

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ACIL GLICOSIL ESTEROLES Y OTROS CONSTITUYENTES DE *Chenopodium nuttalliae* (Huauzontle)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
PATRICIA GUTIERREZ MARTINEZ

MEXICO D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

CONTENIDO

I.	INTRODUCCION.	1
II.	ANTECEDENTES.	4
III.	OBJETIVO.	13
IV.	PARTE EXPERIMENTAL.	14
	Aislamiento, Propiedades físicas, espectroscópicas y espectrométricas de los constituyentes químicos de <i>Chenopodium nuttalliae</i> .	
IV.	DISCUSION DE RESULTADOS.	37
	Teoría <i>Chenopodium nuttalliae</i> Determinación estructural de los constituyentes.	
VI.	CONCLUSIONES.	61
VII.	ESPECTROS.	64
1.	RMN ¹ H (300 MHz) de la mezcla de ácidos grasos esterificados con alcoholes lineales. (15)	64
2.	RMN ¹ H (200 MHz) de la mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)	65
3.	EM (70 ev) de la mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)	66

4.	EM (70 ev) de la mezcla de los derivados acetilados de los alcoholes lineales saturados. (17)	67
5.	RMN ¹³ C (200 MHz) de la mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)	68
6.	RMN ¹ H (200 MHz) de la mezcla de los derivados acetilados de los alcoholes lineales saturados. (17)	69
7.	RMN ¹³ C (200 MHz) de la mezcla de los derivados acetilados de los alcoholes lineales saturados. (17)	70
8.	RMN ¹ H (300 MHz) de la mezcla de alcoholes lineales insaturados. (18)	71
9.	RMN ¹ H (300 MHz) de la mezcla de esterés de β -sitosterilo. (19 y 20)	72
10.	RMN ¹ H (300 MHz) de 6' Octadeca (9Z,12Z) dienoyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (21)	73
11.	RMN ¹ H (300 MHz) de esterés de hexofuranosa. (22)	74
12.	RMN ¹ H (200 MHz) de esterés de hexofuranosa acetilada. (23)	75
13.	RMN ¹ H (200 MHz) de la mezcla de esterés de β -D-alopiranososa. (24)	76
14.	RMN ¹ H (200 MHz) de la mezcla de esterés de β -D-alopiranososa acetilado. (25)	77
15.	COSY ¹ H (200 MHz) de la mezcla de esterés de β -D-alopiranososa acetilada. (25)	78
16.	RMN ¹ H (200 MHz) de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (26)	79
16- A.	RMN ¹ H (200 MHz) de β -D-glucopiranosido de	80

	β -sitosterilo. (26)	
17.	RMN ^{13}C (200 MHz) de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (26)	81
18.	RMN ^1H (200 MHz) de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo tetracetilado. (27)	82
19.	EM (70 ev) de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo tetracetilado. (27)	83
20.	RMN ^1H (200 MHz) de 6'Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (28)	84
21.	RMN ^{13}C (200 MHz) de 6'Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (28)	85
22.	RMN ^1H (200 MHz) de 6' Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo peracetilado. (29)	86

VIII. BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

El desarrollo de la ciencia y la aplicación racional de los conocimientos generados por ella, es decir la tecnología, proporcionan las bases para el progreso de la sociedad humana.

Si bien es cierto que los conocimientos generados por el quehacer científico pertenecen a la humanidad, existen recursos regionales que interesan principalmente a los pobladores de áreas definidas, ya que les permitirá conocer y lograr beneficios de su entorno.

La dependencia tecnológica de los países en desarrollo, la cual implica una onerosa carga económica, puede disminuirse precisamente al investigar los recursos naturales propios y lograr una explotación racional y conservación de los mismos.

Lo anterior es particularmente cierto en ciencia y tecnología de los alimentos, donde la dependencia excesiva puede impedir el desarrollo de un país. De ahí la importancia del conocimiento de los recursos alimenticios regionales y su mejor aprovechamiento, lo cual eventualmente coadyuvaría al progreso social del mismo.

Esto es, por lo tanto, un problema de gran importancia para los países en vías de desarrollo, en particular, para nuestro país, el cual es reconocido por el potencial de su biodiversidad.

En el presente siglo se ha puesto de manifiesto la correlación entre la salud humana y la alimentación, por lo que el hombre ha adquirido interés principal para la conservación de la vida. Esto nos lleva a pensar en la importancia que tiene el estudio de plantas comestibles, y que en la actualidad son pocos

los estudios realizados, aunque poco a poco se ha generado un interés creciente por estos mismos.

Tal es el caso del nopal, el cual ha motivado un notable interés, no solo por ser el portador del habitat de la cochinilla (*Dactilopius coccus*), la cual es una generadora importante de colorantes naturales,⁽¹⁾ de gran demanda en la industria de alimentos y cosmetología, sino también por sus efectos antiglicémicos, como medicina para abatir el colesterol, y por sus efectos para reducir el peso corporal. Otros ejemplos de importancia son el brócoli y otros vegetales crucíferos tales como la coliflor, las semillas de mostaza, y la col de bruselas, los cuales recientemente se ha descubierto que contienen una sustancia química (-)-1- isotiocianato-(4R)-(metilsulfinyl)butano) que induce la producción de enzimas que ayudan a disminuir el riesgo de adquisición de cáncer.^(2,3)

Lo anterior ejemplifica resumidamente los esfuerzos tendientes a correlacionar una buena alimentación con un estado de salud plena; ya que se reconoce a la desnutrición como una de las grandes causas que provocan ciertas enfermedades; en muchas ocasiones no es por carencia de recursos económicos sino por falta de información adecuada de la población hacia lo que debe considerarse una buena alimentación para una vida sana.⁽⁴⁾

Varias plantas pertenecientes a la familia *Chenopodiaceae* son importantes desde el punto de vista económico y comercial, y de gran interés debido a los beneficios que pueden ser derivados de las mismas como agentes medicinales, por sus efectos

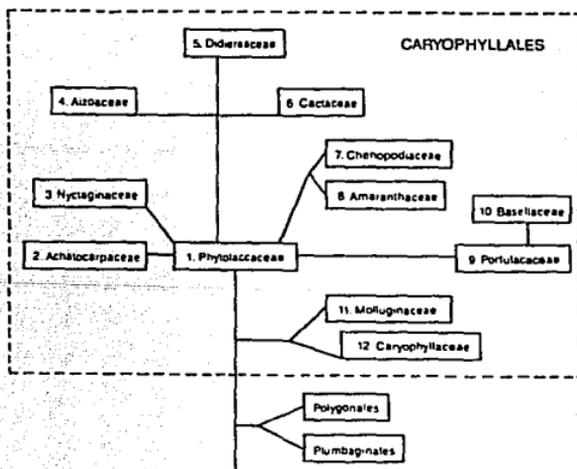
antihelmínticos, anticonceptivos y antipiréticos. Tal es el caso de *Chenopodium graveolens* (epazote de zorrillo) y *Chenopodium ambrosioides* (epazote morado) que poseen propiedades abortivas en el caso de *Chenopodium ambrosioides*.^(5,6)

Existen relativamente pocos estudios químicos tendientes a determinar el contenido metabólico de las plantas comestibles, de tal manera que se pueda justificar que éstas sustancias coadyuven a la alimentación, o que tengan un efecto benéfico para la salud, ya que no sólo es la ausencia de toxicidad lo que hace a una planta ser comestible. Baste mencionar que se han detectado sustancias tóxicas en ciertas plantas umbelíferas comestibles (compuestos aromáticos en el apio). Así, el presente trabajo tiene como objetivo general la determinación de la estructura química de los metabolitos secundarios mayoritarios de la planta comestible *Chenopodium nuttalliae*, llamada comúnmente huauzontle, la cual forma parte de la alimentación del mexicano desde la época prehispánica, y se consume no solo donde se produce, que es en la parte central de México, sino prácticamente en todo el país.⁽⁷⁾ Tal conocimiento permitirá ponderar adecuadamente el potencial de este vegetal comestible.

ANTECEDENTES

La familia *Chenopodiaceae* está formada por plantas con metabolismo C-4, de las crasuláceas⁽⁸⁾, que incluye cerca de 100 géneros y 1500 especies. Se encuentran en todo el mundo y son especialmente abundantes en regiones desérticas y semidesérticas. Muchas son halófitas y son frecuentes en lugares de desechos y campos cultivados.⁽⁸⁾

La familia está descrita por Cronquist, quien menciona cierta afinidad de éste grupo de plantas con la familia *Amaranthaceae*, ya que ambas pertenecen al mismo orden (Caryophyllales).⁽⁹⁾ Asimismo, se ha sugerido que tanto amarantáceas como quenopodiáceas derivan de la familia *Phytolacaceae*⁽¹⁰⁾ como se muestra en el cuadro 1, el cual incluye otras supuestas relaciones filogenéticas de familias afines.



Cuadro 1.

El género *Chenopodium* es uno de lo más grandes y de elementos más diversos de la familia quenopodiácea, ya que contiene más de 120 especies⁽¹¹⁾ divididas en 16 secciones. Este grupo de plantas muestra una serie de modificaciones adaptativas complejas asociadas con su dispersión y germinación que le permite habitar tanto áreas perturbadas como habitats primitivos.⁽¹²⁾ Por otro lado, ciertas especies del género han sido domesticadas por el ser humano, y las mayores densidades de población se presentaron precisamente en áreas agrícolas. Recientemente se ha estudiado la diferenciación de especies domesticadas.⁽¹²⁾ *Chenopodium nuttalliae* es una planta comestible cultivada desde la época prehispánica⁽¹³⁾. El huauzontle, como se conoce comúnmente, se colecta antes de la maduración completa y tiene una demanda amplia en todo el país.

El producto comercialmente disponible generalmente proviene de campos cultivados durante todo el año y en el Centro de México principalmente en Puebla, Veracruz, Edo. de México, Morelos y Guerrero.⁽¹³⁾

En la literatura se informa sobre cierta coincidencia morfológica entre el huauzontle, y el amaranto. Tales coincidencias se acentúan por los usos y manipulación de las semillas. Botánicamente estos vegetales pertenecen a diferentes familias. el huauzontle es *Chenopodiaceae*, y el amaranto pertenece a la familia *Amarantaceae*. Sin embargo, *Ch. nuttalliae* se distingue en tres grupos: el huauzontle, el quelite y otro denominado chia,⁽¹⁴⁾ los cuales tienen empleos diferentes.

Por otro lado, es interesante mencionar que algunas especies de *Chenopodium* tienen una notable importancia comercial en sudamérica, donde se cultivan ampliamente.⁽¹²⁾ Con respecto a los estudios realizados a diferentes especies de *Chenopodium*, el interés ha sido motivado por diferentes razones: por un lado, por el contenido de pigmentos como betacianinas; por su uso medicinal, y por los problemas taxonómicos que presentan estos vegetales.

En la tabla 1 se resume el perfil fitoquímico del género *Chenopodium*, donde se indican los diferentes tipos de metabolitos secundarios, ejemplos de ellos, su fuente natural, parte estudiada del vegetal y referencias correspondientes.

TABLA 1. PERFIL FITOQUIMICO DEL GENERO: *Chenopodium*.

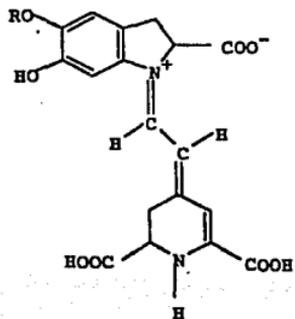
ESPECIE	PARTE ESTUDIADA	CARACTERISTICA	TIPO DE METABOLITO SECUNDARIO	EJEMPLO*	REFERENCIA
- Ch. urbricum	Hojas	Pigmentos	Betacianinas	Betanina (1)	(15)
				Cianina (2)	(16)
- Ch. botrys	Partes aéreas	Medicinal	Sesquiterpenos (Eudesmanos y Guayanos).	6 ^a -acetoxiselin-4 (15)-en-11-ol (3)	(17)
				-Cis-guai-10-en-4 α 11 diol (4)	(17)
- Ch. bonus-henicus	Rafces	Actividad Roborante	Ecdisteroides	Polipodina B (5)	(18)
- Ch. quinoa	Semillas	Principios amargos	Triterpenos pentacíclicos	Héderagenina (6)	(19)
				Ac. oleanólico (7)	

*Los números corresponden a las estructuras de la Figura 1.

¡TABLA 1. PERFIL FITOQUIMICO DEL GENERO *Chenopodium* (CONTINUACION)

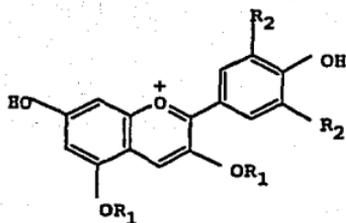
ESPECIE	PARTE ESTUDIADA	CARACTERISTICA	TIPO DE METABOLITO SECUNDARIO	EJEMPLO *	REFERENCIA
- <i>Ch. quinoa</i> Willd	Flores	Se llevo a cabo el estudio pa-	Flavonoles	Quercetina (8) Kaenferol (9) Isorhametina (10)	(20)
- <i>Ch. murale</i> L.	Flores	ra la ubicación taxonómica de	Flavonoles	Quercetina (8) Kaenferol (9)	(20)
- <i>Ch. hybridum</i> L.	Flores	las diferentes especies.	Flavonoles y Flavonas	Quercetina (8) Hispidulina (11) Jaceosidina (12)	(20)
- <i>Ch. ambrosioides</i>	Flores		Flavonoles	Quercetina (8) Kaenferol (9)	(20)
- <i>Ch. graveolens</i>	Partes aéreas	Medicinal	Flavonoides y Sesquiterpenos	Kaenferol (9) Quercetina (8) Elemol (13) Criptomerdol (14)	(21)

* Los números corresponden a las estructuras de la Figura 1.



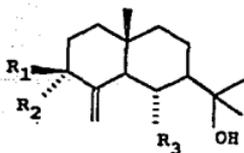
R = glucosa

(1)



(2)

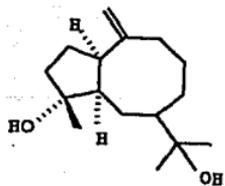
R₁ = glucosa
R₂ = OH



(3)

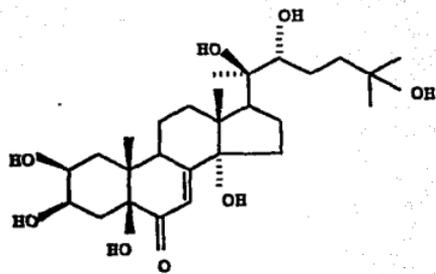
R₁ = R₂ = H

R₃ = OAc

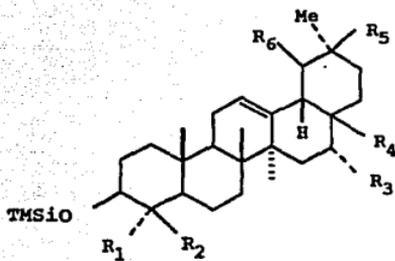


(4)

FIGURA 1.

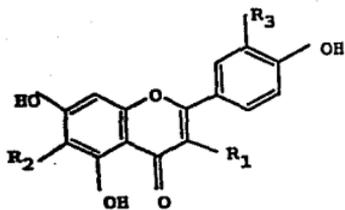
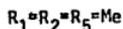
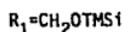


(5)

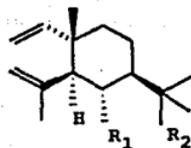


(6)

(7)



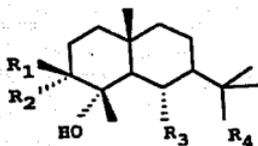
	R_1	R_2	R_3
(8)	OH	H	OH
(9)	OH	H	H
(10)	OH	H	OCH ₃
(11)	H	OCH ₃	OCH ₃
(12)	H	OCH ₃	OCH ₃



(13)



FIGURA 1.



(14)

$R_1 = R_2 = R_3 = H$

$R_4 = OH$

FIGURA 1.

Los constituyentes químicos principales caracterizados del género *Chenopodium*, pueden identificarse como terpenoides (monoterpenos, sesquiterpenos, triterpenos, esteroides etc.), flavonoides, flavonoles, pigmentos derivados de betacianinas y saponinas. En la literatura a aparecido una recopilación sobre pigmentos o vegetales.⁽²²⁾

Recientemente se ha recopilado la información sobre el perfil químico de este grupo de plantas.⁽²³⁾ Sin embargo considerando el número de especies de *Chenopodium*, puede decirse que son relativamente pocos los estudios realizados, de tal manera que no es posible integrar y analizar los resultados para establecer detalladamente las relaciones quimiotaxonómicas del género.

OBJETIVO

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo general la generación de conocimientos sobre la estructura molecular de los constituyentes químicos secundarios de la planta comestible *Chenopodium nuttalliae* (nombre común: huauzontle), la cual se cultiva en la parte central de México y se consume ampliamente en nuestro país desde la época prehispánica.

PARTE EXPERIMENTAL

La planta *Chenopodium nuttalliae* Safford, fué recolectada el 17 de Agosto de 1991 en el plantío San Buenaventura, San Martín, Tlaxcala. Las muestras de referencia están depositadas en el Herbario Nacional, Instituto de Biología de la UNAM (EM 24915).

El material vegetal tallos, hojas e inflorescencias (las cuales en el presente trabajo se llamarán flores), se dejó secar a temperatura ambiente, obteniéndose 2.6 Kg de hojas y flores, y 2.8 Kg de tallos secos. Se realizó la separación de hojas y flores de los tallos, los cuales se sometieron separadamente a un proceso de maceración con cloroformo a temperatura ambiente, durante una semana. Posteriormente se eliminó el disolvente mediante un rotavapor, obteniéndose así 141 g de extracto de hojas y flores, y 19.42 g de extracto correspondiente a los tallos.

La metodología empleada fué la siguiente:

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones y no están corregidos. Las cromatografías en columna se efectuaron en sílica-gel 60 Merck (70-230 mesh ASTM). La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se siguió por cromatoplaça en sílica gel Merck F-254, usando como revelador sulfato cárico al 1% en ácido sulfúrico 2N. Los espectros de ir fueron corridos en soluciones de CHCl_3 . Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer RMU 6D de doble foco y utilizando la técnica de impacto electrónico con un potencial de ionización de 70 ev. Los espectros de RMN ^1H se determinaron en un aparato FT-80A Varian 200 ó 300 MHz, según se

indica. Los desplazamientos químicos están dados en ppm referidos al tetrametilsilano como referencia interna.

Inicialmente se describirá el proceso experimental seguido para el extracto de hojas y flores, y posteriormente el correspondiente a los tallos.

SEPARACION DE LOS CONSTITUYENTES DEL EXTRACTO DE HOJAS Y FLORES.

El extracto de hojas y flores (141 g), fué adsorbido en 150 g de sílice, aplicándolo a una columna de vidrio y desarrollando la cromatografía a presión reducida. La columna fué empacada con 860 g de sílica gel utilizando como fase móvil inicial hexano, obteniendo eluatos de 500 ml.

Al utilizar hexano 100% se obtuvieron un total de 167 fracciones. Gradualmente se cambió la polaridad de la columna, utilizando hexano:AcOEt a diferentes concentraciones, conforme fueron eluyendo los diversos compuestos. Así se obtuvieron las siguientes fracciones con los respectivos sistemas de eluyentes: hexano:AcOEt (95:5): 33 fracciones; hexano:AcOEt (90:10): 12 fracciones; hexano:AcOEt (85:15): 6 fracciones; hexano: AcOEt (1:1): 17 fracciones; AcOEt (100%): 23 fracciones; y finalmente la columna se lavó con acetona, obteniéndose 36 fracciones.

Se llevó a cabo un análisis comparativo por CCF de las fracciones reunidas, con el objeto de realizar un análisis

apropiado y lograr la separación de los compuestos presentes en las diversas fracciones.

Las fracciones 1-120 fueron reunidas obteniéndose un peso de 12.72 g. Este residuo orgánico muestra 2 señales en IR (CHCl_3) cm^{-1} (2924, 2853) con un p.f. = 67-70°C. Al igual que las fracciones 121-189, estas fracciones fueron identificadas como una mezcla de ácidos grasos esterificados con alcoholes lineales, de fórmula general (15).

COLUMNA CN1: Las fracciones 190-205, eluidas con hexano:AcOEt (95:5) de la columna original, fueron reunidas, obteniéndose 7.87 g de residuo. Este fué adsorbido en sílica gel y se aplicó a una columna cromatográfica a presión normal, empacada con sílice 70-230 en relación 1:60 al peso del extracto, utilizando como fase móvil hexano.

De las fracciones 80-99 de la columna CN1 se obtuvieron 1.776 g de un sólido blanco de p.f. = 64-66°C, eluido con hexano:AcOEt (8:2). Este sólido presentó en el espectro de IR (CHCl_3) señales en 2954, 2853 cm^{-1} , y por caracterización espectroscópica corresponde a una mezcla constituida por alcoholes lineales saturados de estructura general (16). Se llevó acabo la acetilación de dicho compuesto, obteniéndose como derivado acetilado a una mezcla muy similar espectroscópicamente al acetato de octadecilo (17).

La fracción 153 de la misma columna, eluida con hexano:AcOEt 7:3, presentó un sólido blanco de p.f. = 72-74°C, 229 mg, el cual

fué identificado como una mezcla de alcoholes lineales insaturados de fórmula general (18).

COLUMNA CN2: Las fracciones 238-243 de la columna original se reunieron obteniéndose 3.12 g de residuo. Este fué adsorbido en sílica gel y se aplicó a una columna abierta empacada con sílice 70:230 relación 1:30 con respecto al peso del extracto, utilizando como fase móvil hexano. El total de las fracciones obtenidas fué de 297, donde la fracción 176-233, al ser analizada por CCF, mostró la presencia de 2 manchas homogéneas y constantes. Este residuo fué aplicado en una columna cuyo desarrollo se describe a continuación.

COLUMNA CN2': Las fracciones 176-233 de la columna CN2 se reunieron obteniéndose 1.22 g, los que se adsorbieron en sílica gel y se aplicaron a una columna cromatográfica empacada con sílice 70:230 con relación 1:30, utilizando hexano como fase móvil. En las fracciones 47-63 se obtuvo una mezcla de 2 sustancias, las cuales eluyen con un sistema hexano:AcOEt (7:3). Se reunieron estos residuos (0.346 g) y se aplicaron a 2 cromatoplasmas preparativas utilizando un sistema de elución CHCl_3 :EtOH (96:4), desarrollando la cromatoplasma por 2 ocasiones. Este procedimiento permitió la obtención de 6.3 mg de los ésteres de β -sitosterilo (19,20), y 6' octadeca (9Z, 12Z) dienoyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (21)

Los datos físicos, espectroscópicos, y espectrométricos

de las sustancias y sus derivados se describen al finalizar la descripción del aislamiento.

COLUMNA CN3: Las fracciones 255-278 de la columna original, eluidas con AcOEt (100%), fueron reunidas (3 g), adsorbidas en sílicagel, y aplicadas a una columna cromatográfica empacada con sílice 70:230 suspendida en cloroformo en relación 1:30, obteniendo eluatos de 200 ml. La fracción 80-95 eluida con CHCl₃-Acetona 9:1, mostró la presencia de un sólido soluble en cloroformo (25 mg), la cual corresponde presumiblemente a una mezcla de esteres de una hexofuranosa, de fórmula general (22). La acetilación de esta muestra genera la mezcla de esteres de hexofuranosa acetilada, de fórmula general (23). Las fracciones 150-190, eluidas con CHCl₃: acetona 4:1, presentaron 2 manchas no homogéneas, las cuales se reunieron obteniéndose 1 g. Este residuo se purificó posteriormente. La fracción 219-226, eluida con cloroformo:acetona (1:1), mostró la presencia de un sólido blanco soluble únicamente en EtOH (10.8 mg). Debido a la cantidad tan pequeña de material disponible no fué posible continuar su análisis.

COLUMNA CN4: Las fracciones 280-298 de la columna original, que corresponden a las de mayor polaridad, se reunieron obteniéndose 1.22 g de residuo. Este se adsorbió en sílica gel y se aplicó a una columna cromatográfica utilizando como fase móvil cloroformo:acetona 9:1, colectándose eluatos de 200 ml. Las

fracciones 89-135 mostraron la presencia de un compuesto no muy homogéneo y no aislado con anterioridad (48.7 mg). La purificación de este compuesto se realizó posteriormente.

COLUMNA CN5: Las fracciones 150-190 de la columna CN3 se reunieron, ya que mostraban la presencia de 2 sustancias. Este residuo (1 g), se adsorbió en sílica gel y se aplicó a una columna abierta empacada con sílice 70-230, utilizando como fase móvil cloroformo 100%. De las fracciones 48-74 se observó la presencia de un sólido blanco soluble únicamente en EtOH, el cual mostraba impurezas. La decantación repetida del sólido y la comparación directa del mismo con los obtenidos de las fracciones 48-74 de la columna CN5 y de las fracciones 89-135 de la columna CN4, permitió concluir que se trata del mismo compuesto, por lo que se reunieron, obteniéndose 60 mg de un sólido de p.f. > 700 °C el cual se identificó como el β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (26). La acetilación de este producto natural permitió obtener el derivado acetilado (27).

SEPARACION DE LOS CONSTITUYENTES DEL EXTRACTO DE LOS TALLOS.

El extracto clorofórmico de los tallos de *Chenopodium nuttalliae* (19.2 g) fué adsorbido en sílice 70:230 y se aplicó a una columna cromatográfica abierta empacada con sílice 70:230 (600 g), utilizando como fase móvil cloroformo, colectándose eluatos

de 500 ml. Los datos físicos, espectroscópicos y espectrométricos de las sustancias aisladas se informan más adelante.

El desarrollo de esta columna permitió la obtención de 287 fracciones, utilizando un gradiente de elución de cloroformo-AcOEt. Las fracciones 95-150, eluidas en CHCl₃:acetona 3:2 se reunieron, obteniéndose 1.76 g de residuo. El análisis mediante CCF de esta muestra manifestó un comportamiento no homogéneo, pero similar a las fracciones 47-63 de la columna CN2'. La identidad de los datos espectroscópicos permitió concluir que este residuo estaba constituido de una mezcla de esteres de β -sitosterilo(19,20) y 6'octadeca-(9Z,12Z)-dienoyl- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (21). Las fracciones 151-175, eluidas con CHCl₃-acetona 2:3, permitieron la obtención de un sólido blanco amorfo insoluble en hexano, el cual se filtró, obteniéndose 142 mg de un sólido de pf 139-141 °C. Esta muestra no se encontró presente en los residuos analizados del extracto de hojas y flores, y fué caracterizado como una mezcla compleja de sustancias entre las cuales se encuentran esteres de β -D-alopiranososa (24), ya que de la fracción acetilada se obtuvo una mezcla de donde se caracterizó de manera preliminar a esteres de β -D-alopiranososa peracetilada (25).

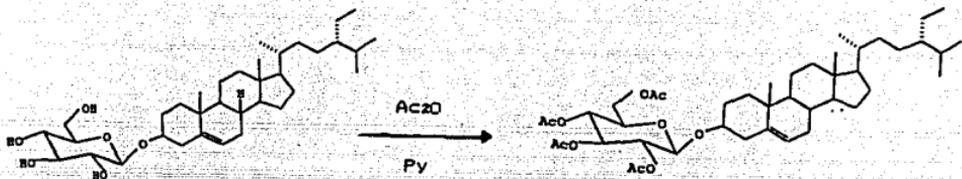
Las fracciones 183-193 se reunieron y mostraron la presencia de un sólido blanco amorfo, por lo que se filtraron repetidamente, para la obtención de 195.7 mg de un residuo con pf. mayor a 300 °C, identificado como β -D-glucopiranosido de

β -sitosterilo (26), también presente en el extracto de hojas y flores de la planta. La columna se lavó finalmente con acetona.

COLUMNA CNT1: Las fracciones 95-150 obtenidas de la columna original (1.76 g) se adsorbieron en sílice y se aplicaron a una columna cromatográfica empacada con sílice 70:230 (40 g), utilizando como fase móvil inicial CHCl_3 y gradiente de CHCl_3 -AcOEt. Se obtuvieron 51 fracciones, y la columna se lavó con acetona. De las fracciones 23-44 se obtuvieron 107 mg de un sólido, el cual fué identificado como 6'-octadecanoil- β -D-glucósido de β -sitosterilo (28). La acetilación de esta muestra permitió obtener el derivado peracetilado 29 (6'-Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo peracetilado). Este fué el último compuesto aislado de los tallos.

Acetilación de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (26)

50 mg de β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo se hicieron reaccionar con 1 ml de anhídrido acético en piridina (1 ml) durante 1 hora a temperatura ambiente y con agitación magnética continua (el control de la reacción se llevó a cabo por CCF). Una vez concluida la reacción, se destruyó el exceso de anhídrido acético con aproximadamente 10 g de hielo picado. Se llevaron a cabo 6 extracciones con 10 ml de acetato de etilo cada una, y la fase orgánica total se lavó con solución al 10% de HCl, para eliminar la piridina (como clorhidrato) e inmediatamente después se procedió a lavar la fase orgánica con solución saturada de bicarbonato de sodio, para eliminar el ácido acético (producto de la reacción de anhídrido acético y agua) y el exceso de HCl. Por último se lavó con agua, para eliminar remanentes de la reacción. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, y se concentró a presión reducida, obteniéndose 32 mg de un sólido, el cual se recristalizó repetidamente de EtOH-AcOEt, obteniéndose finalmente 10 mg de un sólido blanco de pf. 149-152 °C, el cual fue identificado como tetracetil- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (27).



(26)

(27)

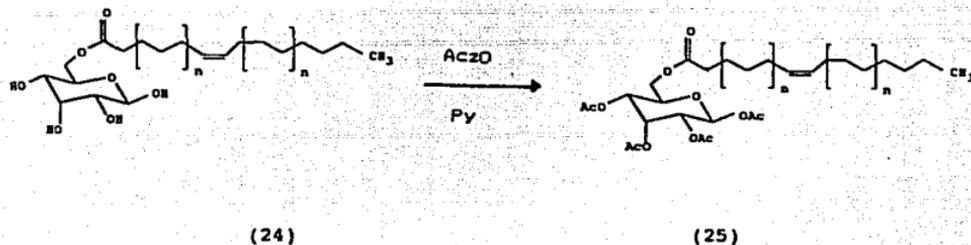
IR ν_{max} (CHCl₃) cm⁻¹: 3045, 3031, 2957, 2870, 1753, 1464, 1370, 1244, 1038

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃-DMSO, espectro 18): δ 5.36(m, H-6), 5.21 (dd, J=9.5 y 9.5 Hz, H-3'), 5.08 (dd, J = 9.5 y 9.5 Hz, H-4'), 4.96 (dd, J = 9.5 y 8.1 Hz, H-2'), 4.59 (d, J = 8.1 Hz, H-1'), 4.24 (dd, J = 12.1 y 5.3 Hz, H-6'), 4.12 (dd, J = 12.1 y 2.2 Hz, H-6'), 3.67 (m, H-5'), 3.49 (m, H-3), 2.08, 2.05, 2.03, 2.01 (singuletes, CH₃CO), 1.01 (s, H - 19), 0.92 (d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.85 (t, J = 7, 8 Hz, H-29), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.81 (d, J= 6.9 Hz, H-27), 0.69 (s, H-18).

EM (m/z, % , espectro 19): 413 (M⁺- GlpAc₄, 0.4), 331 (GlpAc₄, 14.6), 271 (GlpAc₄-AcOH, 4.9), 211 (GlpAc₄-2AcOH, 3.7), 151 (GlpAc₄-3AcOH, 0.5), 91(GlpAc₄-4AcOH, 6.1).

Acetilación de la mezcla de ésteres de β -D-alopiranosas.

La técnica de acetilación empleada para este producto natural es la misma que se describió para la acetilación del compuesto anterior. El tiempo de reacción en este caso fué de 2 horas, obteniéndose 32.1 mg de un sólido blanco con p_f mayor de 270°C , correspondiendo tentativamente a una mezcla de ésteres de β -D-alopiranosas acetilada (25).



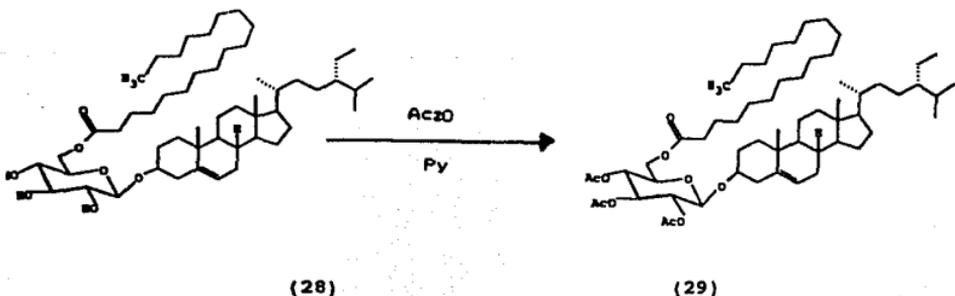
IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} : 2926, 2854, 1754, 1683, 1521, 1463, 1371, 1046, 970.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , espectro 14): δ 6.6 (d, H-1), δ 5.38 (m, $-\text{C}=\text{C}-$), δ 5.10 (dd, H-4), δ 4.93 (ddd, H-6), δ 4.40 (ddd, H-5), δ 4.35 (dd, H-2), δ 4.02 (dd, H-3), δ 2.02, 2.05, 2.09, 2.1 (singuletes, CH_3CO), δ 1.25 (s amplio, $(-\text{CH}_2-)_n$), δ 0.90 (t, CH_3-CH_2-).

COSY ^1H (200 MHz, CDCl_3 , espectro 15): se observa la correlación existente del hidrógeno del C-1 (δ 6.58) con el hidrógeno del C-2 (δ 4.35), el H-2 correlaciona con el H-3 (δ 4.02), el H-4 (δ 5.10) correlaciona con H-5 (δ 4.40) y la correlación de protones vinílicos (δ 5.36) con los metilenos de una cadena carbonada (δ 2.05).

Acetilación de 6'Octadecanoil- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (28).

La técnica de acetilación empleada para este compuesto, es la misma que se describió anteriormente. El tiempo de reacción en éste caso fué de 1 hora para 40 mg. de compuesto. Se obtuvieron 28.9 mg de 6'Octadecanoil- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo peracetilado (29), pf. 116-119 $^\circ\text{C}$, como un sólido amorfo.



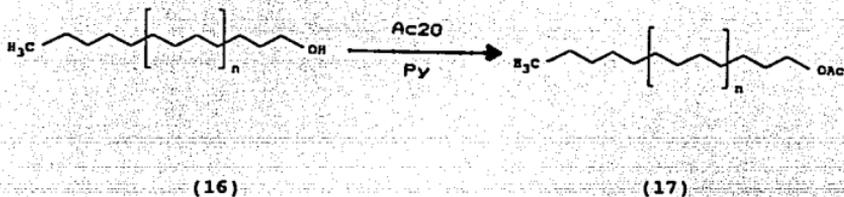
IR ν_{\max} (CHCl₃) cm^{-1} : 2956, 2927, 1754, 1464, 1372, 1170, 1039, 909.

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃, espectro 22): δ 5.36 (d, H - 6), 5.21 (dd, J = 9.5 y 9.5 Hz, H-3'), 5.06 (dd, J = 9.5 y 9.5 Hz, H-4'), 4.96 (dd, J = 9.5 y 8.1 Hz, H-2'), 4.59 (d, J = 8.1 Hz, H-1'), 4.24 (dd, J = 12.1 y 5.5 Hz, H-6'), 4.12 (dd, J = 12.1 y 2.9 Hz, H-6'), 3.67 (ddd, J = 9.5, 5.5, 2.9 Hz, H-5'), 3.49 (m, H-3), 2.30 (t, J = 7.3 Hz, H-2''), 2.07, 2.03, 2.01 (singuletes, CH₃CO), 1.62 (m, H-3'), 1.26 (s, amplio -(CH₂)_n), 1.01 (s, H - 19), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, H-18''), 0.92 (d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.85 (t, J = 7.8 Hz, H-29), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.81, (d, J = 6.9 Hz, H-27), 0.69 (s, H-18).

EM: (m/z, %): M⁺ (C₅₉H₁₀₀O₁₀) PM: 968; M⁺-C₃₀H₅₀ O₉ (414, 1%), 414- H₂O (396, 100 %), 396 -CH₃ (381, 14.6%), M⁺-C₄₀H₆₆O₁₀ (262, 3.7%), M⁺-C₄₂H₆₈O₁₀ (239, 82.3%).

Acetilación de la Mezcla de Alcoholes Lineales Saturados. (16)

La técnica de acetilación empleada para esta muestra fué la misma que se describió anteriormente. El tiempo de reacción fué de 2 hrs 30 min. para 59 mg. de compuesto. Se obtuvieron 53.2 mg de un sólido que mostró una notable similitud con las características espectroscópicas del acetato de octadecilo (17).



pf. = 58-60°C.

IR ν_{max} (CHCl₃) cm⁻¹: 2926, 2853, 1727, 1465, 1367, 1245, 1035.

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃, espectro 6): δ 4.05 (t, -CH₂-OAc, J=7 Hz), 1.25 (s amplio, -(CH₂)_n), 2.04 (s, OAc), 0.90 (m, CH₃-CH₂-).

EM m/z (I.E., 8, espectro 4): Ver tabla 3

RMN¹³C (200 MHz, CDCl₃, espectro 7): δ 66 (C-OAc), δ 15 (-CH₃)
 δ 22-42 (-CH₂)_n

Acetilación de la Mezcla de Esteres de Hexofuranosa (22).

Se acetilaron 20 mg de la mezcla de esterres de hexofuranosa mediante la técnica descrita con anterioridad, obteniéndose 16.2 mg de un sólido caracterizado presumiblemente como una mezcla de esterres de hexofuranosa acetilada (23).

ESTER DE HEXOFURANOSA

(22)

IR ν_{\max} (CHCl₃)cm⁻¹: 3367, 2925, 2851, 1743, 1665, 1538, 1462, 1371, 1225, 1173, 1047, 975, 759.

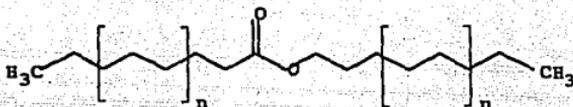
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, espectro 12): δ 5.36 (m, -C=C-), δ 4.7 (m, H-C-O-C-), δ 4.15 (t, -CH₂-O-), δ 2.0, 2.02, 2.05, 2.09 (singletes, CH₃CO), δ 1.27 (s amplio (-CH₂-)).

ESTER DE HEXOFURANOSA

ACETILADO.

(23)

ASIGNACIONES:

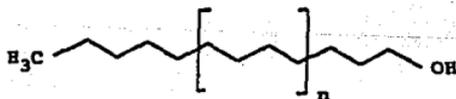


(15)

p.f. = 64-66°C.

IR ν_{max} (CHCl₃) cm^{-1} : 2926, 2853, 1723, 1465, 1360, 1275, 1180

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, espectro 1) : δ 4-4 (t, -CH₂-O-), 2.36 (-C=O), 1.25 (s amplio (-CH₂)_n), 0.90 (t, CH₃).



(16)

p.f. = 64-66°C.

IR ν_{\max} (CHCl₃) cm^{-1} : 3290, 2992, 2845, 1520, 1510.

RMN ¹H (200 MHz CDCl₃, espectro 2): δ 3.63 (t, -CH₂-OH, J=7 Hz), 1.25 (s amplio, (-CH₂)_n), 0.90 (m, CH₃-CH₂-).

EM m/z (IE, %, espectro 3): Ver tabla 2.

RMN ¹³C (200 MHz, CDCl₃, espectro 5): 14.2 (C_{n+3}), 22.5 (C_{n+2}), 25.9 (C₋₃), 29.9 (C_n), 32.1 (C_{n+1}), 32.9 (C₋₂), 62.8 (C₋₁).

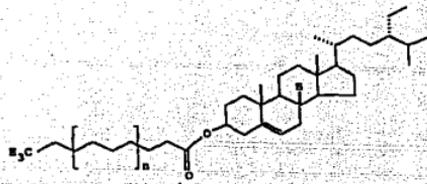


(18)

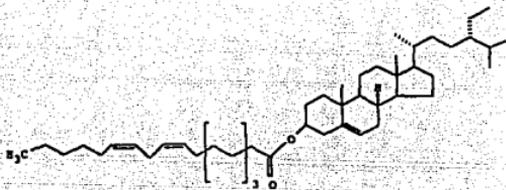
pf. 72-74°C

IR ν_{\max} (CHCl₃) cm^{-1} : 3685, 3623, 3515, 2913, 2895, 1705, 1460

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, espectro 8): δ 3.64 (t, -CH₂-OH, H=7 Hz), 1.26 (s amplio (-CH₂)_n), 5.36 (t, C=C), 0.89 (t, CH₃-CH₂-).



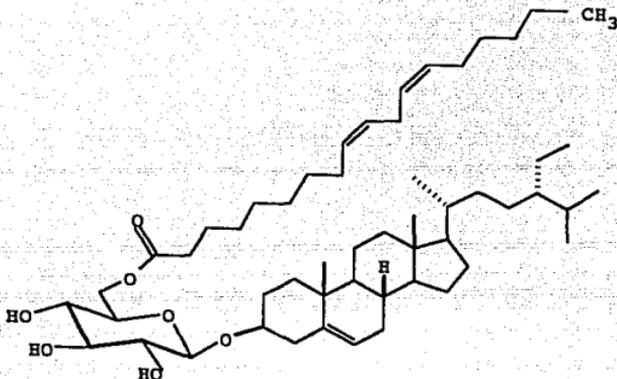
(19)



(20)

IR ν_{max} (CHCl₃) cm⁻¹: 2927, 2854, 1730, 1463, 1165, 1097, 1009

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, spectro 9): δ 5.36 (m, H-6), δ 3-72 (dddd, H-3), δ 2.79 (dd, -C=C-C-), δ 2.32 (m, H-2'), δ 1.25 (s, (-CH₂)_n), δ 0.90 (CH₃-CH₂).



(21)

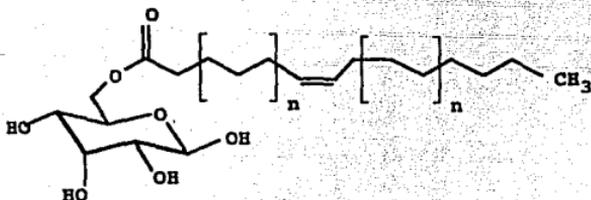
IR ν_{\max} (CHCl₃) cm⁻¹: 3600, 3486 (O-H), 3063 (=C-H), 2928 y 2855 (C-H), 1727 (-C=O), 1463, 1376, 1262, 1232, 1090 (-C-O).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, espectro 10): δ 5.36 (m, H-6, H-9'', H-10'', H-12'', H-13''), 4.52 (dd, J = 12.2 y 4.0 Hz, H-6'), 4.39 (d, J = 7.7 Hz, H-1'), 4.25 (dd, J = 12.2 y 5.3 Hz, H-6'), 2.79 (dd, J = 6.9 y 7.2 Hz, H-11''), 2.08 (m, H-8'', H-14''), 1.01 (s, H-19), 1.26 (s amplio, H-4'', H-5'', H-6'', H-7''), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.81 (d, J = 6.9 Hz, H-27), 0.69 (s, H-18).

Mezcla de esteres de Hexofuranosa (22).

IR ν_{\max} (CHCl₃) cm^{-1} : 3588, 3442, 3350, 2926, 2855, 1690, 1462, 1286, 1073.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, espectro 11): δ 5.36 (m, -C=C-), δ 2.75 (H-C-C=C-C-H), δ 1.25 (s amplio (-CH₂)_n), δ 0.90 (m, CH₃-CH₂).

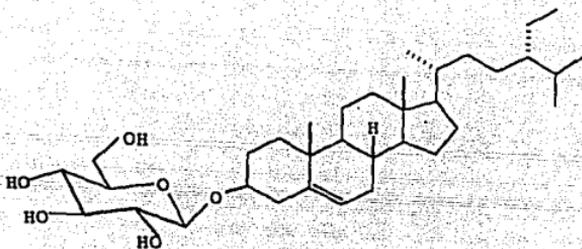


(24)

IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3320, 2919, 2844, 1620, 1465

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 204 nm, $c = 12,137$

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃, espectro 13): δ 7.5 (d, H), δ 5.38 (H-C=C-H), δ 1.26 (s amplio (-CH₂)_n), δ 0.9 (CH₃-CH₂).



(26)

pf. > 270°C.

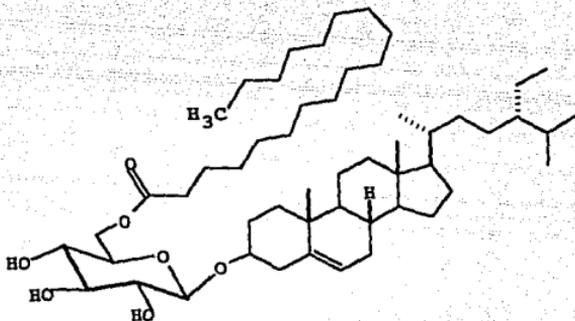
IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3380, 2915, 2883, 1505, 1320, 1025.

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃ + DMSO, espectro 16): δ 5,34 (m, H-6), 4.3(dd, H-1'), 4.29 (dd, J = 12.1 y 2.5 Hz, H-6'), 3.71 (m, H-5), 1.03 (s, H-19), 0.94 (d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.87 (t, J = 7.8 Hz, H-29), 0.81 (d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.79 (d, J = 6.9 Hz, H-27), 0.66 (s, H-18).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃ + DMSO, espectro 17): δ 11.45 (C-29), 11.59 (C-18), 18.97 (C-21), 19.43 (C-19), 21,07 (C-11), 22.64 (C-15), 25.65 (C-23), 28,72 (C-2, C-16), 29.08 (C-25), 29.24 (C-7,C-8), 33.94 (C-22), 33.94 (C-10), 35.69 (C-20), 36.85

(C-1), 39.84 (C-12), 41.89 (C-4,C-13), 45.38 (C-24), 52.03 (C-17),
55.60 (C-14), 62.05 (C-6'), 70.47 (C-4'), 73.31 (C-3',C-5'), 78.42
(C-3), 100 (C-1'), 121.5 (C-6).

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 205 nm, $c = 12,595$



(28)

pf. > 300°C.

IR ν_{max} (CHCl₃) cm^{-1} : 3593, 3429, 3024, 2927, 2855,
1727, 1463, 1378, 1164, 1089, 1015.

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃, espectro 20): δ 5.36 (m, H-6), 5.06
(dd, $J = 9.5$ y 9.5 Hz H-4'), 4.96 (dd, $J = 9.5$ y 8.1 Hz, H-2')
4.52 (dd, $J = 12.12$ y 4 Hz H-6'), 4.39 (d, $J = 7.7$ Hz H-1'), 4.24
(dd, $J = 12.2$ y 2.5 Hz, H-6'), 3.67 (m, H-5'), 3.49 (m, H-3), 2.30
(t, $J = 7.3$ Hz, H-2''), 1.27 (s amplio (-CH₂-)_n), 1.62 (m, H-3'),

DISCUSION DE RESULTADOS

1.01 (s, H-19), 0.98 (t, $J = 7,3$ Hz, H-18''), 0.92 (d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.85 (t, $J = 7.8$ Hz, H-29), 0.83 (d, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.81 (d, $J=6.9$ Hz, H-27), 0.69 (s, H-18).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃, espectro 21): δ 11.96 (q), 14.11 (q), 18,80 (q), 19.02 (q), 19.80 (q), 22.68 (t), 23.06 (t), 24.95 (t), 29.19 (d), 29.19-30.04 (t), 31.92 (d), 45.82 (d).

Cromatografías sucesivas del extracto clorofórmico de *Chenopodium nuttalliae* permitieron el aislamiento de varias mezclas de compuestos secundarios cuyas estructuras se establecieron por métodos químicos, espectroscópicos, espectrométricos y comparación con datos informados en la literatura para sustancias ya conocidas y relacionadas estructuralmente con las aisladas.

Las mezclas y los metabolitos secundarios aislados del extracto de hojas y flores fueron caracterizados como:

- Mezcla de ácidos grasos esterificados con alcoholes lineales.(15)
- Mezcla constituida por alcoholes lineales saturados.(16)
- Mezcla de alcoholes lineales insaturados.(18)
- Mezcla de esterés de β -sitosterilo.(19,20)
- 6'Octadeca (9Z,12Z) dienoyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo.(21)
- Mezcla de esterés de hexofuranosa.(22)
- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo.(26)

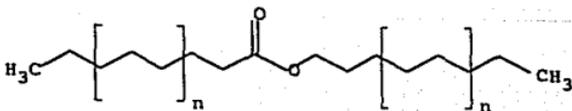
Del extracto correspondiente a los tallos se aisló y caracterizó un sólo producto natural también obtenido del extracto de hojas y flores y que corresponde al β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (26), obteniéndose como constituyentes adicionales a:

-Mezcla de esteres de β -D-alopiranos. (24)

-6'Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (28)

La discusión de la determinación estructural se realizará de acuerdo al orden de polaridad creciente en que se obtuvieron los diversos compuestos.

El compuesto de menor polaridad fué un sólido amorfo obtenido de un extracto de planta con hojas y flores. El espectro de RMN¹H de ésta sustancia (espectro 1) presenta señales en δ 2.30 correspondientes a protones α a un grupo carbonilo, y esto se corrobora en el espectro de ir con la presencia de una banda en 1723 cm⁻¹ correspondiente a un grupo carbonilo. Por otro lado, un triplete δ 4.40 indica la presencia de hidrógenos metilénicos geminales a oxígeno de esteres. Un singulete amplio centrado en δ 1.25 es atribuído a los hidrógenos correspondientes a los metilenos que forman parte de una cadena carbonada lineal saturada, siendo por lo tanto equivalentes magnéticamente, formando así la estructura de una mezcla de ácidos grasos esterificados con diferentes alcoholes lineales saturados, correspondiendo a la fórmula general 15. La longitud de los ácidos grasos varía de C-12 a C-20, que son los ácidos mas frecuentes en plantas superiores. La longitud de la cadena alcohólica del ester variará presumiblemente en proporciones similares. En la fórmula 15 se ejemplifica con los residuos de C-18 (ácido esteárico y alcohol estearílico), ya que la comparación con una muestra auténtica con éste ácido mostró similitudes notables.



(15)

Por otra parte se aisló un sólido blanco amorfo de pf. 64-66 °C, que corresponde a una mezcla de alcoholes lineales saturados, de acuerdo a las evidencias que se describen a continuación. El espectro de ir muestra la presencia de una banda en 3280 cm^{-1} correspondiente a un grupo hidroxilo. El espectro de RMN ^1H (espectro 2), muestra señales en δ 3.63 como un triplete ($J = 7\text{ Hz}$) que se asigna a los hidrógenos de un hidroximetileno. La señal singulete centrada en δ 1.25 se atribuye a los hidrógenos de los metilenos de una cadena carbonada lineal. A pesar de que la integración bajo la curva de cada señal puede dar evidencia del número de hidrógenos en la molécula, en este caso se observa un trazo promedio que incluye a varias sustancias, por lo que no se puede definir el número de hidrógenos.

El espectro de masas (espectro 3) de este sólido muestra una serie de señales correspondientes a diversos fragmentos. Estos picos pueden racionalizarse si se considera una mezcla compleja de alcoholes lineales cuya composición fluctúa de $\text{C}_{15}\text{-C}_{30}$ átomos de carbono. Tal composición está de acuerdo con los datos de masas de la muestra acetilada (espectro 4), que también muestra un patrón de fragmentación sólo racionalizable para una mezcla de sustancias, correspondiente a los derivados acetilados.

La Tabla 2 muestra la fórmula molecular, peso molecular, ión molecular menos agua de los alcoholes que presumiblemente son constituyentes de la mezcla.

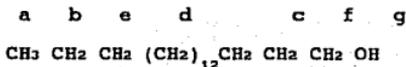
La Tabla 3 muestra la fórmula molecular, peso molecular y

ión molecular esperado menos CH_3COOH (ác. acético) de los derivados acetilados presentes en la mezcla.

De acuerdo a los datos mostrados en las tablas, puede presumirse la presencia de alcoholes $\text{C}_{15}, \text{C}_{16}, \text{C}_{17}, \text{C}_{18}, \text{C}_{19}, \text{C}_{20}, \text{C}_{22}, \text{C}_{26}, \text{C}_{28}$ y C_{30} .

La posibilidad de fragmentaciones alternas, no permiten confirmar proporción alguna. En particular, la pérdida de etileno de las moléculas naturales generan iones de la misma relación m/z que la pérdida de etileno de algunos fragmentos derivados de la pérdida de agua.

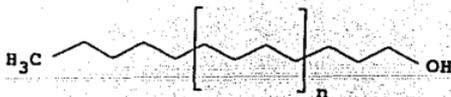
El espectro de RMN^{13}C (espectro 5) muestra una notable similitud con el espectro correspondiente al alcohol estearílico, el cual está publicado en la literatura⁽²⁴⁾ donde coinciden los desplazamientos químicos de los protones a,b,c,d,e,f,g.



a	δ 14.2	ppm.
b	δ 22.8	ppm.
c	δ 26.0	ppm.
d	δ 29.9	ppm.
e	δ 32.1	ppm.
f	δ 32.9	ppm.
g	δ 62.8	ppm.

Al igual que el espectro de RMN ^1H (espectro 2) para el mismo alcohol⁽²⁵⁾, la señal en δ 1.29 está asignada para los protones α , pero debido a que se trata de una mezcla, no se tiene la certeza de el número real de los metilenos presentes en la mezcla.

El espectro de RMN ^1H para el producto acetilado (espectro 6), presenta un triplete en δ 4.05 para hidrógenos metilénicos unidos a acetato. El singulete δ 2.04 corresponde al acetilo terminal y un singulete en δ 1.25 se asigna a la serie de metilenos presentes en la mezcla. El espectro de RMN ^{13}C (espectro 7) del producto acetilado, muestra en δ 66.5 la resonancia del carbono directamente unido a oxígeno y en δ 15.50 ppm. señales asignables a grupos metilo. Los carbonos de los metilenos se observan en la región de δ 22-42 ppm. La conjunción de estos datos sugieren la estructura del acetato de octadecilo (acetato estearílico, C-18) (17), como constituyente prototipo de ésta mezcla. Los datos analizados permiten inferir que las sustancias que integran esta mezcla son principalmente alcoholes lineales saturados.



(16)

TABLA 2.

Fórmula molecular	PM	PM - H ₂ O	(%)
C ₁₅ H ₃₂ O	228	210	1 %
C ₁₆ H ₃₄ O	242	224	1 %
C ₁₇ H ₃₆ O	256	238	1 %
C ₁₈ H ₃₈ O	270	252	1 %
C ₁₉ H ₄₀ O	284	266	1 %
C ₂₀ H ₄₂ O	298	280	1 %
C ₂₁ H ₄₄ O	312	294	No se observa
C ₂₂ H ₄₆ O	326	308	1 %
C ₂₃ H ₄₈ O	340	322	No se observa
C ₂₄ H ₅₀ O	354	336	< a 1%
C ₂₅ H ₅₂ O	368	350	No se observa
C ₂₆ H ₅₄ O	382	364	< a 1%
C ₂₈ H ₅₈ O	410	392	< a 1%
C ₃₀ H ₆₂ O	438	420	< a 1%

TABLA 3.

Fórmula molecular	PM	PM - CH ₃ COOH	(%)
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	210	1 %
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	224	1 %
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	238	1 %
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	252	1 %
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	266	No se observa
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	280	No se observa
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	294	1 %
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	308	No se observa
C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	322	No se observa
C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396	336	< a 1%
C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410	350	No se observa
C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424	364	< a 1%
C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452	392	< a 1%
C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	420	< a 1%

Un sólido blanco de pf. 72-74 °C, fué aislado de las fracciones de mediana polaridad del extracto de hojas y flores. Este está constituido por una mezcla de alcoholes lineales, por el análisis de los datos que se describen a continuación.

El espectro de RMN¹H (espectro 8), muestra características muy similares al espectro descrito anteriormente, ya que muestra señales en δ 3.64 como triplete ($J = 7$ Hz), correspondiente a los hidrógenos de un oximetileno y un singulete en δ 0.89 atribuido a un metilo terminal.

Un singulete amplio centrado en δ 1.26 corresponde a una cadena carbonada lineal insaturada, corroborándose la insaturación por la presencia de un triplete centrado en δ 5.36 para hidrógenos vinílicos vecinales a metilenos.

Las señales observadas en el espectro de RMN¹H, muestran una notable similitud con el trazo del espectro del *cis*-9-octadecen-1-ol publicado en la literatura⁽²⁶⁾ aunque se presenten ciertas diferencias en los desplazamiento, atribuibles a las diferentes condiciones experimentales en que se obtienen los espectros (disolventes, sensibilidad del instrumento, entre otras).

La representación esquemática de las asignaciones del *cis*-9-octadecen-1-ol identificable como producto natural se muestran en la figura 2.

Un sólido blanco de pf. 72-74 °C, fué aislado de las fracciones de mediana polaridad del extracto de hojas y flores. Este está constituido por una mezcla de alcoholes lineales, por el análisis de los datos que se describen a continuación.

El espectro de RMN¹H (espectro 8), muestra características muy similares al espectro descrito anteriormente, ya que muestra señales en δ 3.64 como triplete ($J = 7$ Hz), correspondiente a los hidrógenos de un oximetileno y un singulete en δ 0.89 atribuido a un metilo terminal.

Un singulete amplio centrado en δ 1.26 corresponde a una cadena carbonada lineal insaturada, corroborándose la insaturación por la presencia de un triplete centrado en δ 5.36 para hidrógenos vinílicos vecinales a metilenos.

Las señales observadas en el espectro de RMN ¹H, muestran una notable similitud con el trazo del espectro del *cis*-9-octadecen-1-ol publicado en la literatura⁽²⁶⁾ aunque se presenten ciertas diferencias en los desplazamiento, atribuibles a las diferentes condiciones experimentales en que se obtienen los espectros (disolventes, sensibilidad del instrumento, entre otras).

La representación esquemática de las asignaciones del *cis*-9-octadecen-1-ol identificable como producto natural se muestran en la figura 2.

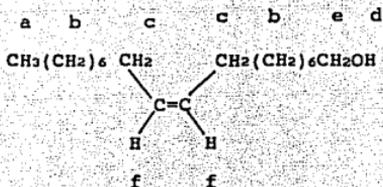
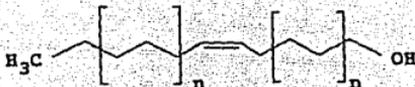


Figura 2.

Asignaciones informadas en la literatura	Asignaciones correspondientes al compuesto (18).
--	--

a	δ 0.88 ppm	δ 0.88 ppm.
b	δ 1.29 ppm	δ 1.25 ppm.
c	δ 1.97 ppm	δ 1.95 ppm.
d	δ 2.87 ppm	δ 2.40 ppm.
e	δ 3.49 ppm	δ 3.61 ppm.
f	δ 5.25 ppm	δ 5.30 ppm.

Debido a que la metodología aplicada no permite determinar de manera exacta el número de hidrógenos y las proporciones relativas de los constituyentes de la mezcla, podemos concluir que esta fracción está constituida por cierto número de alcoholes lineales insaturados (18). De acuerdo a que la mezcla de alcoholes lineales saturados fluctúan entre C-15 y C-30, es posible suponer que ésta mezcla de alcoholes insaturados posea un número análogo de carbonos (n=6 a 10).



(18)

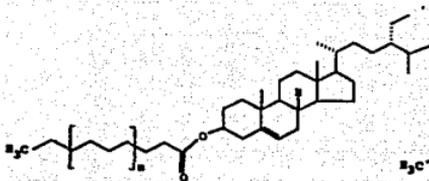
De las fracciones subsiguientes, se obtuvo una mezcla de compuestos que no fué posible separar en sus componentes por la proporción minoritaria presente en el extracto. Sin embargo, el análisis de los datos del espectro de RMN ¹H (espectro 9) correspondiente a dicha mezcla permite identificar los constituyentes principales de ésta, los cuales son esteroides de β-sitosterilo (19) y (20), de acuerdo a las evidencias que se describen a continuación.

La región de δ 0.69-1.01 del espectro de RMN ¹H (espectro 9) muestra el mayor número de señales las cuales corresponden a los hidrógenos de los metilos del β-sitosterol para ambos compuestos. Las señales presentes en δ 3.72 corresponden a una señal múltiple que debe ser un dddd, la cual se atribuye al hidrógeno en C-3 del esqueleto del esteroide y que es geminal a un éster. En δ 5.36 se observa una señal compleja, la cual se atribuye al hidrógeno vinílico H-6 del esteroide, y por la complejidad de la misma debe

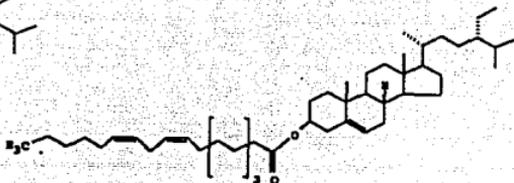
corresponder también a las insaturaciones de la cadena lateral. Estas asignaciones están de acuerdo con los datos informados en la literatura para hidrógenos vinílicos en cadenas de ácidos grasos.⁽²⁷⁾

La presencia de estas cadenas se corrobora por la señal en δ 2.79 que indica la presencia de hidrógenos doblemente alílicos, por lo que se puede inferir la presencia del residuo 9Z,12Z octadecenoilo (resuduo de ácido linoleico), de acuerdo a las resonancias informadas para estructuras análogas.⁽²⁷⁾ El singulete centrado en δ 1.25, corresponde a los hidrógenos correspondientes a los metilenos de una cadena carbonada lineal.

La discusión de los datos espectroscópicos permite deducir que el residuo bajo análisis se trataba de una mezcla de esteres de β -sitosterilo, ya que la integral bajo la curva de la señal asignada a los hidrógenos vinílicos no corresponde a una sustancia pura, infiriéndose por lo tanto, la presencia de varios residuos de ácido graso. Se ha informado la presencia de esteres de β -sitosterol en varias fuentes naturales, en particular, del plátano (*Musa paradisiaca*), se ha encontrado que el residuo ácido puede ser de ácido linoleico (*cis,cis*, 9Z,12Z-octadecadienoico), ácido linolénico (*cis,cis,cis* 9Z,12Z,15Z octadecatrienoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico).⁽²⁸⁾ Los datos analizados para la muestra aislada de *Ch. graveolens* pueden corresponder a una mezcla análoga, pero en diferentes proporciones.



(19)



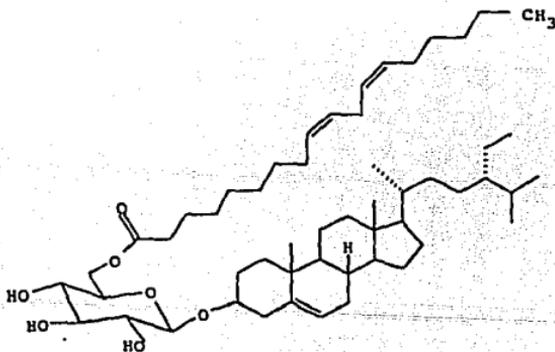
(20)

De las fracciones de polaridad media, se obtuvo un compuesto de notable homogeneidad en su comportamiento cromatográfico en diferentes mezclas de disolventes, por lo que se concluyó que se trataba de una sustancia pura, o bien, que las impurezas se encontraban en una proporción no mayor del 5%. Este compuesto muestra en su espectro de RMN ¹H (espectro 10), un triplete ($J = 7.3$ Hz) en δ 2.30 que integra para 2 hidrógenos α a un grupo carbonilo. Este grupo funcional se corrobora por el espectro de IR donde se observa una banda en 1727 cm^{-1} . El multiplete en δ 5.37 corresponde a los hidrógenos vinílicos presentes en la molécula.

Por otro lado, la presencia de un singulete amplio en δ 1.25 que integra para 14 hidrógenos sugiere la presencia de 7 metilenos equivalentes magnéticamente y que corresponden a los presentes en una cadena lineal. La señal en δ 2.79 que aparece

como un triplete es consistente con hidrógenos doblemente alílicos, de lo cual se deducen dos insaturaciones en la cadena lateral, presumiblemente en las posiciones 9 y 12 (vide infra).

El espectro de ir muestra una banda amplia en la región de 3349-3600 cm^{-1} característica de grupos hidroxilos, los cuales se confirman en el espectro de RMN ^1H (espectro 10) donde en δ 3.50 resuenan señales complejas que presumiblemente corresponden a los hidrógenos geminales a hidroxilos presentes en un residuo de hexopiranos. La comparación de los datos espectroscópicos del producto natural aislado de *Ch. nuttalliae* con los informados en la literatura para 6'-octadeca(9Z,12Z)dienoyl- β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (21),^(27,29) una sustancia aislada de *Typha latifolia* (Typhaceae), permiten concluir que se trata de la misma sustancia.



(21)

El siguiente compuesto aislado en orden de polaridad creciente del extracto de hojas y flores no logró caracterizarse estructuralmente, debido a que resultó una mezcla compleja de sustancias en cantidad minoritaria. La aproximación estructural que se logró se describe a continuación.

Esta muestra está constituida por alcoholes acetilables, ya que la esterificación de esta sustancia con anhídrido acético y piridina proporcionó un derivado aparentemente homogéneo en cromatografía analítica. Lo anterior se corrobora por la banda de $3350-3588\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de ir del producto natural, el cual posee también un grupo carbonilo, por la banda presente en 1690 cm^{-1} .

Por otro lado, el espectro de RMN ^1H (espectro 11) muestra un singlete amplio en δ 1.25 que integra para los hidrógenos correspondientes a los metilenos que forman parte de una cadena lineal insaturada, ya que en δ 5.35 se observa un multiplete correspondiente a los hidrógenos vinílicos presumiblemente presentes en una cadena alifática.

El derivado acetilado muestra la presencia de una banda en $3300-3367\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de ir, determinándose que esta molécula posee un grupo hidroxilo no acetilable (posiblemente terciario), así como una serie de grupos carbonilos, de los grupos acetilos, los cuales se manifiestan por la banda amplia presente en 1743 cm^{-1} .

El espectro de RMN ^1H del derivado acetilado (espectro 12) de ésta muestra presenta notables diferencias con respecto al

espectro del producto natural (espectro 11). El poliéster manifiesta la presencia de un singulete amplio en δ 1.27 que integra para los hidrógenos correspondientes a los metilenos presentes en una cadena carbonada lineal insaturada. En la región de δ 2.00-2.09 aparecen cuatro singuletes atribuibles a los cuatro grupos acetatos presentes en el derivado. Por otro lado, en δ 4.15 aparece un triplete que se asigna a los hidrógenos de un metileno geminal a un éster, y en δ 4.60 se observan varias señales complejas que presumiblemente corresponden a un hidrógeno unido a un carbono geminal a un éter.

La región de δ 4.9-5.3 presenta varias señales, que por su desplazamiento químico corresponden a hidrógenos geminales a acetatos, y en δ 5.75 aparece un multiplete atribuible a hidrógenos vinílicos. Por la conjunción de los datos anteriores podemos suponer que la estructura de este derivado presenta cuatro grupos acetato, un éster (o ésteres) de ácido(s) graso(s), que pueden fluctuar de C-12 a C-20, un grupo hidroxilo, e insaturaciones en la cadena lineal. La integración de los datos analizados hasta ahora permite suponer que la muestra consiste en una mezcla de glucosil ésteres, siendo la parte del carbohidrato posiblemente una hexofuranosa (por la presencia de un alcohol no acetilable), y la parte del ácido en el éster, los correspondientes a las mezclas analizadas anteriormente (22).

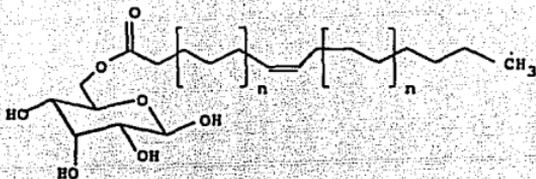
Uno de los compuestos cromatográficamente homogéneos aislado de los tallos de *Ch. nuttalliae* posee grupos hidroxilos, por la banda que se presenta en $3200-3350\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de ir. El espectro de RMN ^1H (espectro 13), muestra la presencia de un hidrógeno desplazado a campo muy bajo, en δ 7.50, y otra señal compleja centrada en δ 5.38, atribuida presumiblemente a hidrógenos vinílicos. En el intervalo de δ 4.20 a 3.30 se observan una serie de señales que se sobreponen con la señal correspondiente a la humedad presente en la mezcla de disolventes utilizada ($\text{CHCl}_3\text{-DMSO}$), por lo que no es posible hacer asignaciones. Un singulete amplio centrado en δ 1.26 corresponde a los hidrógenos de los metilenos presentes en un residuo de ácido graso.

Recristalizaciones sucesivas del sólido obtenido de la acetilación de la muestra proporcionó una sustancia cuyo espectro de RMN ^1H difiere significativamente del espectro de la materia prima, por lo que puede suponerse que posiblemente el producto natural sea una mezcla de sustancias, y que al acetilar, se obtiene otra mezcla de proporciones diferentes.

El espectro de RMN ^1H del producto aislado de la acetilación (espectro 14), muestra la presencia de cuatro singuletes en δ 2.01-2.20, estableciéndose que la molécula posee cuatro grupos acetilo, lo que sugiere la presencia de un carbohidrato de seis átomos de carbono, ciclizado presumiblemente como una piranosa. El doblete en δ 6.58 puede asignarse a un hidrógeno anomérico desplazado a campo bajo, y la presencia de una cadena lineal

carbonada (residuo de ácidos grasos) puede deducirse por el singulete centrado en δ 1.25.

Por otro lado, en el espectro COSY (espectro 15), es posible observar tres correlaciones debidas a los hidrógenos geminales a los acetatos en el azúcar, que son H-1 (δ 6.58) con H-2 (δ 4.35), H-2 con H-3 (δ 4.02), y H-4 (δ 5.10) con H-5 (δ 4.40), además de la correlación existente entre la señal asignada a los hidrógenos vinílicos (δ 5.36) con los hidrógenos de los metilenos alílicos de la cadena carbonada (δ 2.05). De acuerdo con el desplazamiento químico a campo bajo del protón anomérico, el cual es α , por la constante de acoplamiento trans- diaxial ($J = 10$ Hz), es posible suponer su vecindad espacial al grupo acetato ubicado sobre el C-3, el cual debe tener también una orientación α , ya que así es posible explicar la desprotección de H-1 y H-5, pudiendo suponer, por lo tanto, que se trata de una alopiranosa poliacetilada, unida a residuo(s) de ácido(s) graso(s) por el C-6, formando un éster, sugiriendo como estructura tentativa de este compuesto a 25. Así, ciertos componentes naturales de la mezcla original, pueden suponerse sean mezcla de ésteres en C-6 de β -D-alopiranosas (24). Los datos acumulados hasta ahora no permiten confirmar esta propuesta. Actualmente se trata de obtener argumentos adicionales para la determinación estructural.



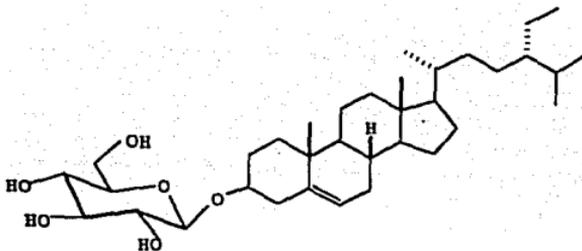
(24)

A partir de ambos extractos (tallos y hojas), fué posible aislar un sólido adicional blanco amorfo de $pf. > 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, únicamente soluble en disolventes altamente polares, el cual incorpora en su estructura a grupos hidroxilos, de acuerdo a la presencia de una banda amplia de $3290\text{-}3480\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de ir. En el espectro de RMN ^1H (espectro 16), se observa el mayor número de hidrógenos a campo alto, en la región $\delta\ 0.69\text{-}1.01\text{ ppm}$.

Por otro lado, en la región $\delta\ 3.0\text{-}4.5$, se muestra la presencia de señales correspondientes a los protones geminales a oxígenos, y en $\delta\ 5.34$ se observa una señal que es asignable a un hidrógeno vinílico. El espectro 16-A corresponde a una muestra con un comportamiento cromatográfico igual a la muestra anterior. El trazo del mismo puede asignarse de la misma manera que el espectro 16. Las diferencias se atribuyen a diferentes condiciones experimentales de colección de datos, ya que el espectro 16 está corrido en benceno-DMSO, y el 16-A está corrido en

cloroformo-DMSO.

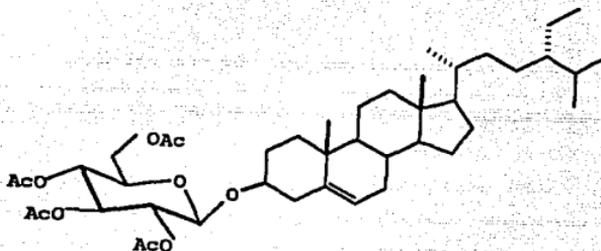
El espectro de RMN ^{13}C (espectro 17) para ésta sustancia muestra el mayor número de señales desplazadas a campo alto, correspondientes al β -sitosterol. En δ 100 ppm, se observa una señal correspondiente a un carbono unido a dos oxígenos; la señal en δ 121.55 corresponde al carbono vinílico C-6, indicando una insaturación en el esteroil; y la señal en δ 140 es atribuida al carbono cinco. Por lo tanto, con los datos obtenidos, se identificó a éste producto natural como β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (26). La comparación directa con una muestra auténtica, confirmó la identificación de esta sustancia.



(26)

Por otro lado, se procedió a la obtención del derivado acetilado para éste compuesto, el cual se describe en la parte experimental, y se corrobora mediante el espectro de ir, RMN ^1H

(espectro 18), EM (espectro 19), los cuales muestran señales más interpretables, corroborando así la interpretación anterior para dicho compuesto. La estructura para el compuesto acetilado corresponde al β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo tetracetilado (27).



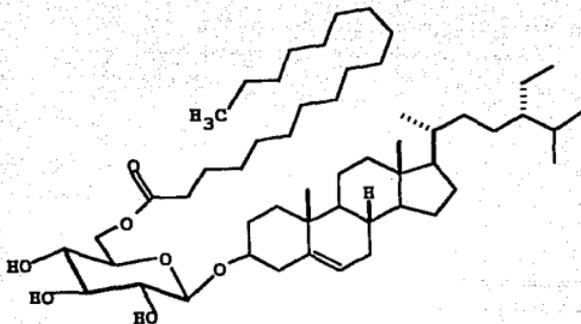
(27)

Del extracto de los tallos, fué posible aislar un sólido con p.f. > 300 °C. El espectro de ir para esta sustancia muestra una banda amplia de 3393-3593 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilos, y una banda en 1727 cm^{-1} característica de un grupo carbonilo. No fué posible la recopilación de los datos de espectrometría de masas, ya que la muestra no mostró las características apropiadas para su introducción en los espectrómetros disponibles, utilizando las técnicas rutinarias.

El espectro de RMN ^1H (espectro 20), manifiesta el mayor número de hidrógenos desplazados a campo alto (δ 0.69-1.01), que es la zona donde resuenan los metilos. Por otro lado, la señal triple en δ 2.37, la cual integra para 2 hidrógenos se asigna a los protones α a un grupo carbonilo. Las señales desplazadas a campo bajo, de δ 3.49-5.06, corresponden a los hidrógenos geminales a los grupos hidroxilos presentes en un anillo de glucopiranososa, de acuerdo a la comparación con datos informados en la literatura. Por otro lado, en δ 1.27 se observa un singulete amplio que integra para 30 hidrógenos, correspondientes a 15 metilenos presentes en la cadena lineal saturada presente en la molécula.

La conjunción de los datos anteriores y los informados en la literatura^(27,29), permiten establecer la estructura molecular de un compuesto con fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_7$ correspondiente al producto natural 6'Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (28), con 3 grupos hidroxilos evidentes por la formación de los acetyl derivados, al someter la sustancia a condiciones normales de acetylación.

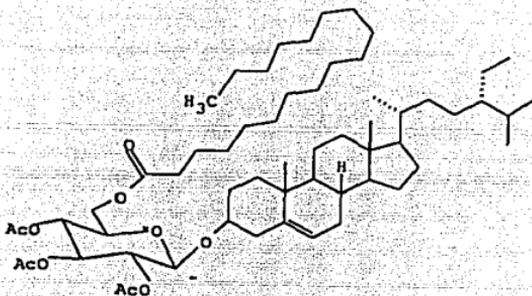
En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 21) se puede observar que los datos concuerdan con los asignados en la literatura para la misma sustancia, pudiendo confirmar la estructura de la misma.⁽²⁷⁾



(28)

La acetilación de la materia prima genera como derivado acetilado al 6' octadecanoil β -D- glucopiranosido de β -sitosterilo peracetilado (29), el cual fué posible su identificación por las señales presentes en el espectro de RMN ^1H (espectro 22), donde en δ 3.5-5.5 se observan claramente las señales para la molécula de glucosa, así como en el espectro de masas, el cual muestra la pérdida del fragmento correspondiente al β -sitosterol, mostrando un pico en relación m/z 414, así como la fragmentación de la cadena carbonada por el grupo carbonilo, por el fragmento presente en m/z 239. Adicionalmente se observa un pico en m/z 159 correspondiente a las pérdidas del β -sitosterol, de la cadena carbonada con el grupo carbonilo, y de tres grupos acetatos. Adicionalmente se observa un fragmento característico de una cadena carbonada (por la pérdida sucesiva de metilenos). La

conjunción de los datos anteriores y la comparación con los datos informados en la literatura⁽²⁷⁾ corroboran la estructura para este compuesto.



(29)

CONCLUSIONES

El análisis químico diferenciado de los extractos orgánicos de tallos y hojas de la planta comestible *Chenopodium nuttalliae* (nombre común: huazontle), permitió el aislamiento y caracterización estructural de una serie de constituyentes, de los cuales pueden distinguirse varias categorías estructurales y al menos nueve metabolitos secundarios.

Las partes aéreas de este vegetal contienen ésteres de ácidos grasos (por ejemplo: mezcla de ácidos grasos esterificados con alcoholes lineales (15), mezcla de alcoholes lineales saturados (16), mezcla de alcoholes lineales insaturados (18), mezcla de ésteres de β -sitosterilo (19,20), 6' Octadeca (9Z,12Z)dienoyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo (21) (mezcla de acil glicosil esteroides), mezcla de ésteres de hexofuranosa (22), mezcla de ésteres de β -D-alopiranososa (24), 6'Octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterrilo (28) (mezcla de acil glicosil esteroides).

Cabe señalar que la separación de algunas mezclas representó un problema que eventualmente se resolvería mediante la aplicación de técnicas analíticas instrumentales de alta resolución. Tal metodología permitiría aislar y caracterizar sustancias novedosas que eventualmente pudieran estar presentes en las mezclas aisladas.

La comparación de la composición química de tallos y hojas indica que esta no es idéntica, ya que contienen diferentes constituyentes; sin embargo, muestran cierta similitud por la categoría estructural de las sustancias aisladas.

Por otro lado, Se llevaron a cabo pruebas de toxicidad frente

Artemia salina para los compuestos aislados de dicha planta a 10, 100 y 1000 ppm. de acuerdo a la técnica descrita en la literatura⁽²¹⁾, obteniéndose una LC₅₀ mayor a 1000 ppm, por lo que dichos, compuestos resultan no ser tóxicos frente a dicho organismo. Por el contrario, se ha informado de la actividad antiinflamatoria y el efecto depresivo de la actividad cardíaca del β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo y su acetil derivado.⁽³⁰⁾ Estos constituyentes y derivados de los mismos se encuentran presentes en los productos naturales de *Ch. nuttalliae*. Por lo tanto es posible suponer que el huauzontle no sólo coadyuva a la alimentación, sino que también pudiera tener efectos benéficos para personas que padecen hipertensión.

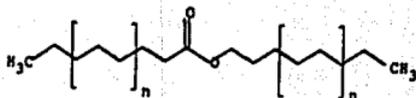
Precisamente se han identificado a los acil glicosil esteroides como los constituyentes responsables de la actividad anti-ulcerogénica del plátano (*Musa paradisiaca*)⁽²⁸⁾, por lo que es posible suponer que el huauzontle, al tener este mismo tipo de constituyentes, presente una bioactividad similar.

Es reconocida la diferenciación a nivel morfológico de *Ch. nuttalliae* a tres diferentes grupos, que son el quelite, el huauzontle y la chia. El análisis químico comparativo de éstos grupos de *Ch. nuttalliae*, tomando como referencia el presente trabajo, permitirá establecer si existen fundamentos químicos para tal diferenciación.

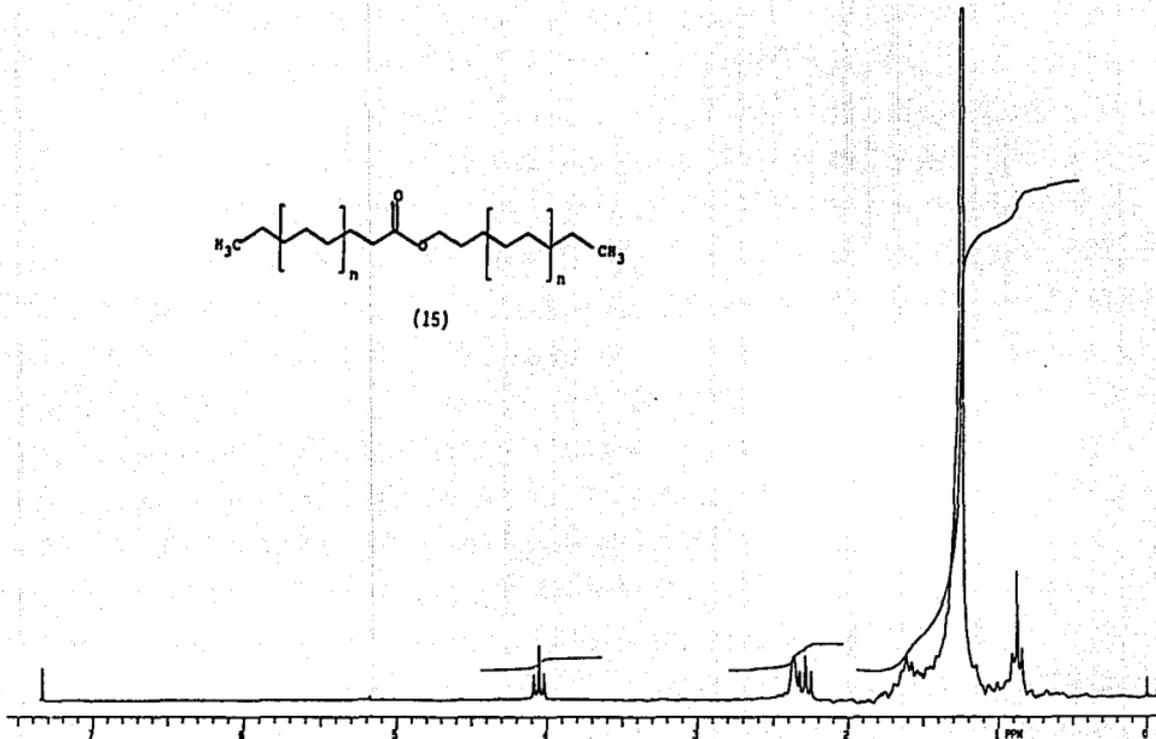
Los objetivos y metas propuestos del presente trabajo fueron cubiertos y alcanzados ampliamente desde el punto de vista metodológico e interpretativo. Los resultados generados por la presente investigación coadyuvarán a establecer las bases de otros

estudios.

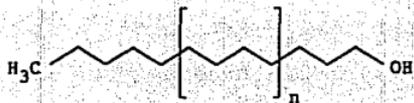
ESPECTROS



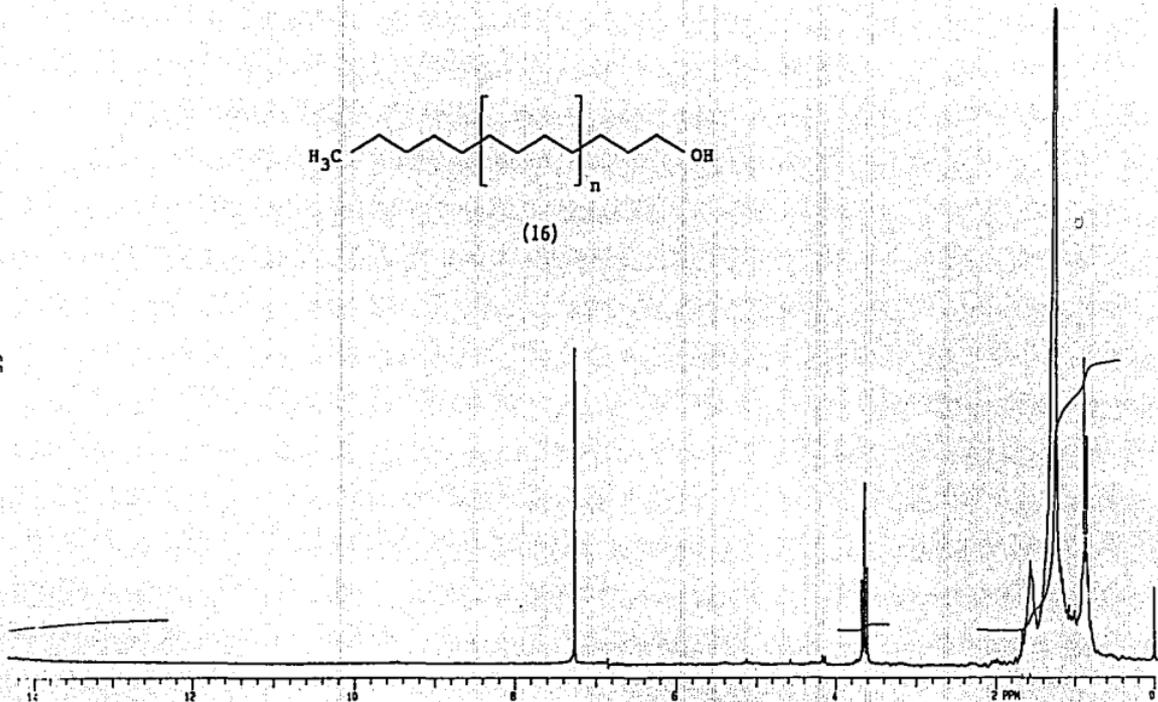
(15)



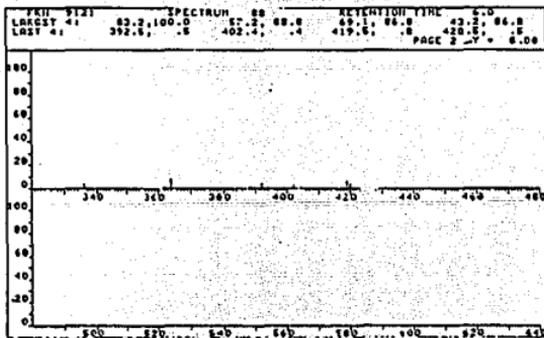
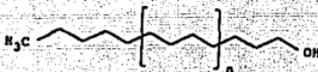
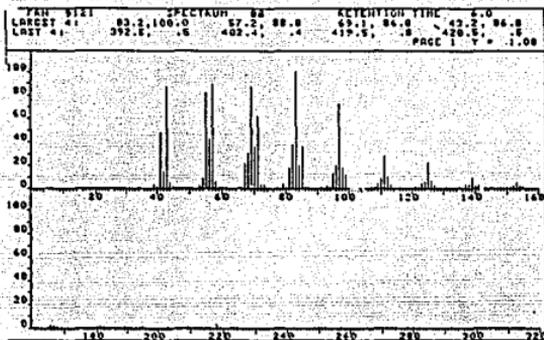
(Espectro 1) RMN ¹H (300 MHz) Mezcla de ácidos grasos esterificados con alcoholes lineales. (15)



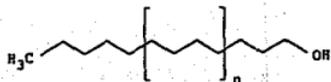
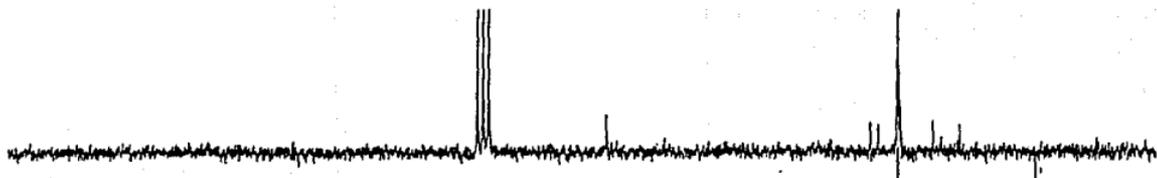
(16)



(Espectro 2) RMN ¹H (200 MHz) Mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)



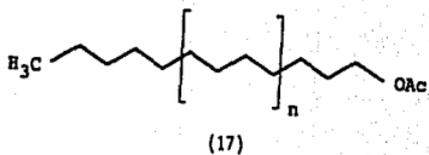
(Espectro 3) Em (70 ev) Mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)



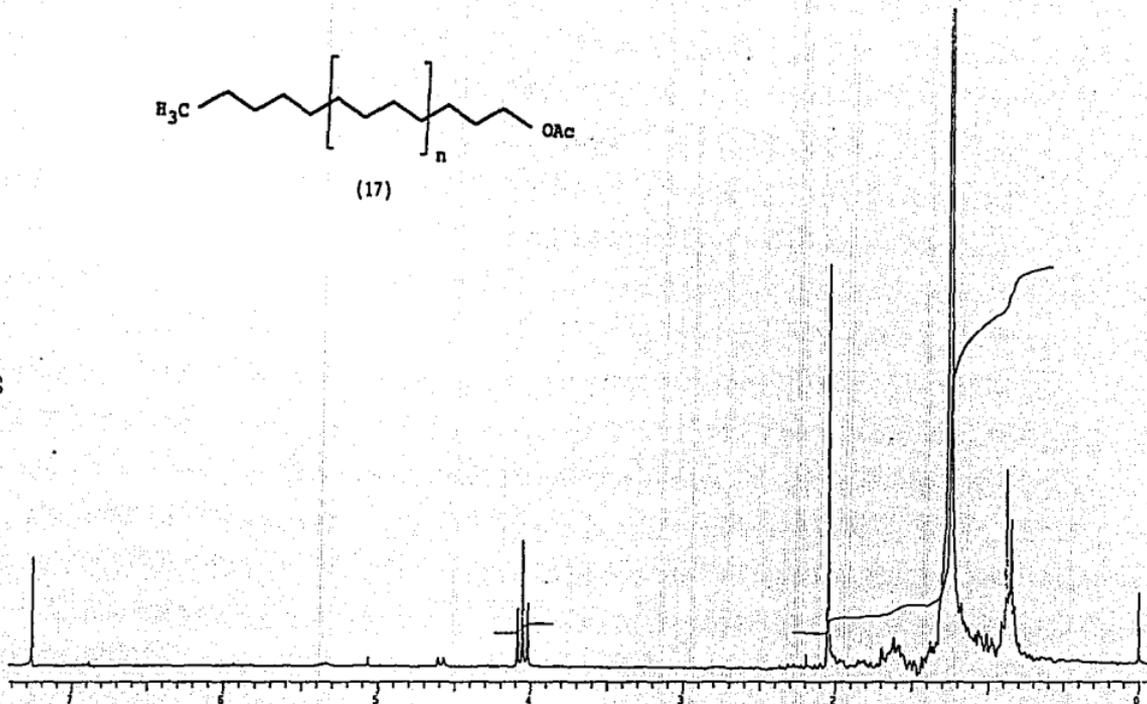
(16)



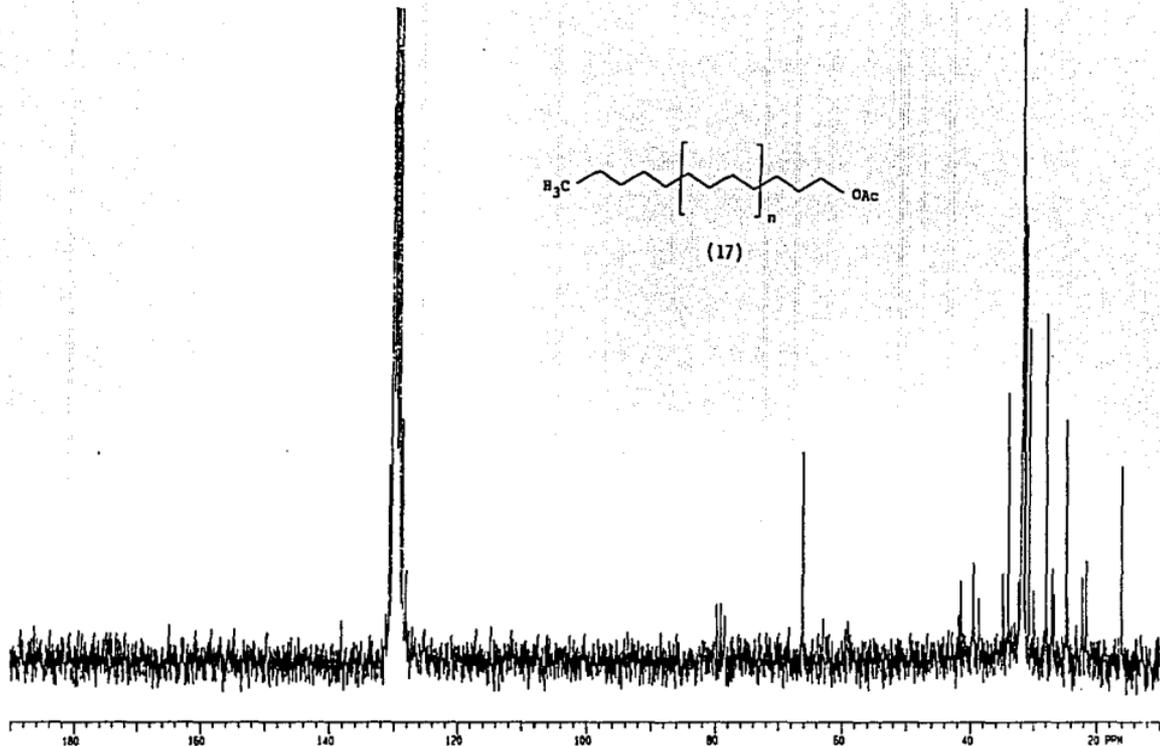
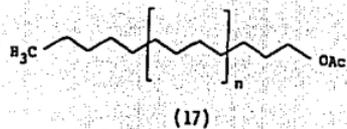
(Espectro 5) RMN ¹³C (200 MHz) Mezcla de alcoholes lineales saturados. (16)



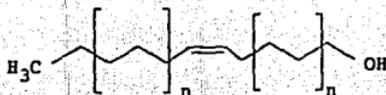
69



(Espectro 6) RMN ^1H (200 Mhz) Mezcla de los derivados acetilados de los alcoholes lineales saturados. (17)

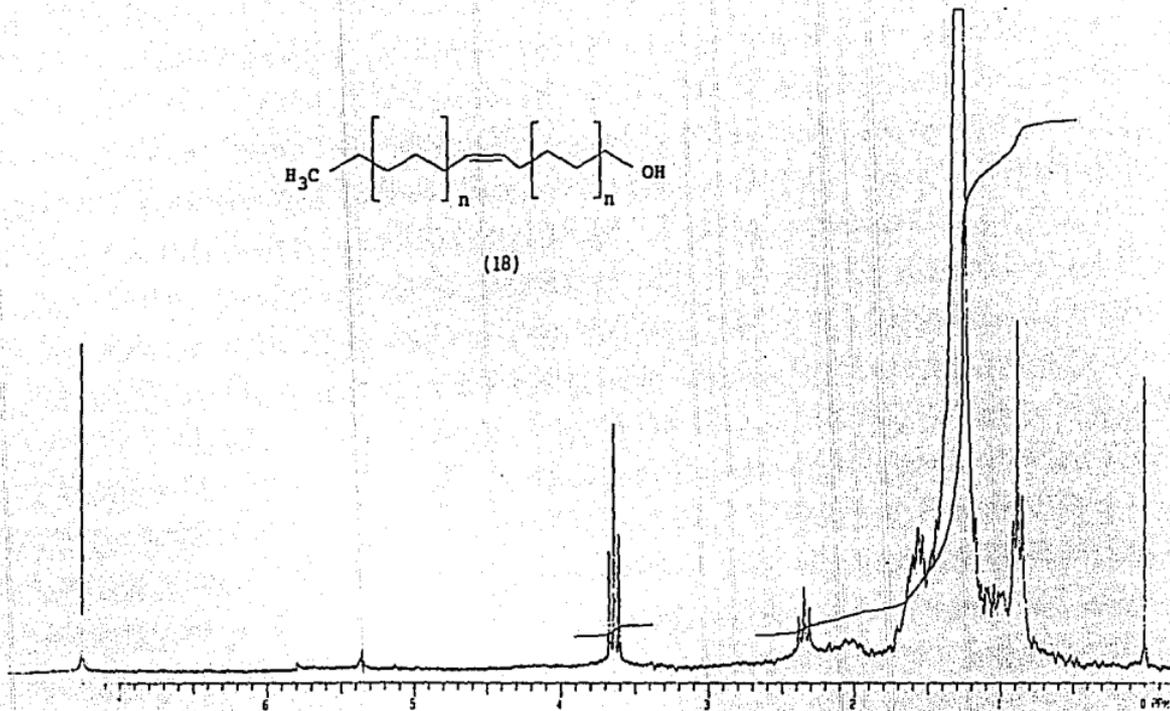


(Espectro 7) RMN ^{13}C (200 MHz) Mezcla de los derivados acetilados de los alcoholes lineales saturados. (17)

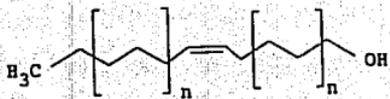


(18)

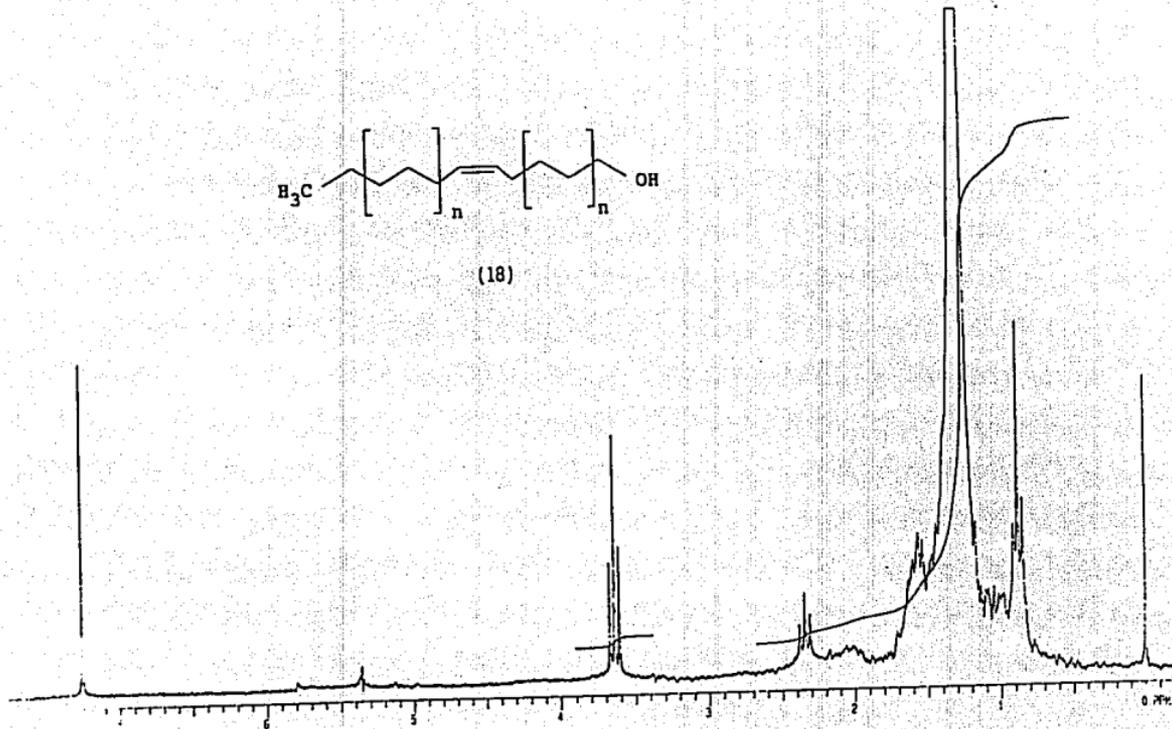
71



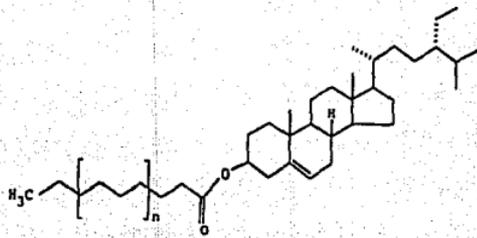
(Espectro 8) RMN ¹H (300 MHz) Mezcla de alcoholes lineales insaturados. (18)



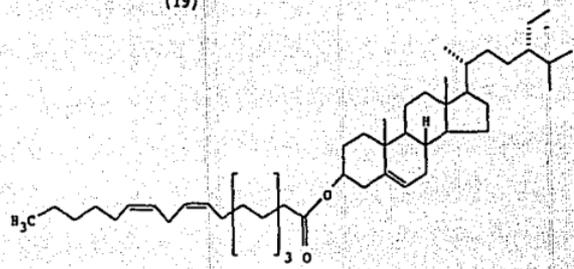
(18)



(Espectro 8) RMN ^1H (300 MHz) Mezcla de alcoholes lineales insaturados. (18)

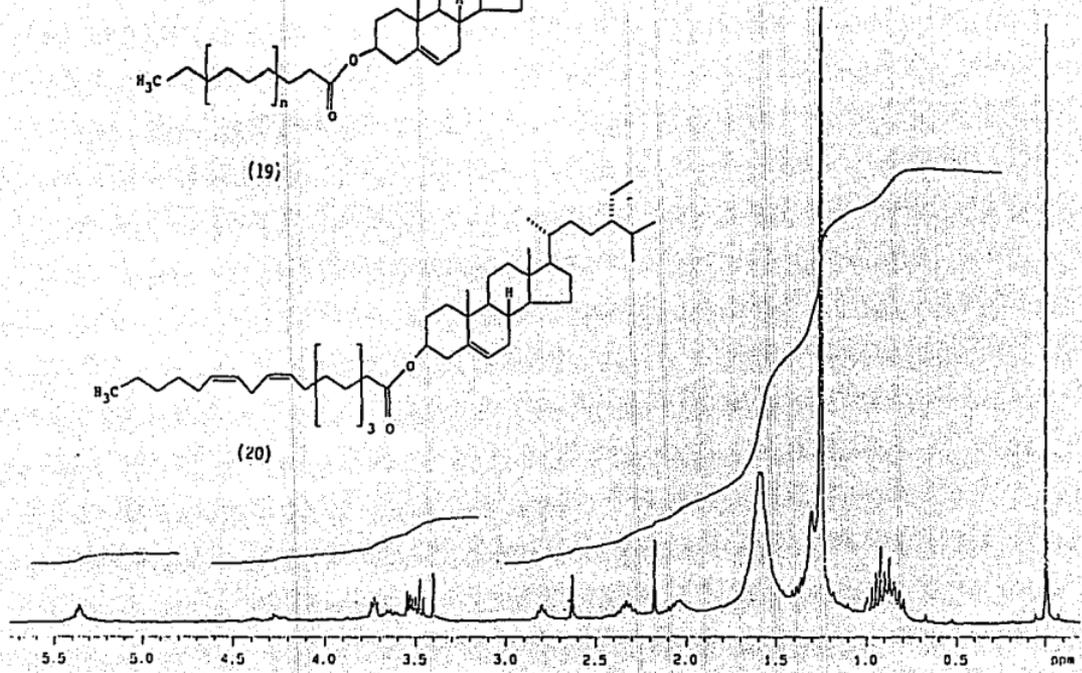


(19)

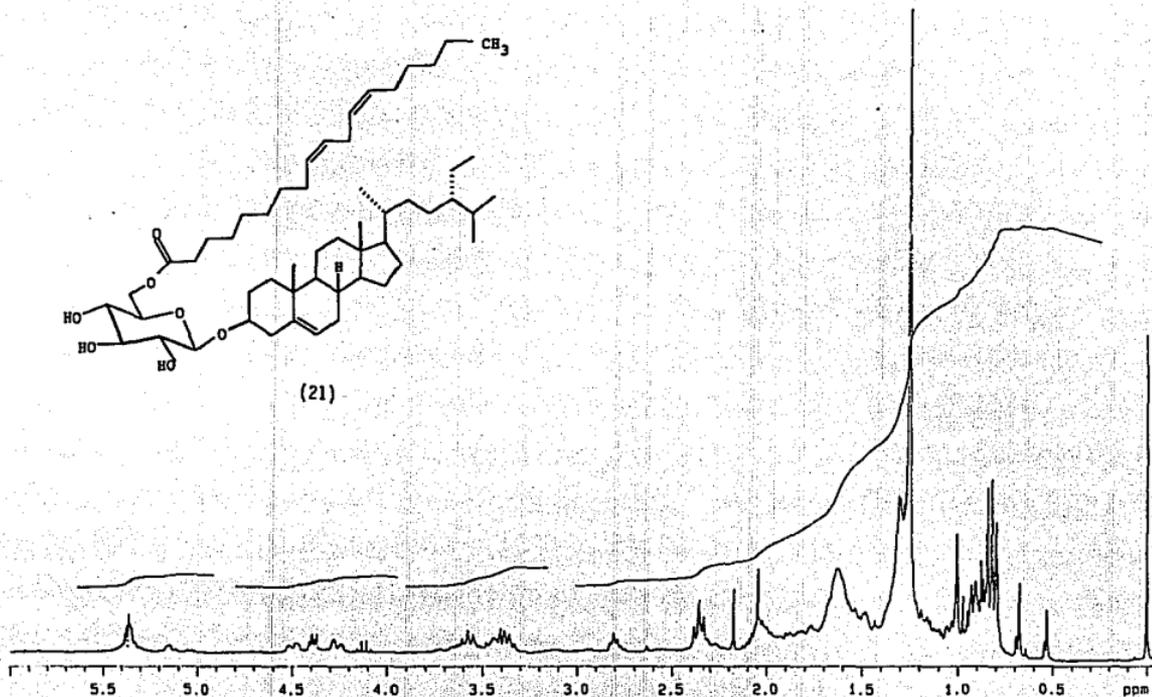
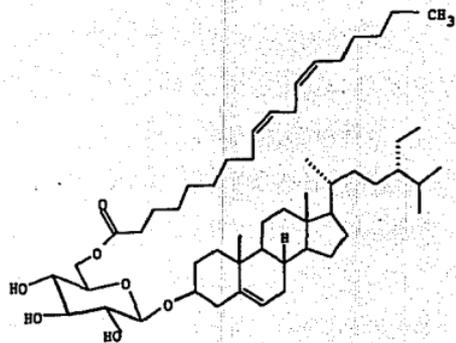


(20)

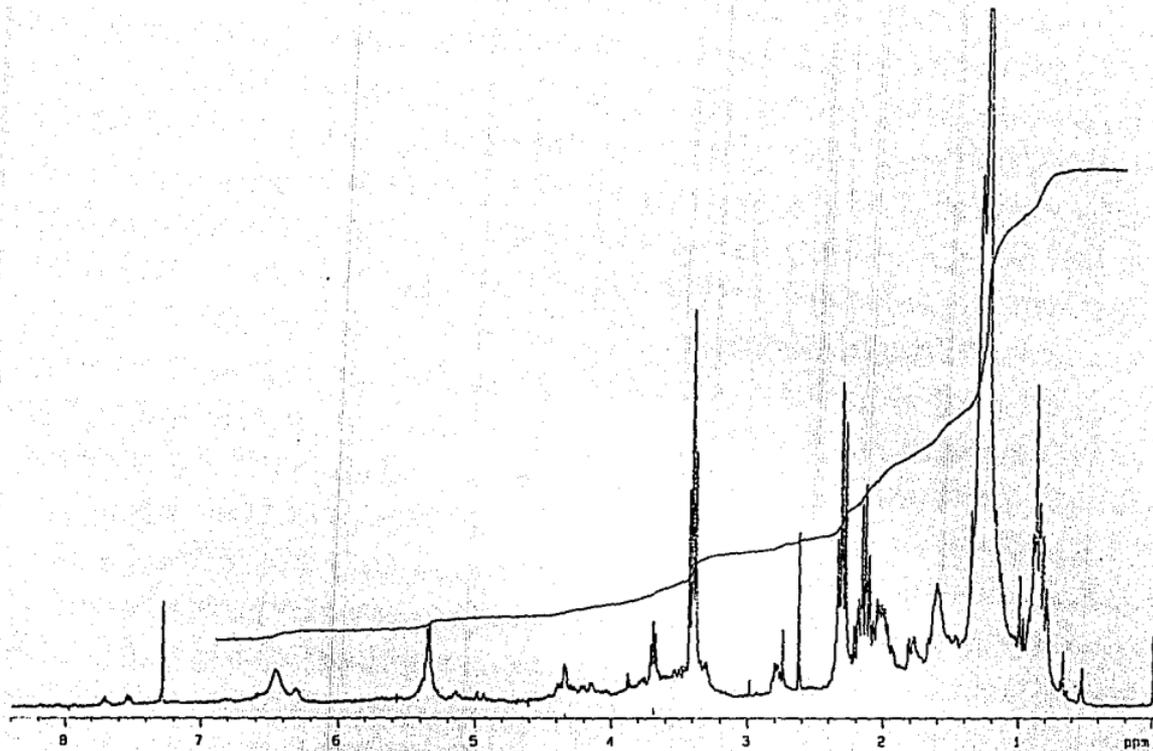
72



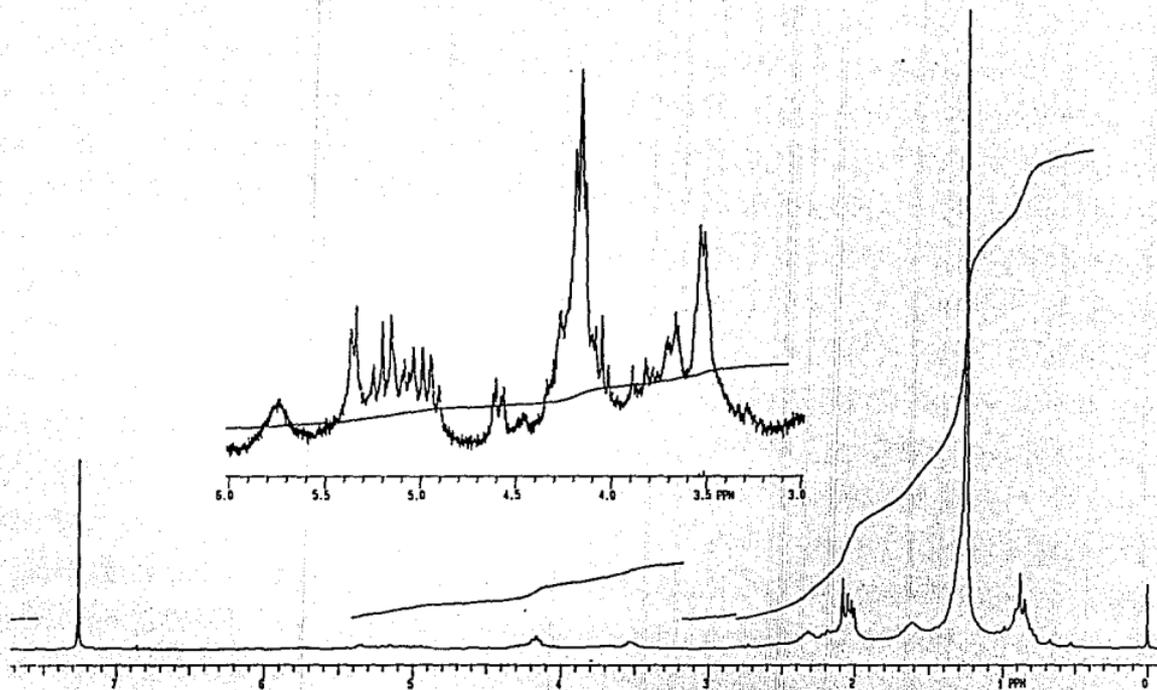
(Espectro 9) RMN ¹H (300 MHz) Mezcla de esteres de γ -sitosterilo. (19) y (20)



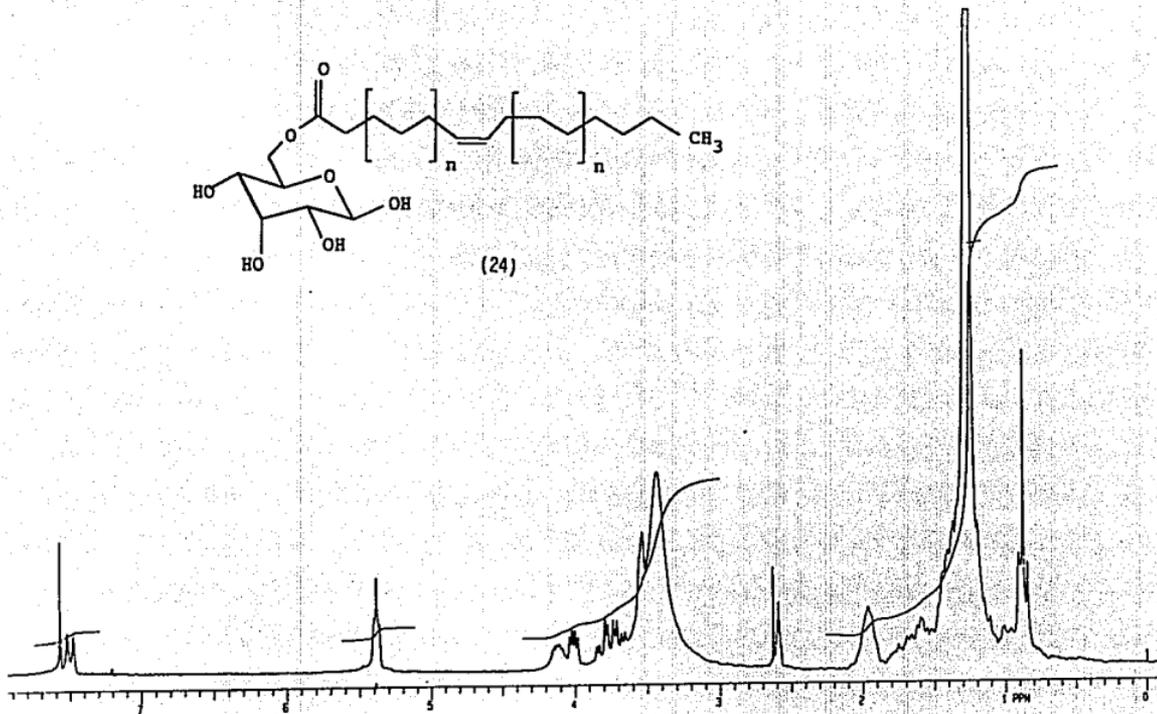
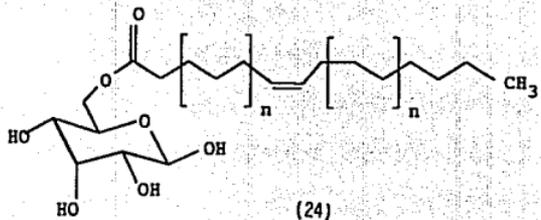
(Espectro 10) RMN ^1H (300 MHz) 6'-octadeca (9Z,12Z) dienyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo.(21)



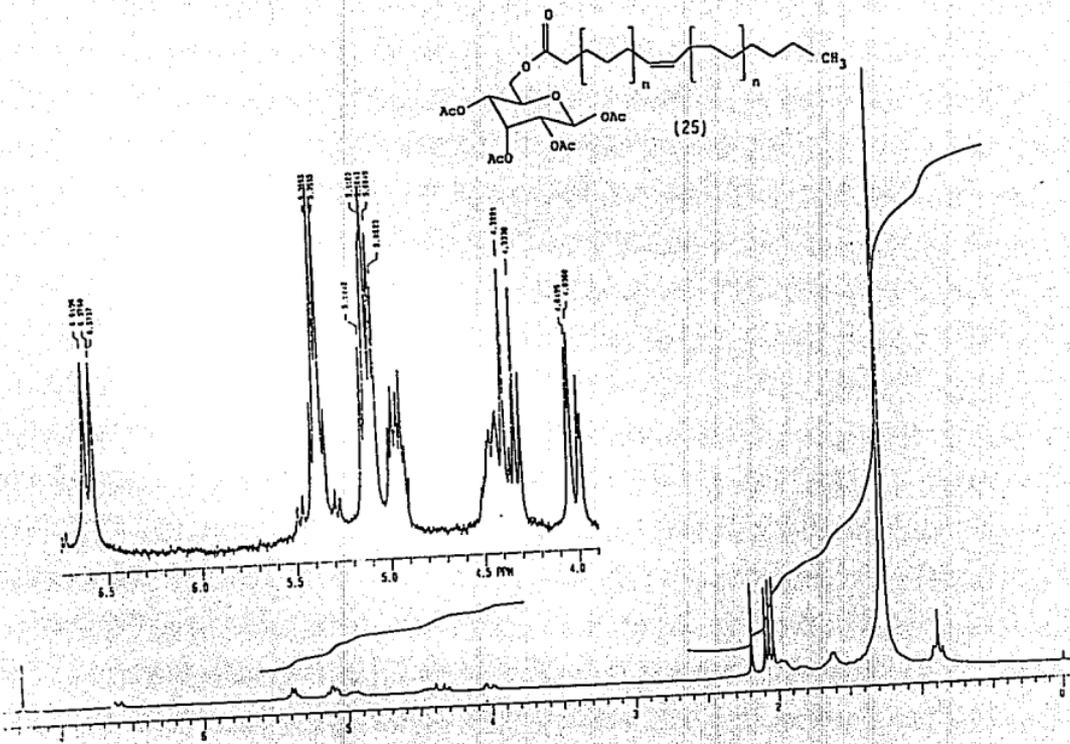
(Espectro 11) RMN ^1H (300 MHz) Mezcla de esteres de hexofuranosa. (22)



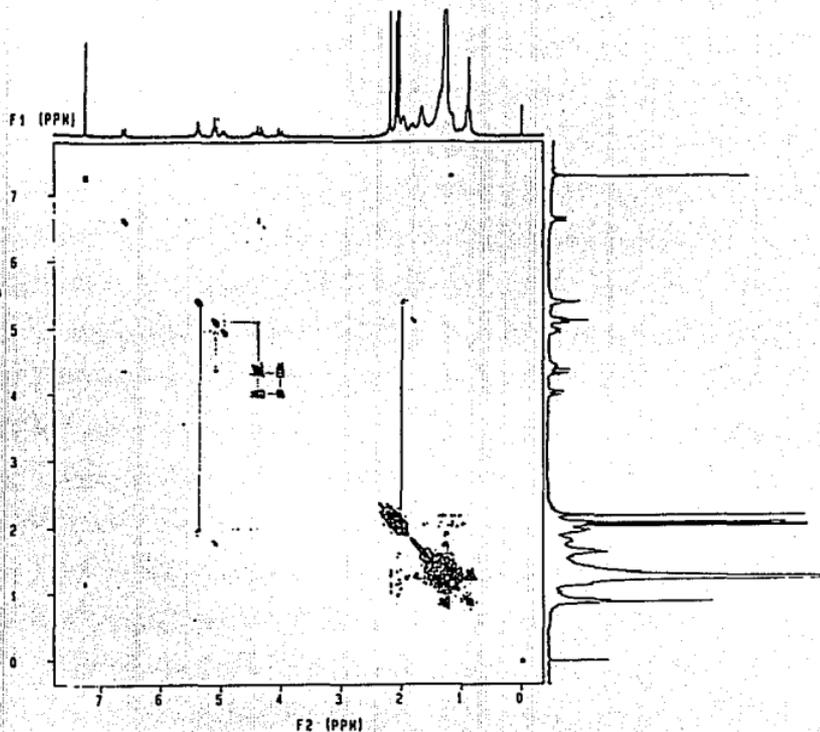
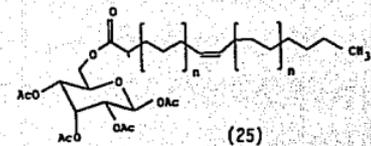
(Espectro 12) RMN ^1H (200 MHz) Mezcla de esteres de hexofuranosa. (23)



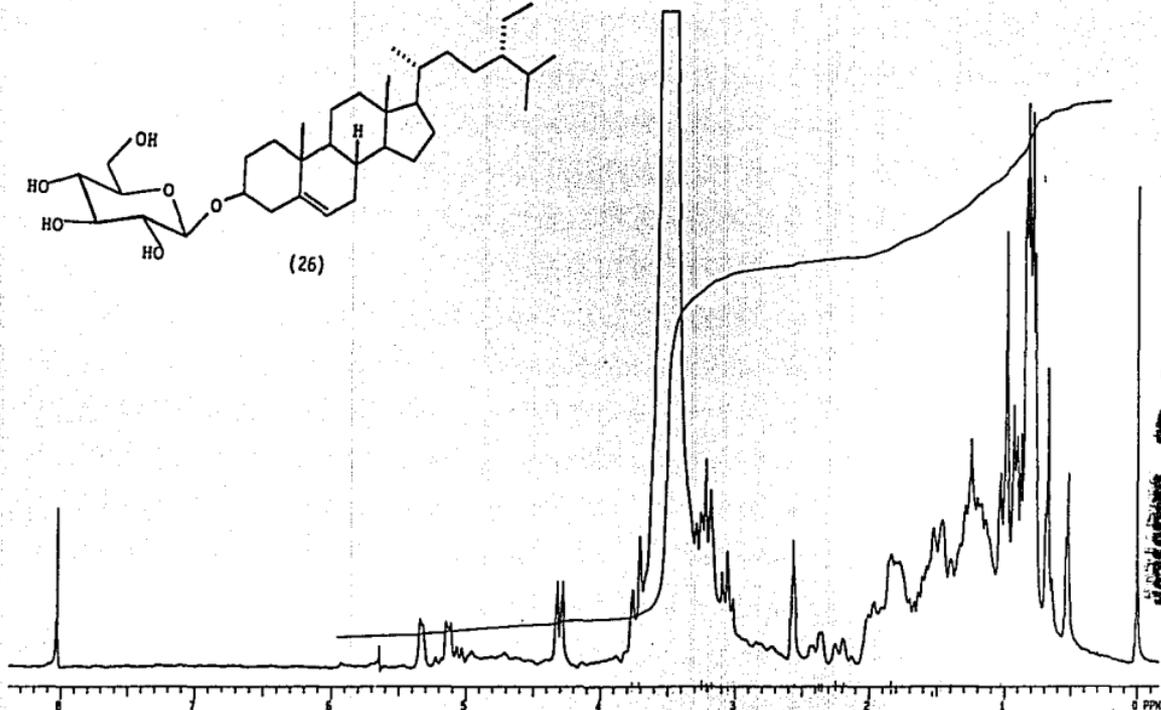
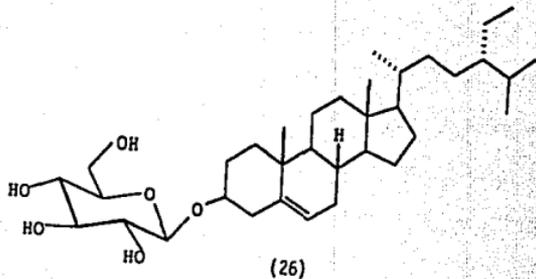
(Espectro 13) RMN ^1H (200 MHz) Mezcla de esteres de β -D-alopiranos. (24)



(Espectro 14) RMN ^1H (200 MHz) Mezcla de ésteres de β -alopiranosas acetilada. (25)

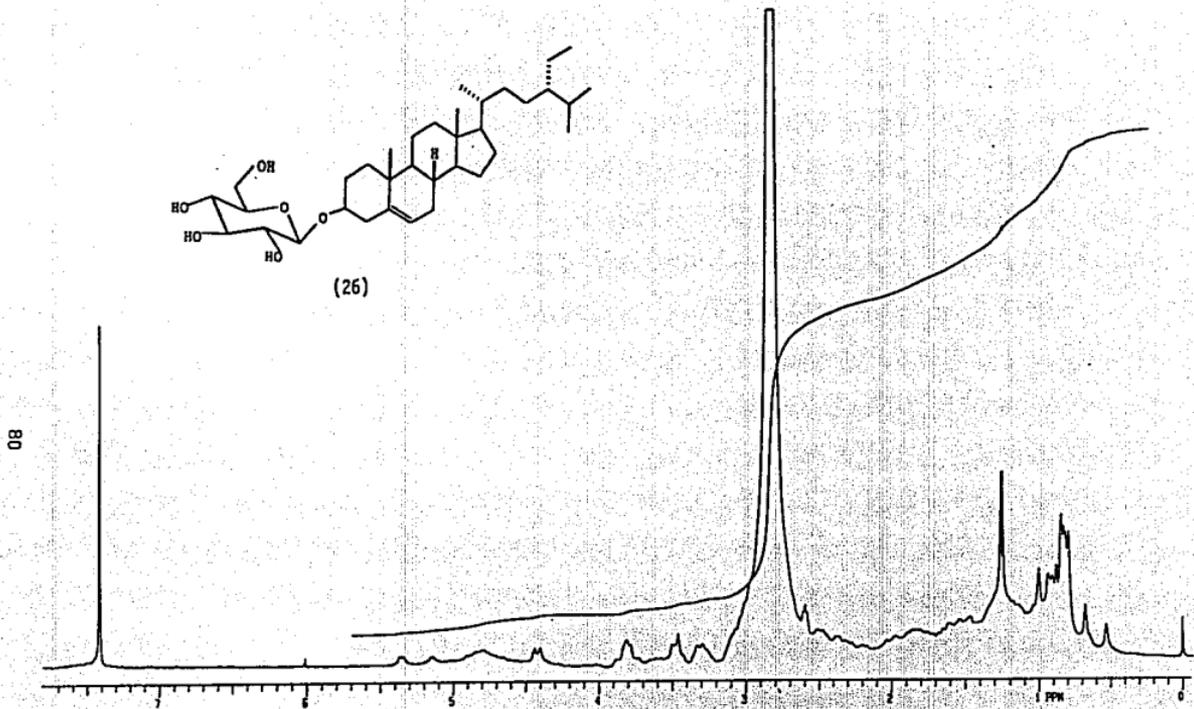
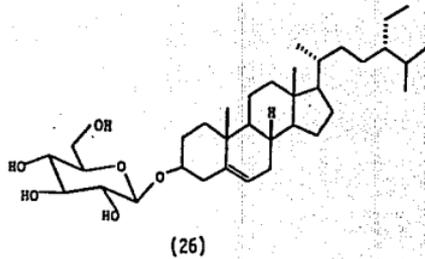


(Espectro 15) COSY ^1H (200 MHz) Mezcla de esteres de β -alopiranosas acetiladas. (25)

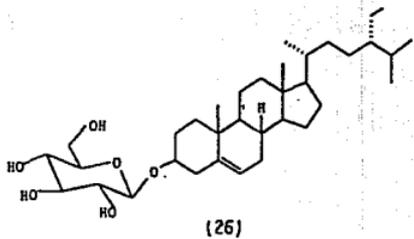


(Espectro 16) RMN ^1H (200 MHz) β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (26)

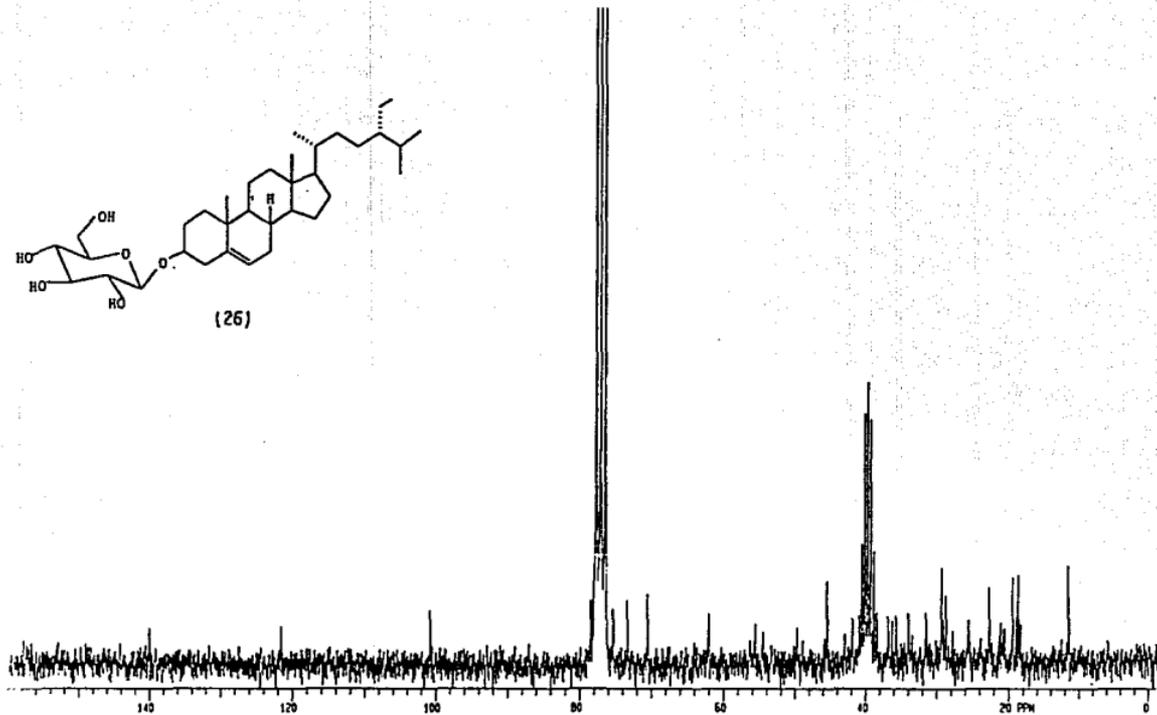
COPIA DE LA
 TESIS DE LA
 MAESTRIA EN
 QUIMICA



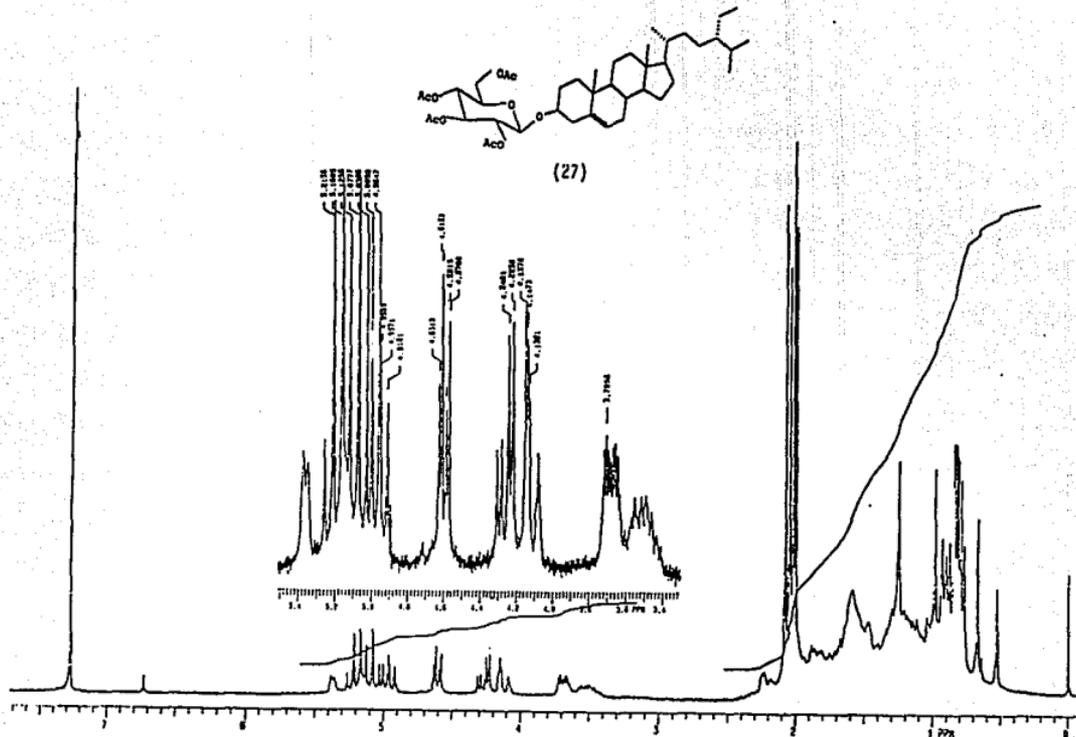
(Espectro 16-A) RMN ^1H (200 MHz) β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (26)



81



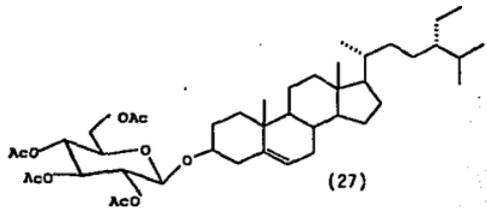
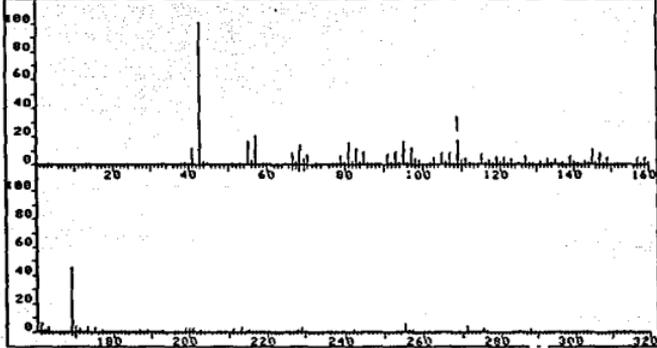
(Espectro 17) RMN ^{13}C (200 MHz) β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (26)



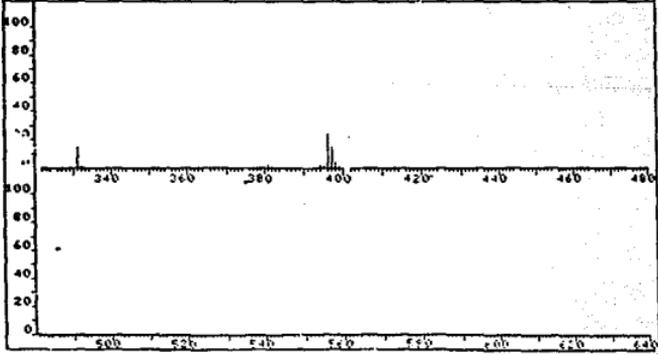
(Espectro 18) RMN ^1H (200 MHz) β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (27)

tetracetilado.

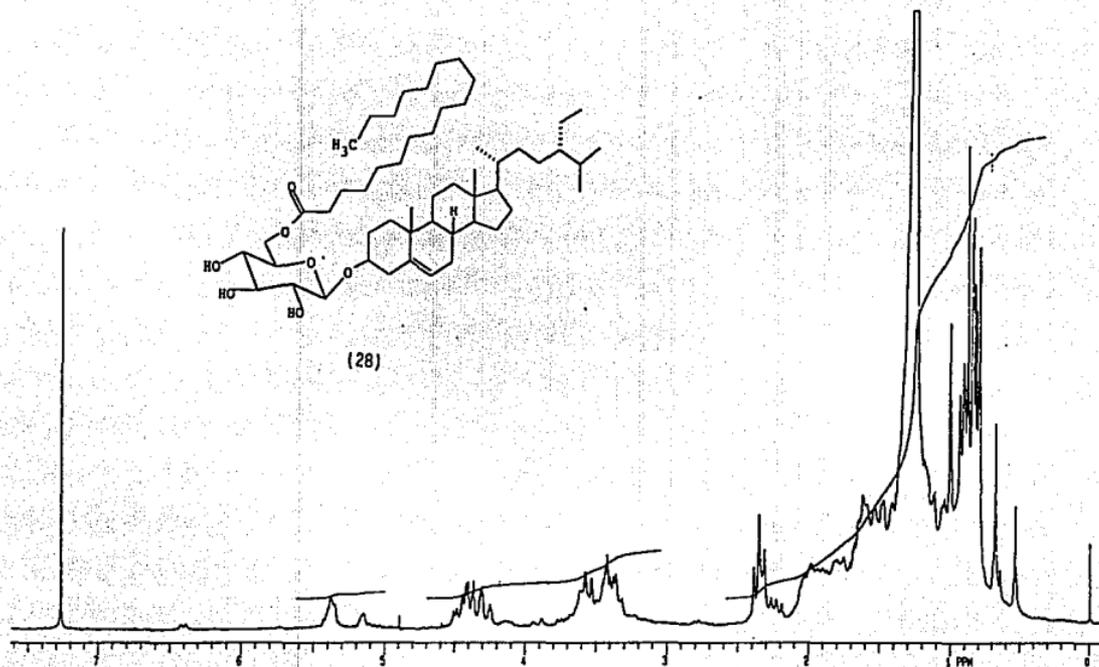
FRN 9066	SPECTRUM 71	RETENTION TIME 4.8
LARGST 4: 43.0, 100.0	168.9, 45.4	108.9, 33.8
LAST 4: 398.9, 1.3	400.0, .3	412.9, .4
		PAGE 1 Y = 1.00



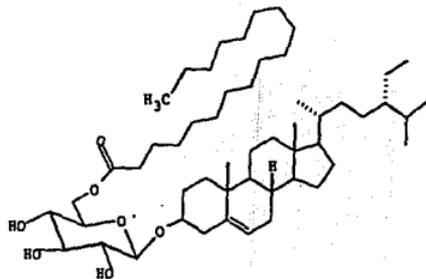
FRN 9066	SPECTRUM 72	RETENTION TIME 4.9
LARGST 4: 43.0, 100.0	168.8, 62.1	108.9, 40.7
LAST 4: 398.9, 1.6	399.5, .5	406.8, .3
		412.9, .6
		PAGE 2 Y = 1.00



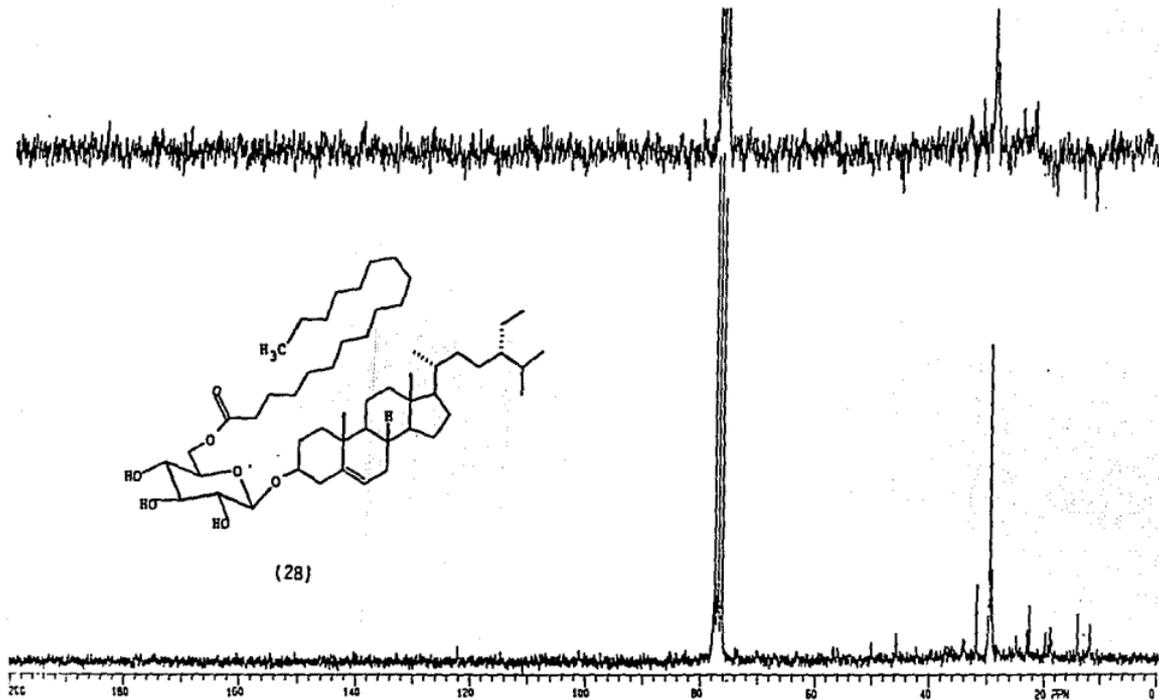
(Espectro 19) EM (70 ev) β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo tetracetilado. (27)



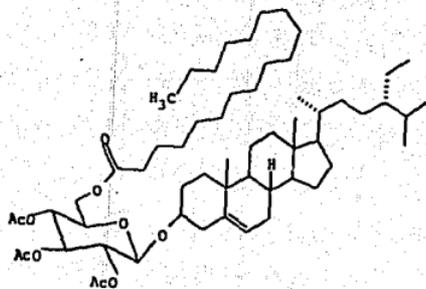
(Espectro 2D) RMN ^1H (200 MHz) 6'-octadecanoil β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo. (28)



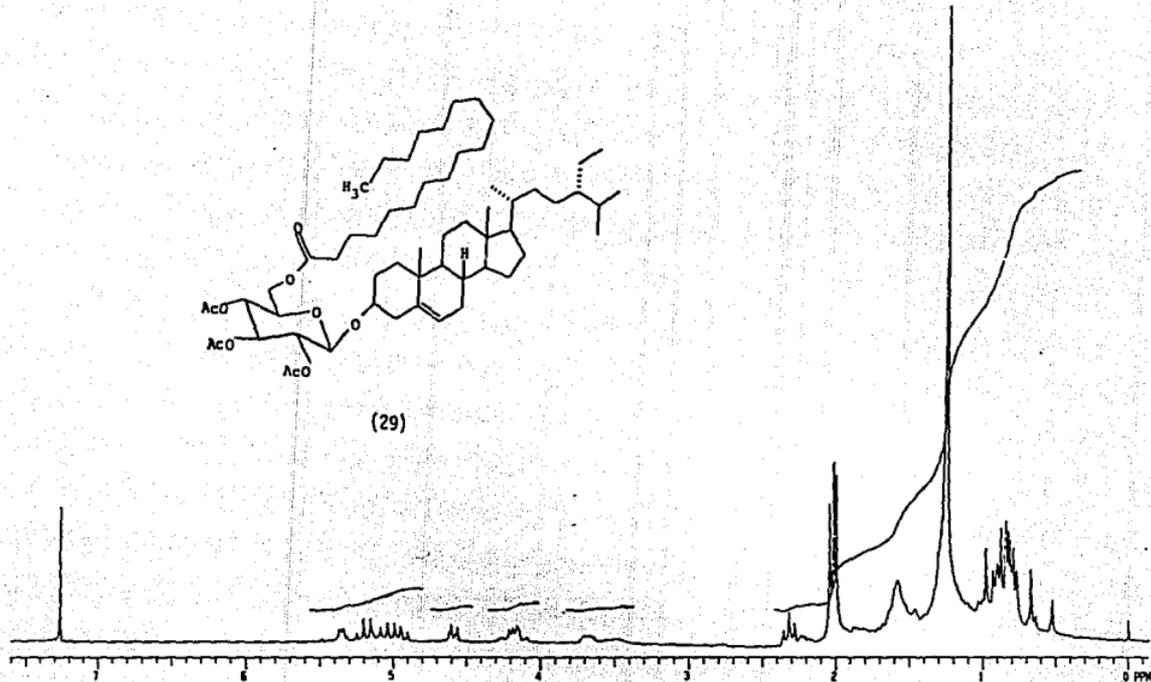
(28)



(Espectro 21) RMN ¹³C (200 MHz) 5'-octadecanoil β-D-glucopiranosido de β-sitosterilo. (28)



(29)



(Espectro 22) RMN ^1H (200 MHz) 6'-octadecanoyl β -D-glucopiranosido de β -sitosterilo peracetilado. (29)

BIBLIOGRAFIA

1. Lerner de Scheinvar, L.A.; Antecedentes Históricos de los Nopales y su Importancia; Suplemento de Gaceta UNAM; *En la Ciencia*. 2, No. 33, p. 19 , Mayo (1992).
2. Talalay P, and Posner G. H ; New Isothiocyanate in Broccoli, *Proc. Natl. Acad. Sci*. 89, 2399, (1992).
3. Isothiocyanate in Broccoli may Protect Against Cancer; *Chem. and Eng. News*, March 30, p.16 (1992).
4. Jacobs, M.B; The Chemistry and Technology of Food and Food Products; Vol. 1, p 1, May (1944).
5. Martínez, M., *Las Plantas Medicinales de Mexico*. Editorial Botas. (1964).
6. Heiser, C. B. Of Plants and People. University of Oklahoma Press. (1985).
7. Hunziker, A. T., Las Especies Alimenticias de *Amaranthus* y *Chenopodium* Cultivadas por los Indios de América. *Rev. Argent. Agron.* 30, 297 (1943).
8. Moore, P., The Varied Ways Plants Tap the Sun; *New Scientist* 89, 394, Feb. (1981).
9. Dahlgren, R.; General Concepts in Botany: Botanical Classification. *Rev. Latinoamer. Quim Suppl.* 1, page 10, (1988).
10. Cronquist, A ; The Evolution and Classification of Flowering Plants; 2nd. edition, p. 311, U.S.A. (1988).
11. Aellen, P. *Chenopodium*; *Illustrierte Flora Von Mitteleuropa*; 2nd. ed., Vol 3, p. 533, C. Hanser, Ed. Munich.(1960).
12. Hugh, D. Wilson; *Economic Botany*, Quinoa and Relatives

- (*Chenopodium* sect. *Chenopodium* subsect *cellulata*); (1990).
13. Safford, W.E.; *Chenopodium* a Food Plant of the Aztecs. *J. Wash Acad. Sci.* 8, 521, (1917).
 14. Bye, R.A., Jardín Botánico del Instituto de Biología de la U.N.A.M., Comunicación personal, (1992).
 15. Piattelli, M and Imperato, F; Betacyanins of Some *Chenopodiaceae*; *Phytochemistry*, 10 , 3133, (1971).
 16. Manitto, P; Biosynthesis of Natural Products; Ellis Horwood Ltd., USA, 403 , (1980).
 17. J. de Pascual, T; Bellido I.S. and González, M. S; *Chenopodiaceae* components: Polyoxygenated Sesquiterpenes from *Chenopodium botrys*; *Tetrahedron* 36, 371, (1980).
 18. Báthory, M., Téth I., Szendrei, K. and Reisch, I; Ecdysteroids in *Oleaceae* and *Chenopodium bonus-henricus*; *Phytochemistry* 21, 236, (1982).
 19. Burnouf-Radosevich, M., Delfel Norman E. and England, R.; Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Oleanane and Ursane-type Triterpenes Application to *Chenopodium Quinoa* Triterpenes; *Phytochemistry*, 24, 2063, (1985).
 20. Bahrman, N., Jay, M., Gorenflot, R. ; Apport à la Connassance Chimiosystématique de Quelques Espèces du Genre *Chenopodium L*; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 132, Letters bot; (1985).
 21. Mata, R., Navarrete, A., Alvarez, L., Pereda-Miranda, R., Delgado, G., Romo de Vivar, A.; Flavonoids and Terpenoids of *Chenopodium graveolens*; *Phytochemistry*, 26, 191, (1987).
 22. Goodwin, T.W., Chemical Compositicon; *Plant Pigments*; Vol. 1,

- Ed. Padstow, Cornwall, (1980).
23. Navarrete A.; Terpenoides y Flavonoides de *Chenopodium graveolens*. TESIS UNAM (1987).
 24. Standard Spectra RMN ^{13}C Collection, 4262 C, (1978).
 25. Standard Spectra RMN ^1H Collection, 6360 M, (1980).
 26. Standard Spectra RMN ^1H Collection, 2335 M, (1980).
 27. Della Greca, M., Monaco, P., and Previtera, L.; Stigmasterols from *Thypa Latifolia*; *Journal of Natural Productos* 53, 1430, (1990).
 28. Della Greca, M., Molinaro, A; Monaco, P; Previtera, L; Acylglycosyl sterols from *Pistia stratiotes*; *Phytochemistry* 30, 2422, (1991).
 29. Pei-Wu, G., Fukuyama, Y., Rei, W.; An Acylated Sitosterol, Glucoside from *Alisma plantago-Aquatica*; *Phytochemistry* 27, 1895, (1988).
 30. Salama Ahmed, M., Sanchez, L., Gutiérrez, M., Achenbach, H.; Antiinflammatory and Cardioactive Glucosides from *Sechium edule*; *Rev. Latinoamer. Quim.* 18/3, 132, (1987).
 31. B.N. Meyer, N.R. Ferrigni, J.E. Putnam, L.B. Jacobsen, D.E. Nichols, and J.L. McLaughlin, *Planta Med.*, 45, 31, (1982).