLERO ARROYO
1er. SUPLENTE: MTRA. SOCORRO SALAS TAVARES
2o. SUPLENTE: DR. EUGENE BRATOEFF

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE QUIMICA (UNAM)

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: GUILLERMO LARIOS DE ANDA

NOMBRE DEL ASESOR DEL TEMA: DR. FEDERICO GARCIA JIMENEZ

A MIS PADRES.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION.	1
GENERALIDADES.	4
- BIOSINTESIS DE GIBERELINAS	8
- MECANISMO DE ACCION	11
DISCUSION	13
PARTE EXPERIMENTAL	25
CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41

En 1920¹ investigaciones realizadas en el Ja
pón dieron a conocer una enfermedad que se presentaba
en el arroz, caracterizándose, por un rápido y exager
ado crecimiento, dicha enfermedad era causada por un --
hongo llamado *Fusarium moniliforme* (*Giberella fujikuroi*).

Fué hasta 1938² y 1939³ que de este hongo se-
aisló una sustancia cristalina con actividad biológica,
manifestándose como regulador del crecimiento de plan--
tas por su aislamiento a partir del hongo *Giberella fu-*
jikuroi se le llamó giberelina, y a ésta específicamen-
te giberelina A.

A partir de entonces y por la utilidad que poo
día representar en la agricultura, se abrió un nuevo --
campo en la investigación, por encontrar nuevas gibere-
linas o sustancias similares, diversas fuentes de éstas,
así como, su mecanismo de acción y biosíntesis.

Por su estructura y dados los estudios reali-
zados en biosíntesis, estas sustancias se han clasificado

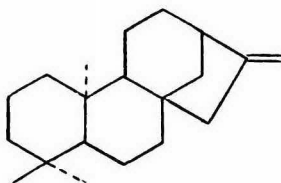
como diterpenos^{1,4}.

La respuesta de las plantas a la acción de las giberelinas sugirió la idea de buscarlas en las -- mismas plantas en sus diferentes órganos, así se encontraron en hojas y raíces meristemáticas y semillas en desarrollo.

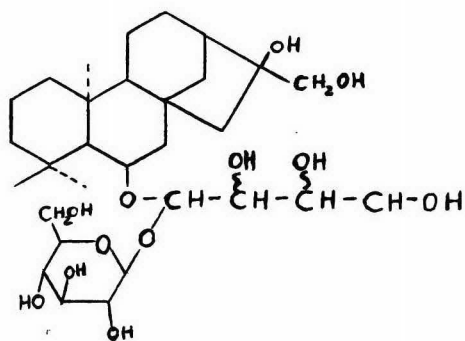
En los estudios realizados sobre el mecanismo de biosíntesis, se han aislado algunos intermedia--rios que resultan ser compuestos derivados del kaureno¹ (compuesto tetracíclico de naturaleza diterpénica).

El objetivo de este trabajo de tesis consistió en revisar la estructura de un glicósido llamado -- turbicorina^{II}, reportado en 1964^{5,6} y la estructura de un nuevo glicósido^{III}. Ambos aislados de semillas -- de ololiuqui (Turbina corymbosa), cuyas partes no -- glicosídicas se presentan como derivados del kaureno y por lo tanto, posibles precursores de giberelinas.

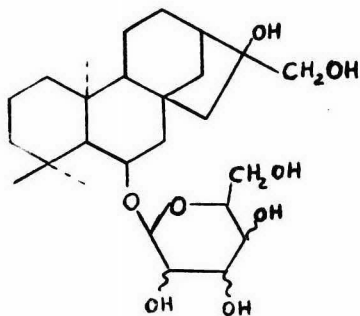
I



II



III



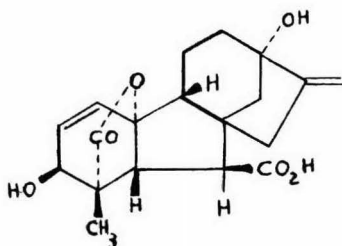
G E N E R A L I D A D E S

Las giberelinas son sustancias orgánicas con carácter ácido y de naturaleza diterpénica. Los primeros estudios se reportaron en 1938 en que Yabuta y Sumiki y en 1939 Yabuta y Hayashi aislaron por primera vez un metabolito secundario del hongo *Giberella fujikuroi*. Este compuesto resultó tener actividad biológica, demostrando marcada propiedad como promotor del crecimiento en plantas. Dicho compuesto fué llamado giberelina A. Yabuta et al⁷ y Yatazawa y Sumiki⁸ describieron la caracterización y degradación de la giberelina A, proponiendo la fórmula $C_{22}H_{36}O_7$.

Curtis y Cross¹⁰ en 1954 tratando de aislar el mismo compuesto anterior, también de *G. fujikuroi*, encontraron un nuevo metabolito, al que llamaron ácido-giberélico¹¹, el cual también era un compuesto biológicamente activo que presentaba propiedades similares a las descritas para la giberelina A, esto es, promovía acentuadamente el alargamiento en los retoños de trigo

y chícharo, a esta sustancia cristalina Cross, le asigna la fórmula $C_{19} H_{22} O_6$. Con la siguiente estructura (Fig. 1)

(Fig. 1)



Hasta 1958 solo se habían aislado cuatro giberelinas, todas ellas a partir de *G. fujikuroi*, estas eran: Acido giberélico y las giberelinas A₁, A₂ y A₃ .

La multitud de respuestas que daban las plantas a su crecimiento inducido por estas giberelinas y ácido giberélico, además de otros argumentos más específicos, sugirieron la idea que éstas sustancias o --- bien otros compuestos biológicamente semejantes deberían encontrarse también en las plantas superiores, --

funcionando como hormonas reguladoras del crecimiento. Esta idea se vió reforzada por el aislamiento que hicieron de algunas giberelinas West y Phinney¹² a partir de semillas de *Phaseolus vulgaris* y Mac Millan y Suter¹³ a partir de semillas de *Phaseolus multiflorus*.

Entre otras cosas, se observó que se podía inducir un crecimiento en las plantas con los extractos de algunas semillas, partes vegetativas y cultivos de tejidos de plantas, obteniéndose resultados indistinguibles con el tratamiento de giberelinas.

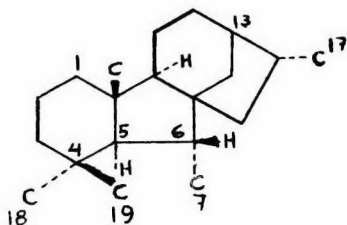
Subsecuentemente se ha visto que las giberelinas afectan muchas fases del crecimiento y desarrollo de las plantas, encontrándose en la mayoría de ellas, sino es que en todas.

Estas giberelinas o sustancias similares se han detectado en cerca de 100 especies de dicotiledoneas, 30 especies de monocotiledoneas y en varias coníferas. Por ahora ya no queda duda que las giberelinas son hormonas endógenas de plantas superiores.

7.

En general las giberelinas se han dividido - en dos grupos, las giberelinas C₂₀ y las giberelinas - C₁₉, esto es, de acuerdo al número de átomos de carbono. Su numeración se hace en sentido habitual de --- otros diterpenos. (Fig. 2).

(Fig. 2)

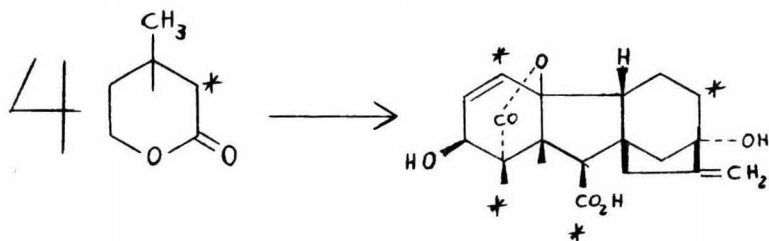


Giberelano.

BIOSINTESIS DE GIBERELINAS

8.

En 1959 Birch y sus colaboradores demostraron que el ácido giberélico era un producto de la condensación de cuatro moléculas de la lactona mevalónica. Después de varios estudios concluyeron que el ácido giberélico, así como, los intermediarios eran compuestos de naturaleza diterpénica, sin poder especificar la secuencia de reacciones, (Fig. 3).



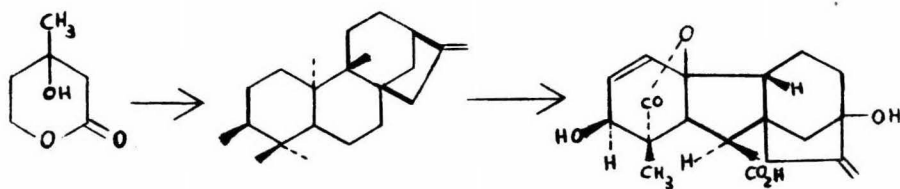
(Fig. 3)

Cross en 1954 encontró que el (-)-kaureno --

9.

era un precursor inevitable en la obtención del ácido - giberélico. Para llegar a estas conclusiones se hizo un estudio de los compuestos producidos por *G. fujikuroi*, aislando y determinando la estructura de algunos - metabolitos nuevos, así se encontró el (-)-kaureno, además de algunos derivados de éste, llamados kaurenoides, los cuales son producto de oxidación del mismo.

Lo anterior se demostró posteriormente adicio nando lactona mevalónica marcada a un cultivo de *Gibere* lla *fujikuroi* y aislando los productos a diferentes --- tiempos de fermentación. (Fig. 4).



(Fig. 4)

Se ha observado que los sitios de biosíntesis de giberelinas en plantas superiores son: hojas -- apicales, raíces nacientes y semillas en desarrollo. Jones y Phillips (1966) mostraron que los órganos más jóvenes de las plantas eran los sitios con mayor actividad en la síntesis de giberelinas. La incubación de raíces nacientes con lactona mevalónica marcada produjo un kauren-19-ol también marcado, el cual es un intermediario conocido en la biosíntesis de giberelinas.

El incremento en la cantidad de giberelinas sintetizadas por semillas de chícharos y el decremento causado por un inhibidor demostraron claramente que las semillas eran órganos biosintetizantes de estas sustancias. Bradbeer encontró que la concentración de giberelinas en el eje embrionario es varios cientos mayor que en los cotiledones¹⁵.

Por otra parte se sabe que la biosíntesis de giberelinas está controlada por la rapidéz de biosíntesis de kaurenol¹⁶.

MECANISMO DE ACCION

Los estudios realizados sobre el mecanismo de acción de las giberelinas han atacado el problema a - - tres niveles: a nivel de la planta en sí, a nivel celular y a nivel molecular.

A nivel de la propia planta se ha visto que - pueden restaurar el crecimiento normal en cultivos enanos, fenómeno que se presenta por mutación, y en la inducción del florecimiento bienal de ciertas plantas.

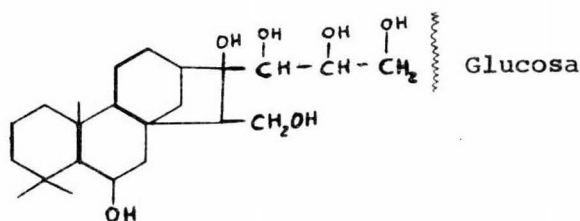
A nivel celular se ha observado que el alargamiento del internodo es debido a la extensión celular o bien a la división celular o a ambos, sin embargo, el - efecto inicial es sobre el alargamiento celular.

A nivel molecular el mecanismo resulta ser -- muy interesante ya que se han reportado cambios en va-- rios constituyentes celulares, notablemente en carbohidratos, así como, en compuestos y constituyentes de naturaleza proteica, entre ellos algunas enzimas como ribulosa-1,5-difosfato carboxilasa, amilasa, proteasas, - ribonucleasas, β gluconasas, etc.

Por otra parte también se ha encontrado que el RNA sintetizado por plantas tratadas con giberelinas tiene un peso molecular promedio más alto que el de los controles, de manera que parece probado que --- existe un efecto sobre la expresión genética a nivel transcripcional.

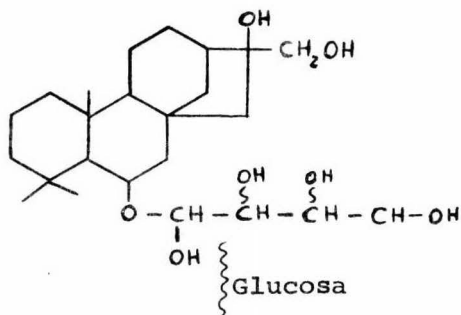
La turbicorina es un glucósido que se encuentra en las semillas de la planta de ololiuqui (*Turbina corymbosa*), dicha planta fué usada por los aztecas y otomíes como alucinógeno. Este glicósido fué aislado y descrito por Herrán y Pérezamador⁵ y por Quintero¹⁷, posteriormente F. García Jiménez describe su estructura, sin embargo, nuevos datos espectroscópicos obligaron a interpretar los datos experimentales de diferente manera y por lo tanto asignar una estructura diferente.

Primeramente se le había asignado a la turbicorina la fórmula $C_{27} H_{46} O_{11}$ y a su aglucona $C_{21} H_{36} O_6$, después se propuso la fórmula $C_{29} H_{50} O_{11}$ para el glucósido y $C_{23} H_{40} O_6$ para la aglucona. Con la siguiente estructura (Fig. 5).



(Fig. 5).

Por el presente estudio y dados los productos de degradación es posible asignar la fórmula $C_{30}H_{52}O_{12}$ para la turbicorina y $C_{24}H_{42}O_7$ para la turbicoritina. Por otra parte, el espectro* de RMN de ^{13}C mostró la presencia de dos carbonos anoméricos, en las posiciones 106.3 y 105.4 ppm, por lo cual también contradecía la estructura anterior, en la cual sólo era posible un carbono anomérico. A continuación se muestran las estructuras para turbicorina y turbicoritina. (Fig. 6).



(Fig. 6)

El glucósido de hidrolizó enzimáticamente, -
obteniéndose la turbicoritina^{IV**} y además glucosa, ca--
* Espectro No. 1. #.15
**Ver esquema de reacción al final de discusión.

racterizada por los autores antes mencionados. Ya -- que la hidrólisis ácida descompone fácilmente a la turbicoritina.

Por acetilación con anhídrido acético y piridina al baño de vapor dá el hexacetato^V de la turbicoritina. Si la acetilación se hace a temperatura ambiente se obtiene un pentacetato^{VI}. Como puede verse, el número de grupos hidroxilo sigue siendo seis, - coincidiendo con los de la estructura propuesta ante-- riormente, además puede pensarse en un hidroxilo-ter-- ciario teniendo vecino un grupo hidroxilo, el cual sea factible de acetilarse más fácilmente, migrando des--- pués este grupo acetilo al carbono terciario⁵.

La integración de los espectros de RMN protónica muestra seis grupos acetilo.

La hidrólisis de la turbicoritina hecha en medio ácido la descompone fácilmente, dando varios pro-- ductos, así lo revelan las cromatoplasmas desarrolladas, siendo difíciles de separar, sin embargo, después de acede

tilar los productos se obtuvo un diacetato de corim--bol¹⁸_{VII} y un derivado de la tetrosa^{VIII}.

Se preparó un derivado de la turbicoritina - que fué más estable a la degradación ácida, esto es, - un éter metílico¹⁹ . Dados los 6 grupos hidroxilo y - por la integración de los espectros de RMN, para los - dos compuestos que se obtuvieron se puede asegurar la - obtención de un éter pentametílico^{IX} y un hexametíli--co^X .

La obtención de un éter pentametílico y un - éter hexametílico puede explicarse por la difícil for- mación del éter en el hidroxilo terciario, que coinci- de con los rendimientos de cada producto.

La hidrólisis ácida en metanol, del éter me- tílico, descompuso también al compuesto aunque no tan- to como a la aglucona sin metilar, así lo mostró la -- cromatografía en placa delgada. De estos productos - se aislaron solamente dos, los que daban manchas más - intensas:

a) Un compuesto^{XI} cuyo espectro de RMN presenta solamente cinco metoxilos y donde ya no aparecen bandas que se puedan relacionar al núcleo de kaurano.

b) Un compuesto que presenta las mismas bandas que el éter pentametílico original para los grupos metoxilo aunque con diferente desplazamiento, y que -- conserva las bandas características del esqueleto de kaurano^{XII} .

Cuando la hidrólisis se hizo en etanol, se obtuvo un producto en el que desapareció una banda de metoxilo, lo cual se explica por la hidrólisis de la cadena de cuatro carbonos, pero que vuelve a unirse en trando una molécula de etanol para formar el cetal^{XIII}.

Cuando se hizo esto último para el éter hexametílico, el compuesto aislado dió un peso molecular de 540 determinado por espectrometría de masas.

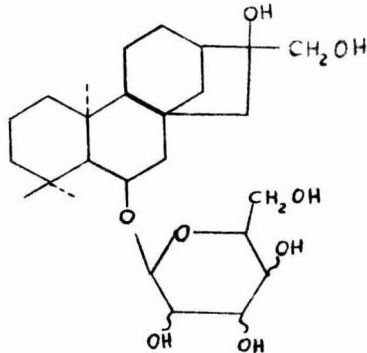
Esta reacción demuestra sin lugar a dudas la función hemiacetálica de la turbicoritina y constituye

18.

el primer glicósido descrito hasta ahora (hasta donde sabemos) que tenga un azúcar de cuatro átomos de carbono (eritrosa o treosa).

#. 19

Un nuevo glucósido se obtuvo de las semillas de *ololiuqui*, el cual presenta características similares a la turbicoritina, sin embargo, por el análisis elemental se pudo asignar la fórmula $C_{26} H_{44} O_8$, con la siguiente estructura. (Fig. 7)

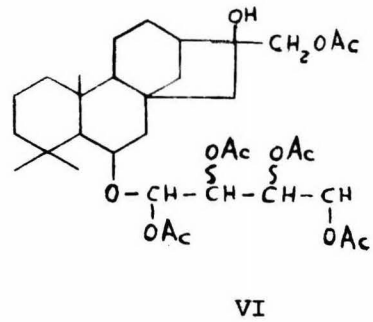
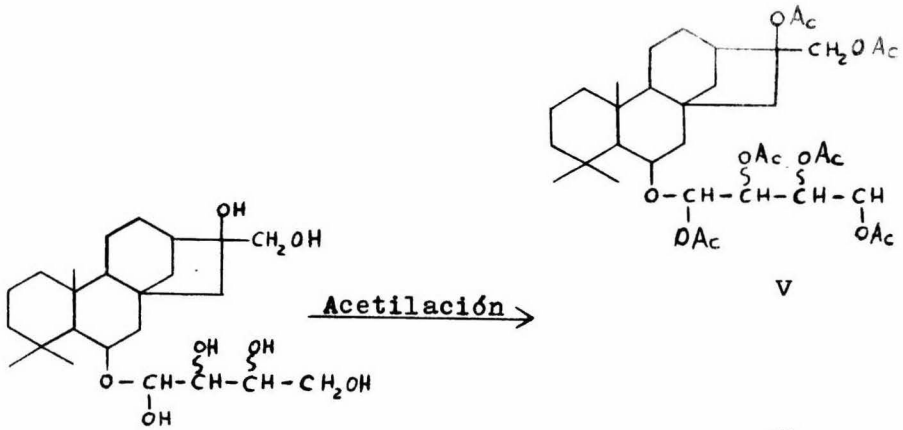
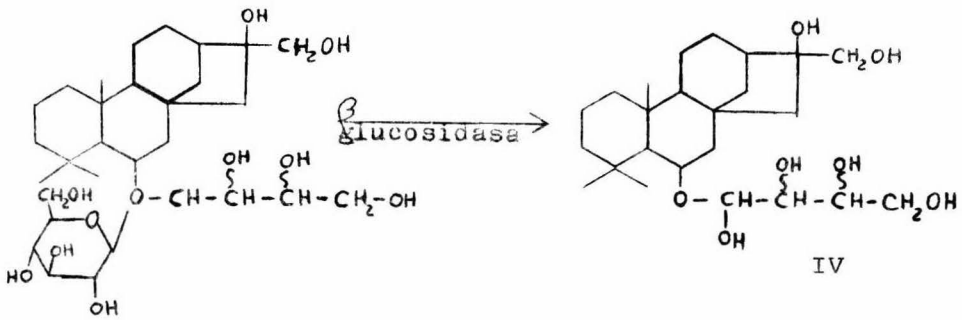


(Fig. 7)

Por acetilación con anhídrido acético y piridina al baño de vapor se obtuvo un hexacetato^{XIV} de dicho glicósido, mientras que a temperatura ambiente solo se forma el pentacetato^{XV}, lo cual se debe a la

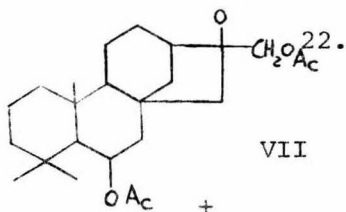
dificultad que tiene el oxhidrilo terciario para acetilarse. Descartando además, la posibilidad de que la hexosa se encuentre unida al hidroxilo unido al -- carbono 17. Las bandas características de los grupos acetato en los espectros de RMN integran para 18 protones.

Se preparó además el éter metílico de este glicósido de corymbol. Obteniéndose un éter hexametílico^{XVI} y un éter pentametílico^{XVII}, dados los 6 -- grupos hidroxilo existentes en el compuesto original y por las bandas características de grupos metoxilo - en el espectro de RMN, las cuales integran para 18 protones.

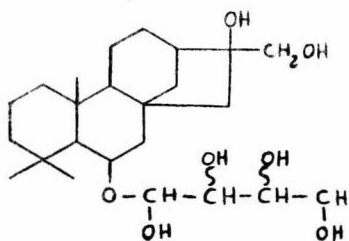
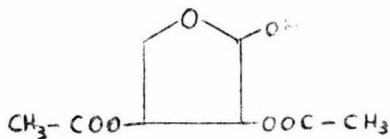


Mezcla de
hidrólisis

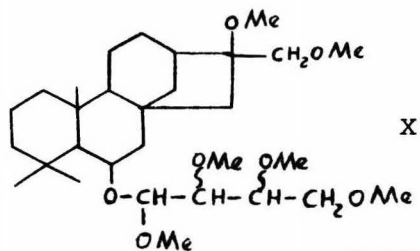
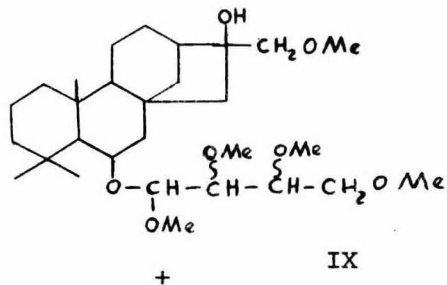
Acetilación →



HCl
↑
MeOH



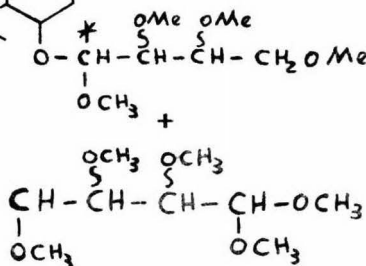
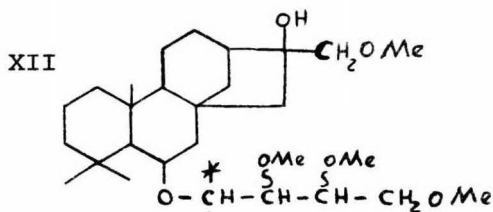
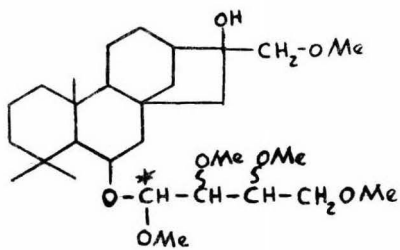
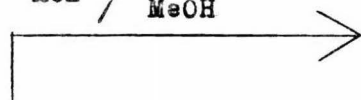
CH₃I
NaH



23.

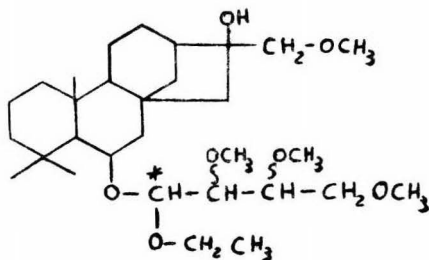
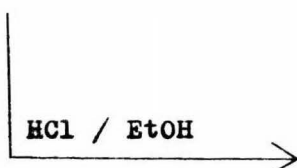
23.

HCl / MeOH



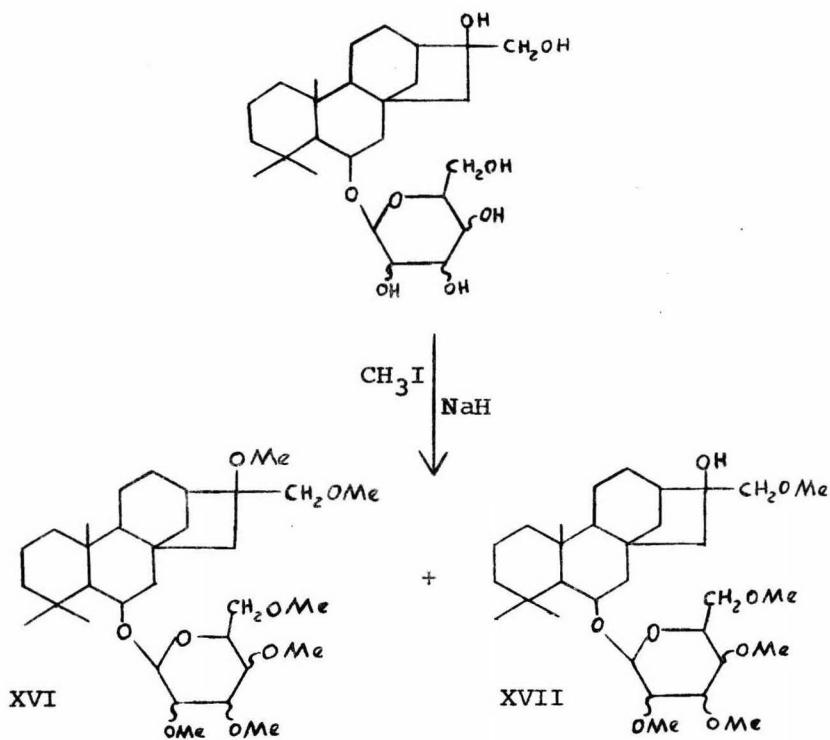
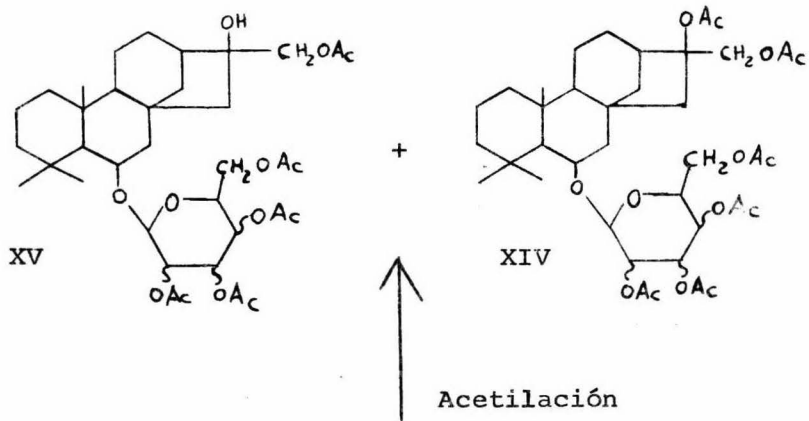
XI

HCl / EtOH



XIII

24.



PARTE EXPERIMENTAL

TURBICORINA.- La muestra obtenida de las semillas de *Turbina corymbosa*, se recristalizó de metanol-agua.

Para obtener la aglucona llamada turbicoritina se llevó a cabo una hidrólisis enzimática, dado que la hidrólisis ácida descompone fácilmente el producto.

Obtención de la enzima beta glucosidasa (Emulsina).- 100 g de almendras dulces se remojaron en agua helada, se pelaron y molieron.

De la harina desengrasada se tomaron 20 g, -- los cuales se lavaron agitando durante 10 min. con 200 ml de una solución saturada de sulfato de amonio. Se filtró en embudo buchner y después se extrajo la enzima, agitando el residuo con una solución de sulfato de amonio al 25 % durante 10 min, es conveniente hacer esta -- última operación 2 veces. A los filtrados obtenidos -- y por separado se les agregó sulfato de amonio sólido, -- poco a poco, hasta precipitación de la emulsina y hasta que no se disuelva más sulfato de amonio, no puede fijar se la cantidad gastada de sulfato de amonio dado que --

la cantidad de emulsina no es siempre la misma en las semillas. Un precipitado de tono café muy claro o beige sirve de guía para la obtención de la emulsina.

La emulsina obtenida se filtró y el precipitado se disolvió en 50 ml de solución buffer de acetato de sodio-ácido acético a p^H 4.9.

La presencia de beta glucosidasa se comprobó con un poco de solución de p-nitro fenil D-glucósido, el color amarillo es prueba positiva.

Hidrólisis enzimática de turbicoritina.- Se disolvieron 2 g del glucósido en 50 ml de metanol y se concentraron hasta 30 ml, esta solución se llevó a un volumen de 750 ml con agua destilada, a dicha solución se le agregó la emulsina obtenida de 20 g de harina de almendras, disueltas en la solución buffer, poniéndose en un baño a 37 °C durante 24 h.

Al cabo de las 24 h la solución se llevó a sequedad por liofilización, para evitar que la aglucona-

27.

se descompusiera, ya que el largo tiempo sometida al calor provoca un poco su descomposición.

Una vez seco el residuo se extrajo la turbicoritina con metanol. Purificándose por cromatografía en placa delgada desarrollada en butanol-agua-ácido acético 5:4:1. Resultando ser menos polar que la turbicorina.

La muestra analítica presenta los siguientes resultados:

Análisis calculado para $C_{24} H_{42} O_7$	C	65.13
	H	9.57
	O	25.30

Análisis encontrado	C	65.08	
	H	9.38	P.M. 442 g/mol
	O	25.21	

P.F. 185-187 °C (transición) 270-273 °C

IR banda ancha en 3400 cm^{-1} -OH
bandas en 2929 y 2860 cm^{-1} -CH₃, -CH₂-

bandas en 1050 y 1100 cm^{-1} -OH

Banda en 1150 cm^{-1} C-O-C

RMN* 1 banda en 3.25 ppm para -OH la cual integra para 12 protones.

Los protones base de los -OH aparecen como sigue:

C₁ doblete centrado en 3.76 ppm

C₂ triplete centrado en 3.6 ppm

C₃ señal múltiple centrada en 3.39 ppm

C_{4,5} Señal sencilla centrada en 2.89 ppm

A partir de 2.5 ppm aparecen bandas características del esqueleto de kaurano.

Hidrólisis de la turbicoritina en medio ácido.- 160 mg de turbicoritina se hidrolizaron con 25 ml de una solución de ácido clorhídrico al 10 %, en una mezcla de metanol y agua al 50 %, se pusieron a reflujo durante 3 h, se neutralizó con una solución de hidróxido de amonio 1:1 y posteriormente se evaporó todo el metanol, quedando en el agua un residuo, el cual se extrajo con cloroformo, en el matraz quedó una parte -

#.29

* Espectro No. 2

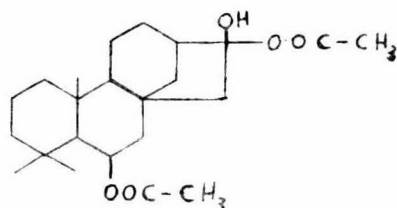
insoluble pegada a las paredes, después de vaciar el agua se disolvió con etanol y se añadió a la solución-clorofórmica. La cromatografía en capa fina desarrollada en acetato de etilo-hexano 6:4 para los productos de hidrólisis reveló de 7 a 9 manchas, por lo que antes de extraer los productos, se prefirió acetilar totalmente.

Acetilación de los productos de hidrólisis anteriores.- La mezcla resultante de los productos de hidrólisis ácida de la turbicoritina se disolvieron en 1.5 ml de piridina anhidra y se le agregó 1.5 ml de anhídrido acético, después se calentaron durante 3 h al baño de vapor.

De los productos de acetilación fué eliminada la piridina con etanol y por medio del rotavapor. El residuo se disolvió en acetato de etilo quedando un pequeño precipitado que al agregar metanol aumentó. Este precipitado se identificó como diacetato de corymbol¹⁸.

P.M. 406 (espectrometría de masas).

RMN Presenta dos bandas en 2.1 ppm integrando para-
6 protones¹⁸.



Obtención de éter metílico de la turbicoritin

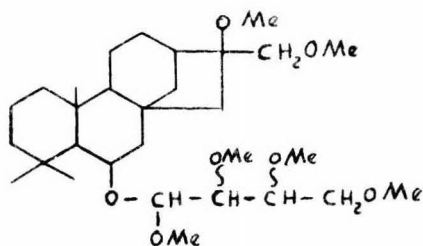
na.- 100 mg de hidruro de sodio se lavaron varias ve-
ces con hexano para eliminar el nujol, se agregaron 15
ml de N,N'-dimetil formamida anhidra y 50 mg de turbi-
coritina, después de agitar durante 20 minutos se aña-
dió 1 ml de yoduro de metilo y se dejó en agitación --
por 30 min más. La mezcla fué mantenida en reposo y
en la obscuridad por 48 h. Al cabo de este tiempo se
obtuvo una pasta, a la cual se le agregaron, cuidadosa
mente, 10 ml de metanol, por la efervescencia y calen-

tamiento que se producen. La solución se concentró a sequedad y el residuo se extrajo con una mezcla de cloroformo y agua 50:50, lavándose la fase orgánica -- dos veces más con agua.

Por cromatografía en placa delgada desarrollada en acetato de etilo-hexano 6:4, después de revelar con sulfato cérico ácido, se observaron dos productos obtenidos, con Rf cercanos. Estos productos fueron separados por cromatografía en placa fina, desarrollada dos veces, una primera vez con hexano-acetato de etilo 6:4 y la segunda vez hexano acetato de etilo 4:6.

Los análisis presentan las siguientes características:

P.M. 526 (Espectrometría de masas) $C_{30} H_{54} O_7$



El peso molecular para el éter metílico de la estructura anterior sería 496, para la fórmula $C_{29} H_{52} O_6$

RMN* Aparece el mismo esqueleto del kaurano mas 6 bandas entre 3.15 y 3.7 ppm, integrando para 18 protones, lo cual indica la presencia de 6 metoxilos.

IR Banda en 2950 cm^{-1} para $-CH_3$, $-CH_2-$
 banda en 2840 cm^{-1} para CH_3O-
 banda en 1110 cm^{-1} para $C-O-C$

El otro producto ligeramente mas polar, muestra en su espectro de RMN 5 bandas entre 3.15 y 3.7 -- ppm, integrando además para 15 protones, lo cual indica la presencia de 5 metoxilos.

Hidrólisis en medio ácido de los productos - de metilación.- 280 mg del producto metilado se hidrolizaron en 25 ml de una solución de ácido clorhídrico al 10 % en una mezcla de metanol y agua al 50 %. Después de 5 horas con agitación sin calentamiento las -- cromatoplasmas desarrolladas en hexano-acetato de etilo 4:6 no revelaron ningún cambio. Posteriormente se pu

sieron a reflujo y después de 1 hora empezaron a aparecer varias manchas.

Se trataron de separar los productos por -- cromatoplaca para lo cual se desarrollaron 2 veces, -. una primera vez en acetato de etilo-hexano 2:8 y una-- segunda vez en acetato de etilo-hexano 6:4. Se ex-- trajeron dos productos principales.

A) El espectro de RMN*del compuesto menos -- polar presenta las mismas bandas para los grupos metoxilos pero con diferentes desplazamientos.

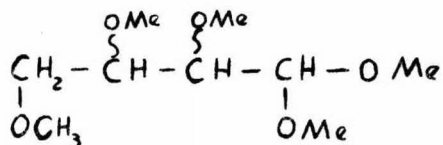
Cuando la hidrólisis se llevó a cabo con 25 ml de una solución al 10 % de HCl en una mezcla de etanol y agua al 50 %, el producto aislado con una polaridad similar que el compuesto original presenta un espectro de RMN** en el cual desaparece un metoxilo en la posición 3.28 ppm. Cuando la hidrólisis ácida en estas mismas condiciones de etanol se hizo para el éter-hexametílico de la turbicoritina, el producto aislado dió por espectrometría de masas un peso molecular de -

* Espectro No. 4

** Espectro No. 5

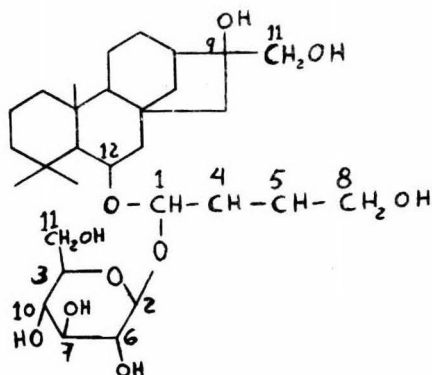
540. Con fórmula $C_{31} H_{56} O_7$.

B) El otro producto obtenido de la hidrólisis de los productos metilados con una polaridad mayor, fué destilado a una presión reducida de 20 mm Hg y temperatura de 100-120 °C. La muestra obtenida indicó - en su espectro de RMN*5 señales en la posición de los metoxilos, esto es, entre 3.4 y 3.7 ppm. Además se - presentan señales para los protones de la base, o sea los protones de la cadena de cuatro carbonos que son: un doblete en 4.85 ppm relacionado al carbono cetálico, y un multiplete centrado en 3.2 ppm para los demás protones.



* Espectro No. 6

El espectro de RMN* de C^{13} mostró los siguientes resultados:



C	posición	ppm
1	106.305	ppm
2	105.395	"
3	80.850	"
4	79.072	"
5	78.705	"
6	78.445	"
7	75.421	"
8	73.113	"
9	71.845	"
10	71.715	"
11	62.873	"
12	57.151	"

NOTA: La numeración hecha al compuesto, en este caso es sólo para relacionarlos con sus desplazamientos, puestos-abajo.

37.

*Espectro No. 1

37.

El glicósido C o glicósido de corymbol, se purificó por cromatografía en placa fina de gel de sílice, usando como eluyente la misma mezcla de butanol-agua-ácido acético 5:4:1. Después de recristalizar de metanol- agua se obtuvo la muestra analítica, la cual presentó los siguientes resultados:

Análisis calculados para $C_{26}H_{44}O_8$	C	64.44
	H	9.15
	O	26.41
Análisis encontrado	C	64.49
	H	9.43
	O	26.09

Los espectros de IR presentan las mismas bandas características que para la turbicoritina

banda ancha en 3400 cm^{-1} -OH

Bandas en 2920 y 2860 cm^{-1} -CH₃, -CH₂-

Bandas en 1050 y 1100 cm^{-1} -OH

Bandas en 1150 cm^{-1} C-O-C

38.

El espectro de RMN* dió una integración para los protones de los grupos hidroxilo mayor que para la turbicoritina.

Acetilación del glicósido C.- 20 mg de glicósido de corymbol fué acetilado con 1 ml de piridina y 1 ml de anhídrido acético y puesto a reflujo durante 3 horas. Se obtuvieron dos productos, uno de ellos el hexacetato y el otro el pentacetato.

El hexacetato del glicósido de corymbol mostró en RMN* la presencia de 6 acetatos, por las bandas en 2.1 ppm, integrando para 18 protones.

Preparación del éter metílico del glicósido de corymbol.- 50 mg de glicósido de corymbol fueron -- metilados usando la técnica descrita para la turbicoritina, obteniéndose igualmente dos productos. Un éter hexametílico y un éter pentametílico. ***

Los análisis espectroscópicos de IR y RMN presentaron bandas similares, a los espectros obtenidos -

- * Espectro No. 7
- * Espectro No. 8
- *** Espectro No. 9

39.



39.

para los productos de metilación de la turbicoritina.

40.

1.- Se corrige la estructura del glucósido-turbicorina basándose en la información procedente de los espectros de RMN de C^{13} .

2.- En el caso de la turbicoritina se obtuvo un éter hexametílico para el cual se puede obtener un peso molecular por espectrometría de masas. El resultado anterior demuestra que la turbicorina es un glucósido que tiene glucosa y una tetrosa.

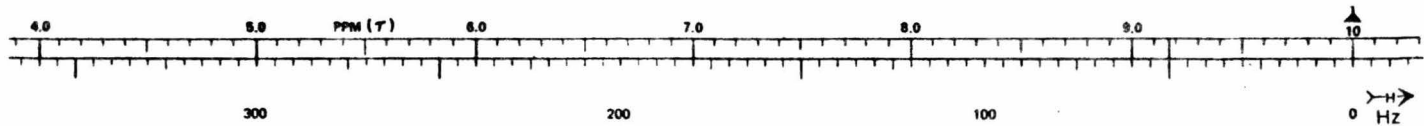
3.- La existencia de una función hemicetálica en la turbicoritina se demuestra mediante una reacción en que el grupo metilo del éter pentametílico se intercambia por un grupo etilo en un medio de etanol - ácido.

4.- Se aisló un nuevo glicósido de las semillas de *Turbina corymbosa*. De acuerdo a los datos espectroscópicos la aglicona de este producto es corymbol.

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

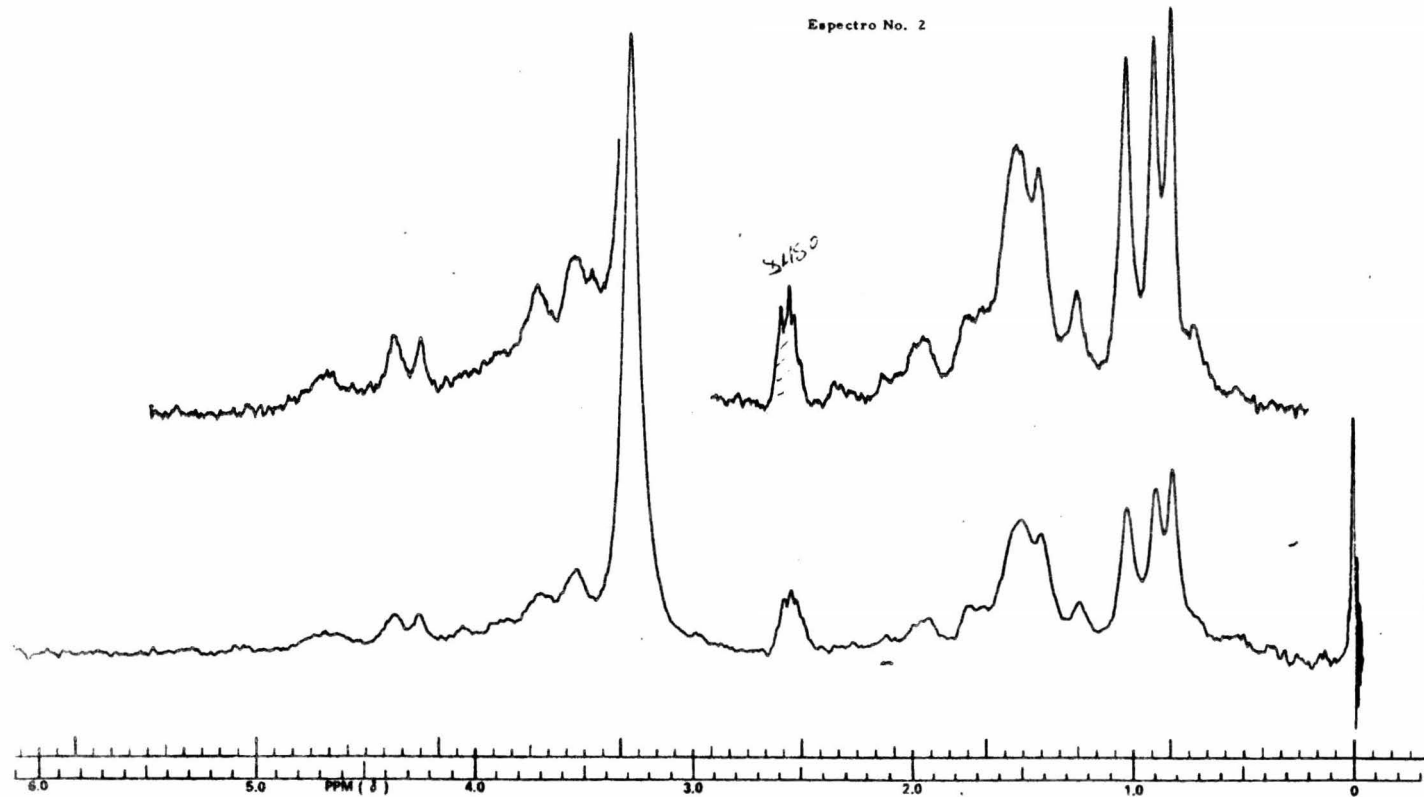
1. Giberellins. Advances in Chemistry Series. American Chemical Society. Vol. 28 (1961).
2. T. Yabuta and Sumiki. J. Agric. Chem. Soc. Japan. 14, 1526 (1938).
3. T. Yabuta and T. Hayasi. J. Agric. Chem. Soc. Japan. 15, 257-266 (1939).
4. T. W. Goodwin Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry. Academic Press (1971).
5. M. C. Pérezamador y J. Herrán. Tetrahedron Letters 7, 30 (1960).
6. M. C. Pérezamador, F. García Jiménez, J. Herrán y S. E. Flores. Tetrahedron. 20, 2999-3009 (1964).
7. T. Yabuta et al. J. Agric. Chem. Soc. Japan. 17,- 721 (1941).
8. Yatazawa and Sumiki. J. Agric. Chem. Soc. Japan.- 25, 503 (1952).
9. Curtis and Cross. Chem. and Ind. 1066 (1954).
10. Cross. J. Chem. Soc. 4670-8 (1954).
11. Cross. et al. Proc. Chem. Soc. 221 (1958).

12. Ch. A. West and B. O. Phinney. *J. Am. Chem. Soc.* -
81, 2424 (1959).
13. J. MacMillan and R. J. Suter. *Naturwiss.*, 45, 46 -
(1958).
14. B. E. Cross et al. *Tetrahedron*. 24, 231-237 ----
(1968).
15. J. D. Ross and J. W. Bradbeer. *Planta*. 100, 288-
302 (1971).
16. P. R. Ecklund and T. C. Moore. *Plant Physiol.* 53,
5-10 (1974).
17. A. Quintero Tesis Profesional. U.N.A.M. (1963).
18. M. C. Pérezamador y F. García Jiménez. *Tetrahe--*
dron 22, 1937-1942 (1966).
19. *Carbohydrate Res.* 2, 167-169 (1966).

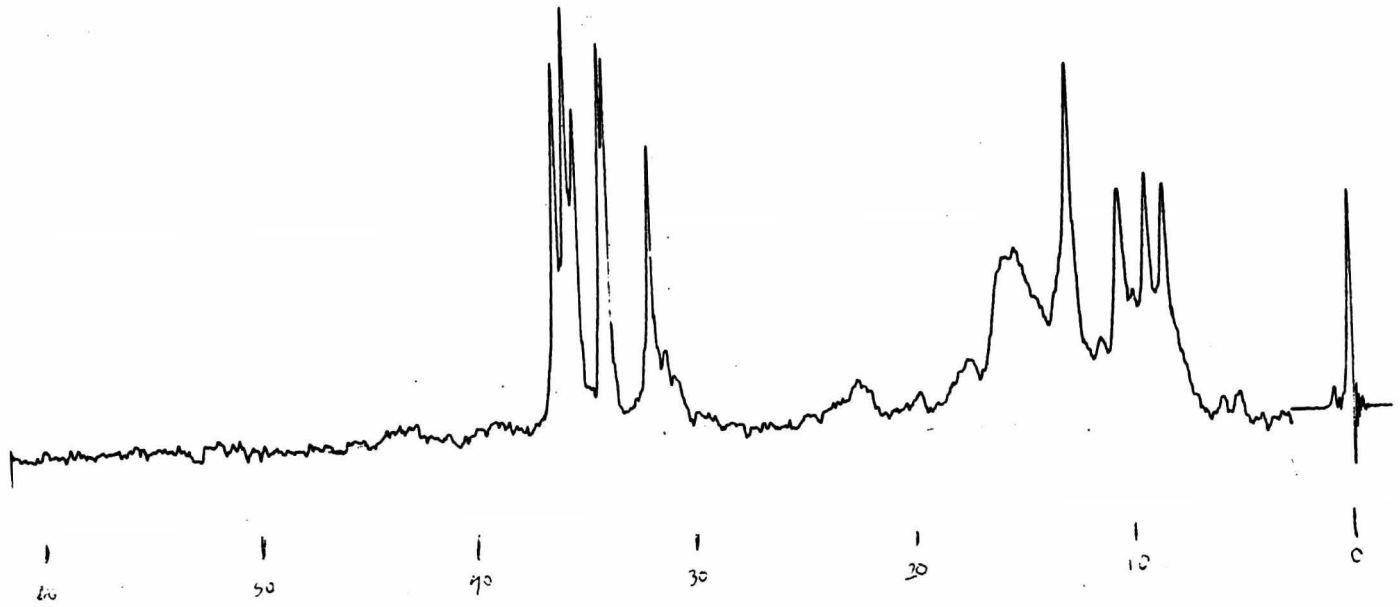


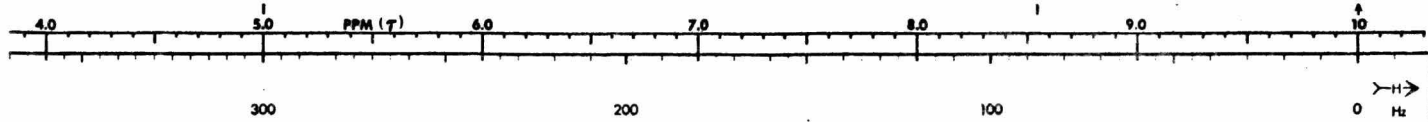
Espectro No. 2

4.150



Espectro No. 3





Espectro No. 4

