



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio Químico de la Esponja Marina

Ircinia fasciculata

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

Víctor Manuel Meza Ramírez

MEXICO, D. F.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis 1977
ABQ [REDACTED]
FECHA _____
PROC _____ 275
* _____



QUÍMICA



FACULTAD DE QUIMICA
DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES.

FORMA C

Universidad Nacional Autónoma de México (AUTORIZACION PARA ESCRIBIR DEFINITIVAMENTE EL TEMA REVISADO)

C. Director Gral. de Servicios Escolares
Universidad Nacional Autónoma de México,
Presente.

Me permito comunicar a usted, que el tema de TESIS

Titulado: "ESTUDIO QUIMICO DE LA ESPONJA MARINA IRCINIA PASCICULATA"

que presenta: EL SR. VICTOR MANUEL MEZA RAMIREZ

Pasante de la Carrera de: QUIMICO

Fué aceptado por el Jurado nombrado para dicho examen, el cual quedó integrado en la siguiente forma:

Presidente Prof.: TIRSO RIOS CASTILLO

V o c a l " : ALFREDO ORTEGA HERNANDEZ

Secretario " : CARLOS GUERRERO RUIZ

1er. Suplente " : JOSE CALDERON PARDO

2o. Suplente " : FEDERICO GOMEZ GARIBAY

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria D.F., a 9 de agosto de 1977

EL JEFE DEL DEPTO. DE PASANTES
Y EXAMENES PROFESIONALES.


QUIM. JULIO TERAN Z.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO,
CON UNA BECA DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y
TECNOLOGIA (CONACYT), BAJO LA DIRECCION DE LOS
DOCTORES TIRSO RIOS CASTILLO Y LEÓVIGILDO QUIJANO.

A mis padres,

Isidro Meza F. y Alicia Ramírez de Meza,
por su amor, sacrificio y comprensión.

A mis hermanos,

Mario, Carlos, Lilia y Araceli,
porque sigamos unidos, como hasta ahora.

A mi abuelita,

Guillermina Morales Ladrón de Guevara.

A mi tío, C.P. L. Sergio Ramírez M.

con mi eterno reconocimiento a su calidad humana.

A mis amigos,

por la sinceridad, cariño y camaradería
que inmerecidamente me han brindado.

A los doctores .

Tirso Ríos Castillo, Leovigildo Quijano,

José S. Calderón P. y Federico Gómez G.

con mi más profunda gratitud.

Al doctor G. Green M., del Centro de

Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM,

por sus atenciones y por su valiosa colaboración

en la recolección y clasificación taxonómica,

de la esponja estudiada.

Nunca lamentos el ayer,

la vida está en tí hoy

y tú haces tu mañana.

L. Ron. Hubbard

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- PARTE TEORICA
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

I. - INTRODUCCION

Las esponjas, como todo organismo marino, han despertado gran interés en la actualidad, dada la creciente necesidad de encontrar nuevas fuentes de materias primas que satisfagan las diversas necesidades de nuestra civilización, que requiere alimentos, ceras, drogas, fertilizantes, antibióticos, etc.

Nuestro país cuenta con una gran variedad de recursos naturales, entre los cuales se encuentra el mar, cuya extensión litoral de 10,000 kilómetros es suficiente para hacer de ésta, una fuente de explotación que como en otros países, es básica para su desarrollo.

Los estudios químicos sobre organismos marinos son muy escasos y recientes; bastaría mencionar que de las casi 5,000 especies de esponjas conocidas, sólo del género Ircinia, se han estudiado 6 especies, incluyendo la Fasciculata, de la que únicamente aparece un trabajo publicado en 1972.

En el presente trabajo se describe el estudio químico de la esponja marina Ircinia fasciculata, así como una revisión bibliográfica (1907-1977), sobre el género Ircinia, incorporada en la Parte II.

II. - GENERALIDADES

Las esponjas ^{1, 2} son animales principalmente marinos de cuerpo poroso, que pertenecen al grupo Porifera.

En un tiempo se creyó que eran vegetales, por su forma arborescente y porque carecen de movimiento de locomoción, y^a que generalmente viven fijas a las rocas del fondo marino. Posteriormente se comprobó que son animales de organización inferior (en la escala Zoológica), formados por muchas células semejantes con poca diferenciación en sus tejidos.

En su forma más simple, se reducen a un cuerpo ovoide provisto en la parte superior de un orificio llamado ósculo, el cual comunica con una cavidad llamada atrial y a su vez ésta con infinidad de conductos que en su forma final conocemos como poros. La multitud de poros de que está provista la esponja, permite que el agua circule por ellos y el animal, en consecuencia, se nutra absorbiendo las materias orgánicas y los seres microscópicos que trae en suspensión. La cavidad atrial se encuentra tapizada de unas células llamadas coanocitos, que tienen un flagelo cuya función es la de impulsar el agua haciéndola circular por medio de vibraciones. El cuerpo de las esponjas puede ser totalmente duro, como las llamadas esponjas calcareas, o tener partes blandas y elásticas, como las esponjas de baño.

El armazón sólido o esqueleto de las esponjas se halla compuesto de fibras córneas o de espículas silíceas o calizas. El esqueleto puede ser sencillo o tener formas caprichosas, lo que dió origen a su clasificación, basada en la forma exterior de sus cuerpos. La armadura que forman las fibras córneas o las espículas está recubierta por el parénquima contráctil, que es la materia viva de las esponjas y que posee pestañas vibrátiles o cilias.

La forma que toman las esponjas depende de la organización de las espículas en distintos ejes y también del medio en que viven estos animales. Las que viven en aguas poco profundas cercanas a la costa presentan formas generalmente irregulares; pero las que viven en aguas profundas tienen frecuentemente formas simétricas muy hermosas y son de tamaño mayor. Algunas esponjas son delgadas y aplanadas, otras semejan ánforas, etc. Su tamaño oscila entre dos y tres centímetros de largo las menores, a más de un metro las mayores.

De las casi 5,000 especies ² de esponjas conocidas, se ha observado que se reproducen ya sea sexualmente, por medio de óvulos y células fecundadas, o asexualmente. En éste último caso, se desarrollan en la esponja yemas o excrecencias que desgarran y se separan de ellas y dan origen a nuevos individuos. Las esponjas tienen gran poder de regeneración, es decir, se puede arrancar gran parte de su cuerpo sin que mueran y al cabo del tiempo vuelva a crecer la parte destruída.

CLASIFICACION DEL GRUPO PHILUM PORIFERA

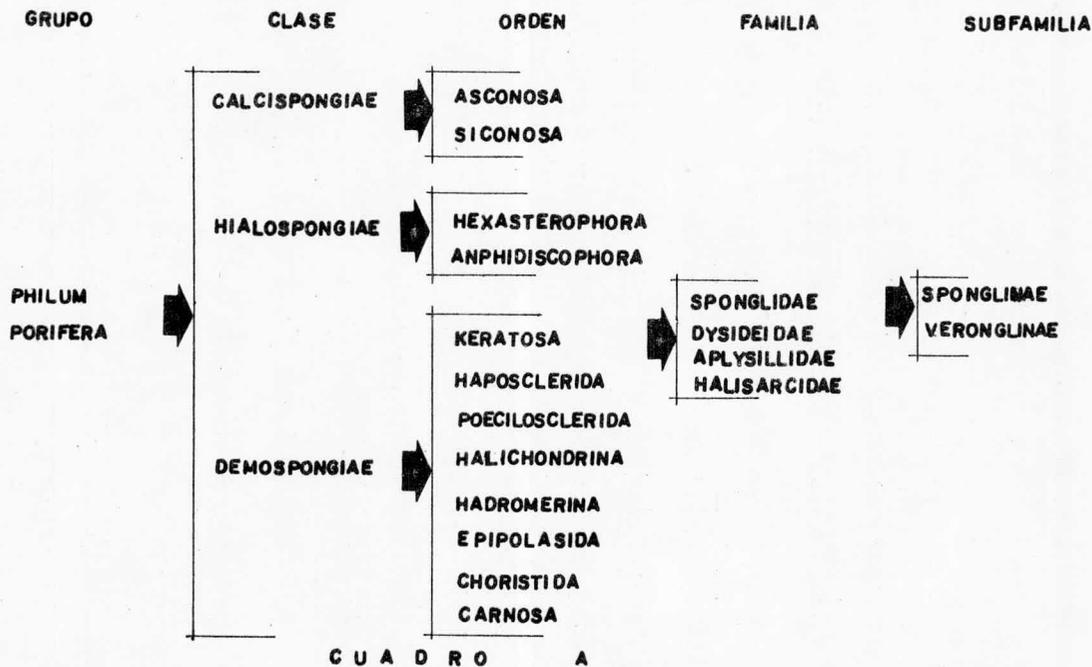
De acuerdo a la sistemática ³ de De Laubenfels, la clasificación del Philum es como se muestra en el Cuadro A.

La importancia que tiene para nosotros el conocimiento de la clasificación del Philum Porifera, obedece al especial interés -- por localizar en ésta, a la esponja Ircinia fasciculata, cuya taxonomía, así como sus rasgos generales, permiten describirla conforme al Cuadro B.

Ircinia fasciculata.

Las esponjas de esta especie ³ tienen forma irregular, siendo más común la de botella; pueden ser ramosas o tener un grupo de tubos unidos en su base, su altura máxima es de 35 centímetros. El diámetro de los tubos varía; en su parte más ancha pueden tener -- hasta 10 o 12 centímetros. En el caso de formas ramosas, el diámetro de las ramas varía de 4 a 5 centímetros. En el caso de presentar cloaca, ésta tiene un diámetro variable de 2 a 4 centímetros. La esponja viva es de color café oscuro, de consistencia suave y elástica y dura al secarse. Los ósculos son pequeños, su diámetro varía de 2 a 9 milímetros y se localizan generalmente en las cúspides de los lóbulos.

La línea de las cloacas osculares tienen una coloración -- negra. Los poros son muy abundantes y relativamente grandes, su --



CUADRO B

GRUPO	CLASE	ORDEN	FAMILIA	SUBFAMILIA	GENERO	ESPECIE
PHILUM PORIFERA	DEMOSPONGIAE	KERATOSA	SPONGLIDAE	SPONGLINAE	IRCINIA	FASCICULATA

diámetro es de 130 a 200 micras.

Las fibras de que consta su esqueleto, presentan la dificultad, al medir el diámetro (aproximadamente de 200 a 500 micras), - debido a que éstas se presentan como multitud de fibras intercaladas, - por lo que la especie ha recibido el nombre de fascicular.

ESPECIES ESTUDIADAS DEL GENERO IRCINIA.

Tomando como base la clasificación de De Laubenfels ³, del género Ircinia, se han estudiado químicamente hasta la fecha, 6 - especies.

Ircinia oros

Ircinia fasciculata

Ircinia spinosula

Ircinia muscarum

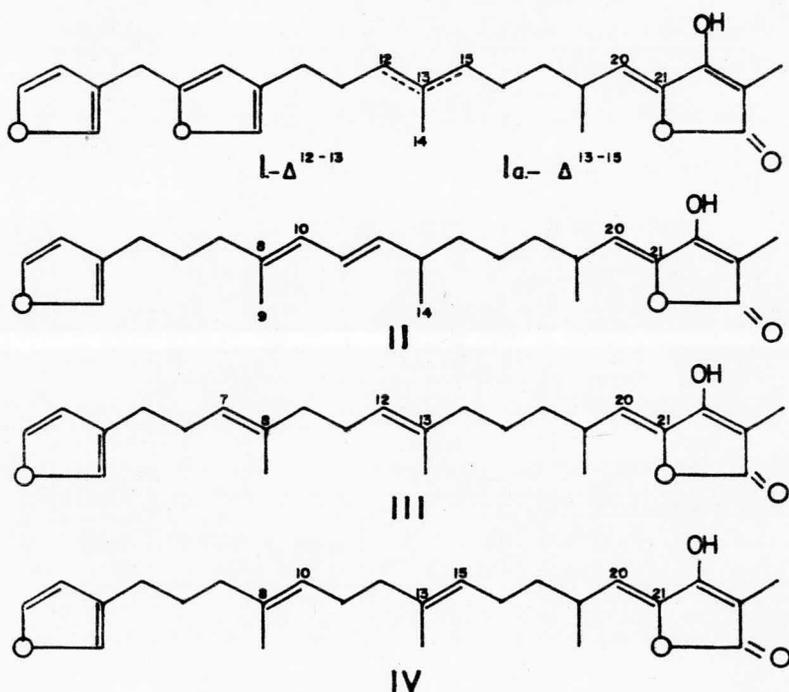
Ircinia variabilis

Ircinia strobilina

Las cuatro primeras especies fueron estudiadas en Nápoles (Italia), y las dos restantes en los estados de California y Florida, (Estados Unidos de Norteamérica).

De estas especies se han aislado y determinado la estructura de los siguientes compuestos:

<u>Ircinia oros</u> ⁴	Ircininas 1 y 2	(I y Ia)
<u>Ircinia fasciculata</u> ⁵	fasciculatina	(II)
<u>Ircinia variabilis</u> ⁶	variabilina	(III)
<u>Ircinia strobilina</u> ⁷	variabilina y strobilina	(IV)

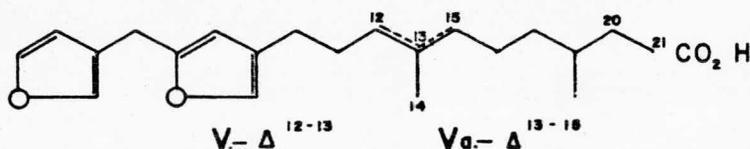


Estos compuestos son los primeros sesterterpenos aislados de esponjas marinas. Los sesterterpenos son compuestos que contienen 25 átomos de carbono y que siguen la regla del isopreno (intervienen en su estructura dos y media veces la unidad terpénica). Algu-

nos de estos compuestos han mostrado tener propiedades como antibióticos.

FURANOTERPENOS DE 21 ATOMOS DE CARBONO AISLADOS DE LA -
Ircinia oros⁸.

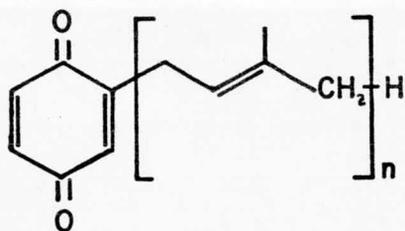
De la Ircinia oros se han aislado dos furanoterpenoides, la ircinina-3 (V) e ircinina-4 (Va). Estas sustancias contienen 21 átomos de carbono, por lo que biogénicamente podrían ser consideradas como derivados degradados de terpenoides construídos de unidades de isopreno, enlazados cabeza con cola, o acoplamiento de unidades de 10 átomos de carbono con una unidad de un átomo de carbono. La primera hipótesis es la aceptada por la existencia en la esponja de 2 furanoterpenos de 25 átomos de carbono, ircinina-1 (I) e ircinina-2 (Ia).



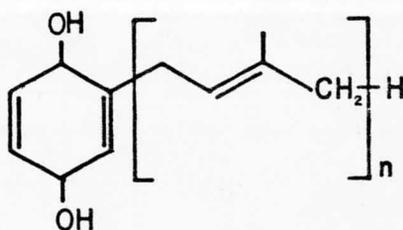
Ircinia spinosula⁹ e Ircinia muscarum¹⁰.

De estas especies se han aislado quinonas preniladas sus
tituídas y sus correspondientes quinoles.

<u>Ircinia spinosula</u>	hexaprenil-2	benzoquinona-1,4	(VI, n=6)
	heptaprenil-2	benzoquinona-1,4	(VI, n=7)
	octaprenil-2	benzoquinona-1,4	(VI, n=8)
	hexaprenil-2	benzoquinol-1,4	(VII, n=6)
	heptaprenil-2	benzoquinol-1,4	(VII, n=7)
	octaprenil-2	benzoquinol-1,4	(VII, n=8)
<u>Ircinia muscarum</u>	tetraprenil-2	benzoquinona-1,4	(VI, n=4)
	tetraprenil-2	benzoquinol-1,4	(VII, n=4)



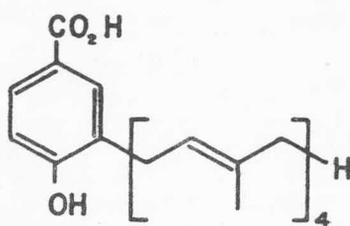
VI



VII

De la Ircinia spinosula se han aislado además⁹, el octaprenil-2-quinol hidroxilado (VIII), los derivados prenilados, furoespinosulina-1 (IX, n=4), furoespinosulina-2 (IX, n=5) y furoespinosulina-3 (IX, n=6), así como también, el furanoterpenoide difuroespinosulina (X) de 31 átomos de carbono.

droxi-4 tetraprenil-3 benzoico (XI).



XI

III. - PARTE TEORICA

La esponja Ircinia fasciculata se recolectó* en el arrecife La Blanquilla, frente al Puerto de Veracruz; después de cortar la esponja en trozos pequeños, se prepararon los siguientes extractos:

extracto A (de AcOEt), extracto B (de ButOH) y extracto C (de acetona).

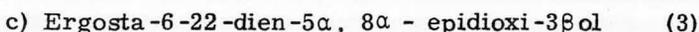
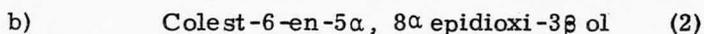
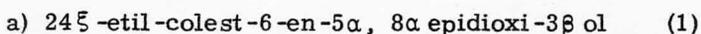
Extracto A.

El extracto A se cromatografió en columna, obteniéndose las fracciones I, II, III, IV y V, de las que por purificación en cromatopla y posterior cristalización se obtuvo un sólido blanco (VI) de p.f. 88-90°; este sólido mostró en su espectro de I.R., bandas en 3380 cm^{-1} para el grupo (-OH), en 1650 cm^{-1} para C=C, en 1485 cm^{-1} para (-CH₂), 1440 cm^{-1} para (-CH₃), 1228 cm^{-1} (C-O); en su espectro de R.M.N. se observa un sistema AB centrado en 6.38 ppm con una J=8 Hz que integra para 2 protones; una señal compleja ancha centrada en 4.0 ppm asignada a la base del OH. Además, aparecen señales entre 0.75 - 1.05 que corresponden a grupos metilo, en 5.2 aparece una señal compleja que se asigna a los protones de un doble enlace.

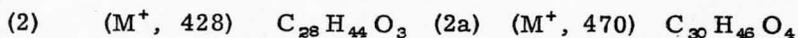
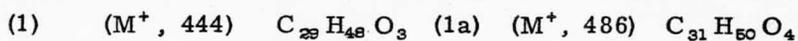
* Agradecemos al Dr. G. Green Macías, del Centro de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, su colaboración en la recolección y clasificación taxonómica de la esponja Ircinia fasciculata.

El sólido blanco (VI) se trató con piridina y anhídrido acético, obteniéndose el correspondiente acetato (VII), como lo demostró el espectro de I.R., ya que se observó en 1730 cm^{-1} una banda para el grupo carbonilo de acetato. El producto de acetilación mostró un $\text{mp. } 181-3^\circ$.

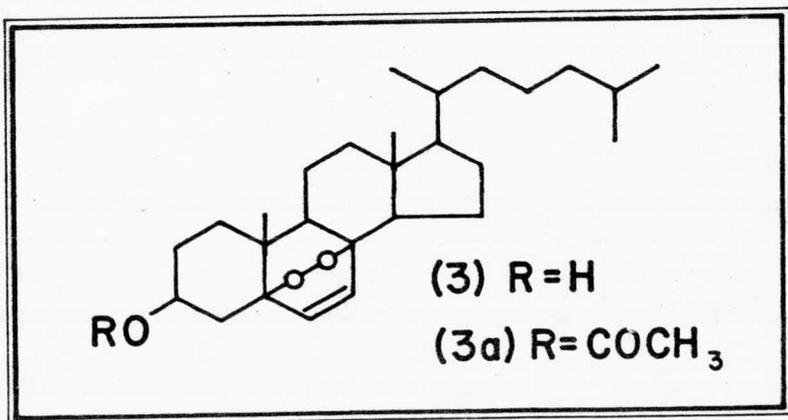
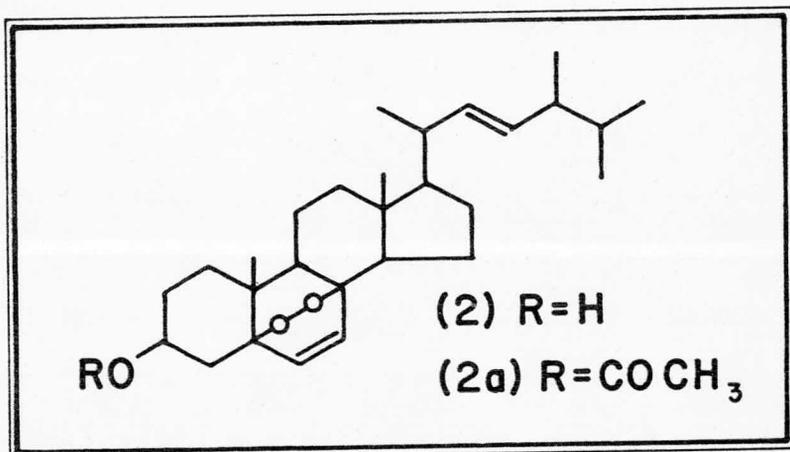
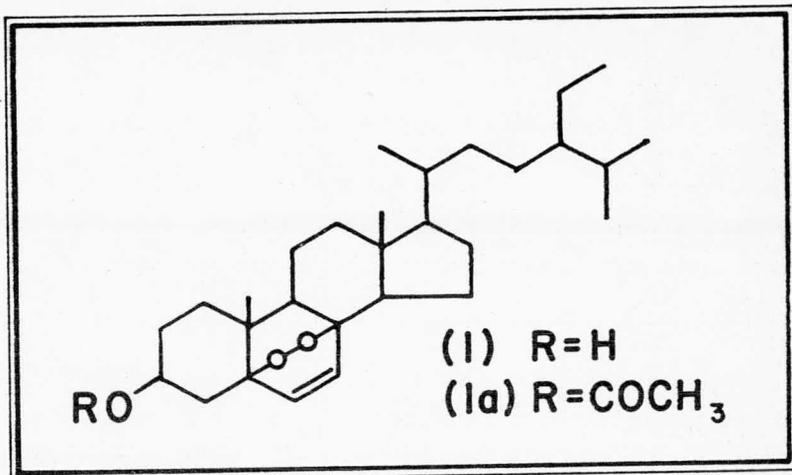
Los datos espectroscópicos descritos anteriormente, al igual que los puntos de fusión, indican que este producto aislado de la Ircinia fasciculata, es una mezcla de esteroides semejante a la aislada de la Haliclona rubens¹¹.



Esto se comprobó por comparación en cromatografía; placa delgada con una muestra auténtica. Los espectros de masas de ambos productos resultaron iguales y se obtuvieron los mismos iones moleculares:



La fracción ácida IIb, del extracto A, se trató con una solución etérea de diazometano, obteniéndose la mezcla de ésteres metílicos como un residuo aceitoso el cual se cromatografió en columna de sílice aislándose un residuo que fué analizado en cromatografía de ga



ses. Los tiempos de retención determinados, corresponden a los ésteres metílicos:

- a) del ácido oléico,
- b) de un ácido con 14 átomos de carbono con un doble enlace,
- c) del ácido de 16 átomos de carbono con un doble enlace y
- d) de un ácido de 16 átomos de carbono con dos dobles enlaces.

Es sabido, de acuerdo con la literatura, que el ácido oléico o Δ^9 octadecenoico ($C_{18}H_{34}O_2$) se ha aislado de grasas animales y vegetales.^{12, 13}

Consultando la literatura¹³ se encontró que el ácido de 14 átomos de carbono con un doble enlace de fórmula $C_{14}H_{26}O_2$, se encuentra en la naturaleza como Δ^4 tetradecenoico, Δ^5 tetradecenoico y Δ^9 tetradecenoico y son conocidos comunmente como: Tsuzuic, 5-miristoléico y miristoléico, respectivamente.

El primero fué aislado de una planta llamada Tsuzu (Litsea o Tetradenia glauca), los dos restantes han sido aislados de animales marinos y especialmente del esperma de ballena y grasa de la leche.

También se encontró que un ácido de 16 átomos de carbono con un doble enlace de fórmula $C_{16}H_{30}O_2$ se encuentra en la naturaleza como: Δ^6 hexadecenoico y Δ^9 hexadecenoico.^{13, 14} El primero fué aislado de la grasa del cabello humano y el segundo de animales marinos y de la grasa de la leche; éste último es conocido comunmente co-

mo: "cis" -9-palmitoléico y "trans" -9-palmitoléico.

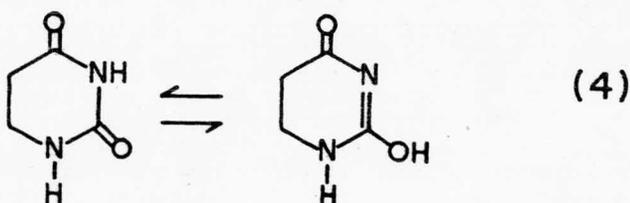
Además, un ácido de 16 átomos de carbono con dos dobles enlaces, el cual se encuentra en la naturaleza como ácido $\Delta^9, 12$ hexadecadienoico, ¹⁴ el cual ha sido aislado de la grasa de las semillas (de la vaina) de la Acacia giraffae (familia leguminosa) y de la Asclepias syriaca.

Estos datos bibliográficos permiten suponer que los ácidos de 14 y 16 átomos de carbono presentes en la esponja, pudieran ser éstos; sin embargo, esto no se pudo comprobar, debido a las pequeñas cantidades con que se trabajó y que no fué posible tener muestras auténticas de ellos.

Extracto B. (de ButOH).

De la fracción X del extracto B, se aisló un sólido blanco (4), soluble en metanol y en agua, de pf. 267-72°, mostró en su espectro de I.R., bandas en 3342 cm^{-1} para el grupo (OC-NH-CO), en 3180 cm^{-1} para (-OH) y en 1680 cm^{-1} para (CO-NH); en su espectro de R.M.N. (determinado en D_2O), se observaron: una señal triple aguda en 2.84 ppm para metileno vecino al grupo CO-N= y otra señal triple aguda en 3.68 ppm para metileno vecino al grupo -ND-CO-. Las señales de este espectro coinciden para un sistema A_2X_2 , el cual se caracteriza por presentar 2 tripletes con las mismas constantes de acoplamiento. Un sistema como el anteriormente mencionado lo muestra

el espectro de R.M.N. del hidrouracilo¹⁵ de fórmula $C_4H_6N_2O_2$ (4), donde se observa una señal triple en 2.9 ppm para el grupo metileno vecino al grupo $-CO-N=$, y en 3.71 ppm señal triple aguda que corresponde al metileno vecino al grupo $-NH-C-OH$; observándose que estas señales aparecen desplazadas ligeramente a bajo campo, con respecto al espectro original. Su espectro de I.R., muestra además, bandas comunes como lo son: en 3300 cm^{-1} para grupo $(=N-H)$ y en 1680 cm^{-1} para grupo $(CO-NH)$. Otra característica que apoya la posibilidad de tratarse del mismo compuesto, es que ambos presentan un punto de fusión semejante, correspondiéndole un pf. $267-72^\circ$ al sólido aislado y un pf. $276-8^\circ$ al hidrouracilo; se observó una diferencia de 9° que puede deberse a que la muestra obtenida no pudo ser purificada más, ya que se aislaron muy pequeñas cantidades.



Al igual que el hidrouracilo, otros compuestos como el 2,2' iminodietanol¹⁶ $(HO-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-OH)$ y la β -alanina¹⁷ $(NH_2-CH_2-CH_2-COOH)$ presentan también en sus respectivos espectros de R.M.N., un sistema A_2X_2 similar al compuesto en cuestión, apareciendo las señales triples desplazadas ligeramente a bajo o alto

campo, respecto a éste. Sin embargo, ambos compuestos se descartan como probables, por las siguientes razones:

- ambos compuestos presentan puntos de fusión muy bajos, respecto del compuesto aislado, ya que el 2,2' iminodietanol muestra un pf. 28° mientras que en la β -alanina su pf. 196°.
- otra razón es el hecho de que al acetilar en condiciones normales con anhídrido acético y piridina, ambos compuestos debieron haber dado el derivado correspondiente, debido a los grupos -NH_2 en la β -alanina y -OH primario en el 2,2' iminodietanol; sin embargo, el producto en cuestión no se acetiló.

Por lo tanto, de lo antes expuesto, se propone como fórmula tentativa para el compuesto en cuestión, la del hidrouracilo (4).

De los extractos A (de AcOEt), B (de ButOH) y C (de Acetona), preparados de la esponja Ircinia fasciculata se aislaron fracciones cuyas cantidades no permitieron un estudio que ayudara a dilucidar e identificar su naturaleza.

Del extracto A (de AcOEt) se separó una serie de fracciones que fueron identificadas como mezclas de alcoholes alifáticos, en base a sus datos espectroscópicos.

Del extracto B (de ButOH) se aisló un sólido soluble en CHCl_3 , su espectro de I.R., muestra bandas en 3340 cm^{-1} para grupo alcohol, en 1730 cm^{-1} para grupo carbonilo y en 1640 cm^{-1} para C=C . Además, otros sólidos blancos de pf. 205-8°(VIII) y 228-32°(IX),

respectivamente; así como también, un sólido blanco insoluble en metanol, con pf. 198-245°. El espectro de I.R., de éste último muestra bandas en 3320 cm^{-1} para grupo -NH_2 , en 2900 cm^{-1} para C-H y en 1680 cm^{-1} para grupo carbonilo.

Las cantidades tan pequeñas obtenidas de estos sólidos, no permitieron mayor estudio.

Del extracto C (de Acetona), se obtuvo por cromatografía, fracciones de naturaleza aceitosa, fluorescentes en U.V.; al analizar los espectros de R.M.N. de estas fracciones, se encontró que resultaron ser una mezcla compleja de alcoholes lineales no saturados de peso molecular elevado.

IV. - PARTE EXPERIMENTAL*

La esponja Ircinia fasciculata fué recolectada en la parte occidental y sur-occidental del Arrecife La Blanquilla, frente al Puerto de Veracruz, a una profundidad entre 8 y 17 metros, encontrándose sobre sustrato duro (restos de coral muerto), en fondo arenoso.

Las aguas en donde se recolectó esta especie, presentaban las siguientes características:

temperatura, 23.06°, salinidad, 36°/∞ oxígeno disuelto, 5.03 ml/l.

La esponja fué cortada en trozos pequeños (453.23g) (pe

* Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no estan corregidos. Los espectros de I.R., se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, Modelo 337 o 21, en película o solución clorofórmica. Los espectros de U.V., en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, Modelo 202, en etanol al 95%. Los espectros de R.M.N., se determinaron en un espectrofotómetro analítico - - Varian A-60A y HA-100, en solución de CCl_4 o $CDCl_3$. Los desplazamientos químicos (δ) estan dados en ppm, referidos al tetrametilsilano. Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer, Modelo RMU-6D. Las cromatografías se efectuaron en cromatoplacas de gel de sílice 60 F₂₅₄ de 20x20 cm y 2 mm de espesor. La purificación de los productos se hizo mediante cromatografía de gel de sílice F₂₅₄ de 0.25 mm de espesor, usando como revelador, solución de sulfato cérico, al 1% en ácido sulfúrico 2N, cristales de Iodo o luz ultravioleta.

sada seca, después de la extracción). El material fresco fué sumergido en metanol (10 litros) durante 2 días a 5°. Esta operación se repitió dos veces más. La solución hidroalcohólica fué concentrada a un tercio de su volumen original y extraída tres veces con acetato de etilo la fase orgánica se evaporó a sequedad, dejando un residuo aceitoso -- (16g) (Extracto A). La fracción acuosa se extrajo tres veces con butanol, los extractos se reunieron y se evaporó a sequedad, dejando un residuo aceitoso (13.6g) (Extracto B).

El material recuperado (utilizado anteriormente), fué sumergido en acetona (10 litros) por 3 días a 5°, repitiéndose esta operación por dos veces consecutivas. La solución acetónica fué concentrada bajo presión reducida, dejando un residuo aceitoso (3g) (Extracto C).

Extracto A (de AcOET).

El residuo aceitoso (16g) se cromatografió en una columna con 480g de SiO₂ de 70 a 230 mallas. Se obtuvieron fracciones en las siguientes eluciones:

<u>Eluyente:</u>				<u>Fracción:</u>
AcOEt-benceno	2.5:97.5	residuo aceitoso	480 mg	I
AcOEt-benceno	5:95	residuo aceitoso	1.041 g	II
AcOEt-benceno	7.5:92.5	residuo aceitoso	79 mg	III
AcOEt-benceno	7.5:92.5	residuo aceitoso	356 mg	IV
AcOEt-benceno	15:85	residuo aceitoso	100 mg	V

FRACCION I. (ver página 21).Separación de ácidos y neutros de la Fracción II.

La Fracción II, aislada del extracto A, se suspendió en una solución acuosa de NaOH al 10% y se extrajo con AcOEt tres veces la fase orgánica se lavó con agua y se secó en sulfato de sodio, quedando un residuo aceitoso (Fracción neutra IIa). La fase acuosa se aciduló con una solución de HCl al 10%; se extrajo con AcOEt; la fase orgánica se lavó con agua y se secó con Na_2SO_4 ; se eliminó el disolvente a presión reducida, quedando un residuo aceitoso (Fracción ácida IIB).

Metilación de la Fracción ácida IIB.

Los ácidos se disolvieron en 20ml de éter y se le adicionó una solución etérea de diazometano, obtenida a partir de 1g de N-nitroso metil urea, dejándose reaccionar una hora. La solución etérea se lavó con una solución de NaOH al 10% y después con agua hasta neutralidad. La fracción etérea una vez secada con Na_2SO_4 se le eliminó el disolvente por evaporación, dejando como residuo un aceite formado por la mezcla de ésteres metílicos. Esta mezcla se cromatografió en una columna con SiO_2 de 70 a 230 mallas, de donde se obtuvo un residuo aceitoso que fué analizado en cromatografía de gases. Los tiempos de retención determinados para este análisis, corresponden a los ésteres metílicos de: ácido oléico, un ácido de 14 átomos de

carbono con un doble enlace y dos ácidos de 16 átomos de carbono con uno y dos dobles enlaces, respectivamente.

La Fracción I y los neutros de la II, III y IV, se purificaron por cromatografía en placa delgada usando placas preparativas de 20x20 cm y como eluyente, una mezcla de AcOEt-benceno 40:60; se extrajo con acetato de etilo y se eliminó el disolvente a presión reducida, obteniéndose una mezcla de alcoholes alifáticos y además otros sólidos que se reunieron con la Fracción V, ya que presentaron el mismo Rf.

Fracción V.

De esta fracción (100mg), se aisló por purificación en cromatoplaque preparativa en AcOEt-benceno 40:60, un residuo aceitoso Va, del cual se obtuvo por cristalización 30mg de un sólido blanco (VI) de pf. 88-90° que resultó ser una mezcla de 24 ξ etil colest-6-en-5 α ,8 α -epidioxi-3 β ol (1); Colest-6-en-5 α ,8 α -epidioxi-3 β ol (2) y ergosta-6-22-dien-5 α ,8 α epidioxi-3 β ol (3); al compararla con una muestra de estas sustancias en cromatoplaque delgada¹¹; dicha mezcla presentó los siguientes datos espectroscópicos:

λ máx. 212 nm (ϵ 1603)

ν máx. 3380 cm^{-1} (-OH), 1650 cm^{-1} (C=C)

e/m $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$, (M^+ , 444); $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$, (M^+ , 428) y $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$, (M^+ , 416)

Acetilación de VI.

Una muestra de 20mg se disolvió en 1ml de piridina y se le adicionó 1ml de anhídrido acético, la mezcla de reacción se dejó en baño de vapor por 15 minutos; se virtió en agua, se extrajo con AcOEt; se lavó la fase orgánica con una solución de HCl al 10% y después, con NaHCO₃ y posteriormente con agua; se secó con Na₂SO₄ y se evaporó el disolvente; el residuo obtenido se purificó en cromatografía preparativa de sílice, obteniéndose el producto acetilado pf. 181-3° (VII) (reportado: 181-3°¹¹).

ν máx. 1730 cm⁻¹ (C=O de éster), 1250 cm⁻¹ (C-O de éster).

2960 cm⁻¹ (C-H), 1450 cm⁻¹ (CH₃-), 1370 cm⁻¹ ($\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -).

e/m C₃₁H₅₀O₄, (M⁺, 486)(1a); C₃₀H₄₈O₄, (M⁺, 470)(2a) y C₂₉H₄₆O₄, (M⁺, 458)(3a).

Extracto B (de ButOH).

En el residuo aceitoso (13.6g), se formó una masa cristalina que se separó por filtración (9.6g), y el filtrado se concentró, obteniéndose un aceite (4g).

El residuo aceitoso (4g) del extracto butanólico, se cromatografió en columna con 80g de SiO₂ de 70 a 230 mallas. Se obtuvieron fracciones en las siguientes eluciones:

<u>Eluyente:</u>			<u>Fracción:</u>
CHCl ₃ -MetOH	2:1	sólidos blancos	VIII
CHCl ₃ -MetOH	2:1	sólidos blancos	IX
CHCl ₃ -MetOH	2:1	sólidos blancos	X
CHCl ₃ -MetOH	1:1	sólidos blancos	XI

Fracciones VIII y IX.

Las cantidades tan pequeñas obtenidas de estas fracciones, no permitieron un estudio que pudiera determinar su naturaleza; - estas fracciones siguen en estudio.

Fracción X.

Sólidos blancos solubles en metanol y en agua, con pf. - 267-72°; el cual mostró los siguientes datos espectroscópicos:

ν máx. 3342 cm⁻¹ (=N-H), 3180 cm⁻¹ (-OH), 1680 cm⁻¹ (C=O),
1623 cm⁻¹ (C-N), 1210 cm⁻¹ (C-O).

Acetilación de X¹⁸.

La muestra se disolvió en 3ml de anhídrido acético, se colocó a reflujo durante 6 horas; se extrajo al alto vacío el anhídrido remanente, obteniéndose el compuesto acetilado de pf. 245° el cual -- fundió con descomposición. Por sus datos espectroscópicos, se propone como fórmula tentativa la del hidrouracilo (4).

Fracción XI.

De la fracción XI se aisló un sólido blanco insoluble en metanol, con pf. 198-245°, el cual mostró los siguientes datos espectroscópicos:

ν máx. 3320 cm^{-1} (NH_2), 2900 cm^{-1} (C-H), 1680 cm^{-1} (C=O)

La cantidad tan pequeña, obtenida de este residuo, no --
permitió mayor estudio.

Extracto C (de Acetona).

El residuo aceitoso obtenido del extracto acetónico (2g), se cromatografió en columna con 100g de SiO_2 de 70 a 230 mallas. Se obtuvieron fracciones (todas ellas fluorescentes en U.V.), en las siguientes eluciones:

<u>Eluyente:</u>			<u>Fracción:</u>
Benceno	100%	residuo aceitoso	XII
AcOEt-B	10:90	residuo aceitoso	XIII
AcOEt-B	10:90	residuo aceitoso	XIV
AcOEt-B	25:75	residuo aceitoso	XV
AcOEt-B	1:1	residuo aceitoso	XVI
AcOEt-B	75:25	residuo aceitoso	XVII

Fracción XII.

Esta fracción se purificó en cromatoplaaca preparativa en

AcOEt-B 5:95 ; extrayendo con acetato de etilo y concentrando a presi3n reducida se aislaron dos fracciones aceitosas fluorescentes en - - U.V., denominadas XIIa y XIIb; por sus datos espectrosc3picos - (R.M.N.), se ha encontrado que son alcoholes lineales de peso molecular elevado.

Fracciones XIII, XIV, XV, XVI y XVII.

Fracciones aceitosas fluorescentes en U.V.; por sus - datos espectrosc3picos (R.M.N.), se comprob3 que se trataba de una mezcla compleja de alcoholes lineales no saturados de peso molecular elevado.

V. - RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. - De la esponja marina Ircinia fasciculata, se prepararon los siguientes extractos:

Extracto A(de AcOEt), Extracto B(de ButOH) y Extracto C(de Acetona).

2. - De los extractos obtenidos se aislaron los siguientes compuestos:

el 24 ξ etil colest-6-en-5 α , 8 α -epidioxi-3 β ol (1)

Colest-6-en-5 α , 8 α -epidioxi-3 β ol (2) y

Ergosta-6-22-dien-5 α , 8 α epidioxi 3 β ol (3).

Acido oléico, un ácido de 14 átomos de carbono con un doble enlace que pudiera ser Δ^4 , Δ^5 ó Δ^9 tetradecenoico, conocidos comunmente como Tsuzuic, 5-miristoleico y miristoleico, respectivamente; así como dos ácidos de 16 átomos de carbono con uno y dos enlaces respectivamente. El primero se encuentra en la naturaleza como Δ^6 y Δ^9 hexadecenoico. El ácido de 16 átomos de carbono con dos dobles enlaces, se encuentra en la naturaleza como $\Delta^9, 12$ hexadecadienoico. Los datos bibliográficos permiten suponer que pudiera tratarse de éstos, sin embargo, no pudo ser comprobado debido a

la cantidad tan pequeña de producto obtenido y a la falta de muestra auténtica de ellos.

Un sólido de pf. 267-72° cuyas propiedades y datos espectroscópicos concuerdan para el hidrouracilo (4).

Alcoholes lineales insaturados, de peso molecular elevado.

Un sólido blanco de pf. 198-245° cuyas cantidades no permitieron mayor estudio.

3. - Se realizó una revisión bibliográfica del género Ircinia, que abarca de 1907 a la fecha (1977).

VI. - BIBLIOGRAFIA

1. - Pastor, J.
Enciclopedia Ilustrada Cumbre, Tomo 4; Esponjas
5a.Edición. Edit. Cumbre. México, D.F.; (1965).
2. - H. Frings y M. Frings.
Conceptos de Zoología,
1ra.Edición. Edit. Alhambra. 1975.
3. - Green M. G., Tesis de Licenciatura, Contribución
al Conocimiento de la Sistemática y Ecología de las-
Esponjas del Arrecife La Blanquilla, Veracruz, Ver.
(Biólogo) (1968), Facultad de Ciencias, UNAM, Mé-
xico, D.F.
4. - Cimino, G., De Stefano, S., Minale, L.
Ircinin-1,2,linear sesterterpenes from the marine
sponge Ircinia oros, Tetrahedron, 28 (2) 333-41,(1972)
5. - Cafieri, F., Fattorusso, E., Santacrose, C.
Fasciculatin, a novel sesterterpene from the sponge
Ircinia fasciculata, Tetrahedron, 28 (6) 1579-83
(1972).
6. - Faulkner, J.D. Variabilin an antibiotic from the
sponge, Ircinia variabilis, Tetrahedron Letters,
39 3281-2 (1973).
7. - Rothberg, I. and Shubiak, P.
The structure of some antibiotics from the sponge
Ircinia strobilina , Tetrahedron Letters, 10
769-72 (1975).

8. - Cimino, G. et al. Further linear furanoterpenes from marine sponges, Tetrahedron, 28 (24) 5983-91 (1972).
9. - Cimino, G. et al. Poliprenyl derivatives from the sponge Ircinia spinosula, Tetrahedron, 28 (5) 1315-1324 (1972).
10. - Cimino, G. et al. Prenylated quinones in marine sponges. Experientia, 28 (12) 1401-2 (1972).
11. - Acosta, R. Fca., Tesis de Licenciatura, "Estudio químico de las esponjas: Haliclona rubens e Ircinia campana. (1977). Facultad de Química, UNAM, México, DF
12. - S. Markley, K.
Fatty Acids. Their Chemistry and Physical properties. 1st. Edition. Edit. Interscience Publishers, Inc. New York, (1947).
13. - S. Markley, K.
Fatty Acids. Part 1.
Their Chemistry, Properties, Production and uses. Second Edition. Edit. Interscience Publishers, Inc. New York, (1960).
14. - S. Markley, K.
Fatty Acids. Part 5.
Their Chemistry, Properties, Production and uses. Second Edition. Edit. Interscience Publishers, Inc. New York, (1968).
15. - The Sadtler Standard Spectra,
Espectro de I.R. (prisma), No. 24877
Espectro de R.M.N., No. 14659.

16. - The Sadtler Standard Spectra.
Espectro de I.R. (prisma) No. 5830
Espectro de R.M.N. No. 6575.
17. - The Sadtler Standard Spectra.
Espectro de I.R. (prisma), No. 795
Espectro de R.M.N., No. 10221.
18. - B.L. Spector. and B.E. Keller.
Labile acetylated uracil derivatives.
The Journal of Biological Chemistry.
232 185-6 (1958).