

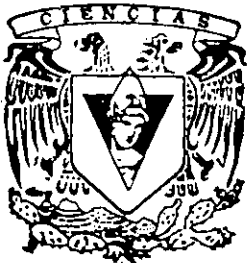


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO FITOQUIMICO COMPLEMENTARIO DEL
EXTRACTO METANOLICO DE LAS HOJAS DE
Blomia prisca (Sapindaceae)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
B I O L O G A
P R E S E N T A :
ROCIO GOMEZ CARRILLO



MEXICO, D. F.

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



2000
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: " Estudio Fitoquímico Comple-
mentario del Extracto Metanólico de las Hojas de Blomia prisca (Sapindaceae)."

realizado por ROCIO GOMEZ CARRILLO

con número de cuenta 9052153-7 , pasante de la carrera de BIOLOGIA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario	DRA. MARIA ISABEL AGUILAR LAURENTS	<i>Maria Isabel Aguilar L.</i>
Propietario	DRA. YOLANDA CABALLERO ARROYO	<i>Y. Caballero</i>
Propietario	DR. RAFAEL CASTILLO BOCANEGRA	<i>Rafael B.</i>
Suplente	BIOL. RAUL CONTRERAS MEDINA	<i>R. Contreras</i>
Suplente	BIOL. MARIA EUGENIA MUÑIZ DIAZ DE LEON	<i>M. E. Muñoz</i>

FACULTAD DE CIENCIAS
U. N. A. M.

Consejo Departamental de BIOLOGIA
DRA. EDNA MARIA SUAREZ DIAZ.

Edna M. Suarez D.



DEPARTAMENTO
DE BIOLOGIA

DEDICATORIAS

A mi madre con todo mi amor y admiración quien ha luchado con valor, sacrificio pero por sobre todas las cosas con una gran fortaleza y firmeza para educar a sus hijos sin olvidar jamás su ternura y fe para cada uno, haciendo de mi una persona de provecho.

A mi padre † quien me dio todo su amor y confianza para luchar en la vida contra toda adversidad. Se que en la inmensidad donde te encuentras me oyes y me proteges, a ti en tu memoria.

A mi hermano Jesus † por compartir momentos inolvidables en nuestra niñez, además de enseñarme a vivir la vida con gran intensidad cada día, por que el mañana es incierto.

A mis hermanos Susana, Mariela, Dolores y Ulises por su apoyo, cariño, entrega y entusiasmo en todo momento de mi vida.

A Domingo por su invaluable apoyo, por su infinita paciencia, por su amor y comprensión a lo largo de esta carrera.

A mis sobrinas Alejandra, Melisa y ahijados decirles que el camino a seguir es un reto al cual hay que enfrentarse con gran amor a la vida para convertirse en un autentico ser humano.

A Rufina Solar y Rufina Chavez, por sus oraciones constantes a lo largo de mi carrera.

A mis amigos por brindarme su amistad y respeto.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por la formación de hábitos y forjarme una base sólida para representarla con dignidad.

A la **Dra. Yolanda Caballero** y al **Dr. Rafael Castillo**, por transmitirme sus invaluables conocimientos.

Al **M. en C. Esteban Martínez**, por la colecta e identificación taxonómica del material vegetal para realizar esta tesis.

Al **personal de la USAI de la facultad de Química**, en particular a los siguientes profesores: **Q. Georgina Duarte Lisci**, por el registro de los espectros de masas; a la **Q.F.B. Marisela Gutiérrez**, por el registro de los espectros en el UV y en el IR, y a los **Q.F.B. Rosa Isela del Villar Morales** y **Oscar Yañez Muñoz** por el registro de los espectros de resonancia magnética nuclear.

A la **M. en C. Isabel Chavez Uribe**, del Instituto de Química por el registro de los espectros de resonancia magnética nuclear (500 MHz) de los compuestos (24 y 25).

De una manera muy especial a la **Dra. María Isabel Aguilar Laurents**, por compartirme su experiencia y conocimientos a lo largo de esta tesis, además de tener una gran calidad e integridad humana.

INDICE

	Página
LISTA DE CUADROS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ESQUEMAS	iii
LISTA DE ESPECTROS	iv
FORMULAS	7
NOTACIONES EMPLEADAS	v

CONTENIDO

1. INTRODUCCION	1
1.1 OBJETIVOS	2
2. ANTECEDENTES	
2.1 Generalidades de la familia Sapindaceae.	3
2.1.1. Descripción botánica de la familia.	3
2.1.2. Información general de la familia Sapindaceae.	4
2.1.3. Usos etnomédicos de algunas especies de la familia Sapindaceae.	12
2.2 Generalidades de <i>Blomia prisca</i>	13
2.2.1. Descripción morfológica.	13
2.2.2. Ubicación taxonómica.	14
2.3 Generalidades de los taninos.	16
2.3.1. Definición.	16
2.3.2. Clasificación.	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Material y equipo utilizado.	19
3.2 Material vegetal.	22
3.3 Extracción y fraccionamiento preliminar.	22
3.4 Acetilación del extracto metanólico.	23
3.4.1. Obtención de la glucosa peracetilada (23).	24
3.5 Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	26
3.5.1. Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (27).	27
3.6 Obtención del éster metílico del ácido gálico (28).	28
3.6.1. Obtención del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	29

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Página

4.1	Acetilación del extracto metanólico y obtención de la glucosa peracetilada (23).	30
4.2	Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	32
4.3.	Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (27).	34
4.4	Aislamiento del éster metílico del ácido gálico (28) y obtención del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29)	35
5. CONCLUSIONES		36
6. BIBLIOGRAFIA		37
7. ANEXOS (Espectros).		41

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1	Metabolitos secundarios contenidos en algunos géneros de la familia Sapindaceae.	7
Cuadro 2	Ubicación taxonómica de la especie vegetal en estudio.	14
Cuadro 3	Número de fracciones obtenidas y sistemas de eluyentes empleados en el fraccionamiento mediante cromatografía en columna del extracto metanólico de <i>Blomia Prisca</i> .	23
Cuadro 4	Fracciones secundarias del extracto metanólico.	24
Cuadro 5	Fracciones terciarias del extracto metanólico.	24
Cuadro 6	Constantes espectroscópicas y espectrométricas de la glucosa peracetilada (23).	25
Cuadro 7	Constantes espectroscópicas y espectrométricas de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	26
Cuadro 8	Constantes espectroscópicas y espectrométricas de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (27).	27
Cuadro 9	Constantes espectroscópicas y espectrométricas del éster metílico del ácido gálico (28).	28
Cuadro 10	Constantes espectroscópicas y espectrométricas del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	29
Cuadro 11	Asignaciones para los hidrógenos y carbonos de la glucosa peracetilada.	31

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Mapa con la localización geográfica de <i>Blomia prisca</i> en el estado de Campeche	15
Figura 2	Glucosa peracetilada (23).	31
Figura 3	Esteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> acetil-gálico (25).	33
Figura 4	Esteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26) y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (27).	34
Figura 5	Ester metílico del ácido gálico (28) y éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	35

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Estructuras de los taninos condensados	18
Esquema 2	Estructuras de los taninos hidrolizables	18
Esquema 3	Procesamiento de las partes aéreas de <i>Blomia prisca</i>	20-21

LISTA DE ESPECTROS

		Página
Espectro 1	IR de la Glucosa peracetilada (23).	41
Espectro 2	RMN ¹ H de la Glucosa peracetilada (23).	42
Espectro 3	Correlación bidimensional homonuclear ¹ H- ¹ H (COSY) de la Glucosa peracetilada (23).	43
Espectro 4	RMN ¹³ C de la Glucosa peracetilada (23).	44
Espectro 5	RMN ¹³ C (DEPT) de la Glucosa peracetilada (23).	45
Espectro 6	RMN bidimensional heteronuclear ¹ H- ¹³ C de la Glucosa peracetilada (23).	46
Espectro 7	EMIE de la Glucosa peracetilada (23).	47
Espectro 8	IR de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	48
Espectro 9	RMN ¹ H de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	49
Espectro 10	RMN ¹³ C de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	50
Espectro 11	RMN ¹³ C (DEPT) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	51
Espectro 12	RMN ¹ H bidimensional homonuclear de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	52

		Página
Espectro 13	RMN bidimensional heteronuclear H- ¹³ C de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	53
Espectro 14	Noesy bidimensional heteronuclear de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	54
Espectro 15	EMIE la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-gálico (24) y 3- <i>O</i> -acetil-gálico (25).	55
Espectro 16	IR de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico(27).	56
Espectro 17	RMN ¹ H de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico(27).	57
Espectro 18	RMN ¹³ C de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (27).	58
Espectro 19	RMN ¹³ C (DEPT) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4- <i>O</i> -acetil-3,5-di- <i>O</i> -metil-gálico (26), y 3- <i>O</i> -acetil-4,5-di- <i>O</i> -metil-gálico(27).	59
Espectro 20	UV del éster metílico del ácido gálico (28).	60
Espectro 21	IR del éster metílico del ácido gálico (28).	61
Espectro 22	RMN ¹ H del éster metílico del ácido gálico (28).	62
Espectro 23	RMN ¹³ C del éster metílico del ácido gálico (28).	63
Espectro 24	RMN ¹³ C (DEPT) del éster metílico del ácido gálico (28).	64
Espectro 25	EMIE del éster metílico del ácido gálico (28).	65
Espectro 26	UV del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	66
Espectro 27	IR del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	67
Espectro 28	RMN ¹ H del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	68
Espectro 29	RMN ¹³ C del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	69
Espectro 30	RMN ¹³ C (DEPT) del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	70
Espectro 31	EMIE del éster metílico del ácido 3,4,5-tri- <i>O</i> -metil-gálico (29).	71

NOTACIONES EMPLEADAS.

AcOEt	Acetato de etilo.
ccf	Cromatografía en capa fina.
CCP	Cromatografía en columna preparativa.
CHCl ₃	Cloroformo.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano.
cm	Centímetro.
<i>J</i>	Constante de acoplamiento.
CL ₅₀	Concentración letal media.
Desc.	Descompone.
δ	Desplazamiento químico.
D	Doblete.
Dd	Doblete de doble.
EMIE	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
EV	Electrón Volts.
R _f	Factor de retención
FO1	Fase orgánica 1
<i>v</i>	Frecuencia.
°C	Grado centígrado.
G	Gramo.
HETCOR	Correlación heteronuclear

Hz	Hertz.
H	Horas.
IDH	Indice de deficiencia de hidrógeno.
IR	Infrarrojo.
λ	Lambda.
l	Litro.
MeOH	Metanol.
M	Metro.
msnm	Metros sobre el nivel del mar.
Mg	Miligramo.
Nm	Nanómetros.
N	Norte.
ppm	Partes por millón.
Pf	Punto de fusión.
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
RMN ¹³ C-DEPT	Resonancia magnética nuclear de carbono 13 con desacoplamiento de los núcleos de hidrógeno.
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear protónica.
α	Rotación óptica.
s	Singulete.
sa	Singulete ancho.
TMS	Tetrametilsilano.

FeCl_3	Tricloruro férrico.
UV	Ultravioleta.
$V_{\text{máx.}}$	Frecuencia máxima.
v/v	Volumen sobre volumen.
W	Oeste.

I. INTRODUCCION.

INTRODUCCION

México posee una de las floras más variadas de América, por el hecho de encontrarse geográficamente situado entre la zona templada del Norte y la zona tropical con una considerable extensión de zona subtropical. La variedad de la flora mexicana refleja en cierto modo la increíble diversidad de climas y suelos, causada por la accidentada topografía y la compleja estructura geológica de su suelo.

Por otra parte, dado que las plantas son esenciales para la supervivencia del hombre, ya que estas constituyen fuentes de alimento, materiales de construcción y productos químicos, han sido objeto de estudios muy amplios para encontrar beneficios de las mismas en el campo de la química y farmacia, entre otros.

La región de Calakmul en el estado de Campeche, en el sureste mexicano, es la segunda área natural protegida terrestre más grande de México, con una extensión de 723 185 ha. Estas áreas naturales fueron protegidas por un decreto federal en 1989 que norma su uso y tiene como finalidad la conservación de sus recursos y ambientes naturales, este decreto se creó para asegurar el aprovechamiento sustentable de los ecosistemas y sus elementos. Las áreas naturales mencionadas, son un campo propicio para la investigación en el estudio de los ecosistemas y su equilibrio.

La investigación química de las plantas de estas regiones puede proveer una aportación útil en las áreas de la taxonomía y biología entre otras.

Dentro de un proyecto encaminado al estudio fitoquímico de las plantas localizadas en el municipio de Calakmul para obtener información sobre los compuestos químicos contenidos en ellas, así como encontrar fuentes potenciales de compuestos útiles en el área de la terapéutica, se incluyó a *Blomia prisca* que es la planta objeto de este estudio. Este vegetal fue reclasificado recientemente y este trabajo de tesis es continuación del estudio de esta planta cuyos resultados fueron previamente descritos (Martínez, 2000).

I.I. OBJETIVOS.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Generar conocimiento sobre los constituyentes químicos de la vegetación de nuestro país, particularmente de la planta denominada *Blomia prisca*.

Para lograr lo anterior, se proponen los siguientes objetivos particulares.

Objetivos particulares.

- 1.- Recopilar la información etnobotánica, química y biológica de *Blomia prisca*.
- 2.- Aislar y purificar las sustancias mayoritarias de las partes aéreas de la planta.
- 3.- Caracterizar las estructuras químicas de las sustancias aisladas mediante técnicas físicas, espectroscópicas y espectrométricas.
- 4.- Correlacionar la estructura de los compuestos obtenidos con lo informado en otras especies de la misma familia.

2. ANTECEDENTES.

ANTECEDENTES

2.1 Generalidades de la familia Sapindaceae

2.1.1 Descripción botánica de la familia

Reconocimiento de campo: árboles o arbustos, hojas pinnaticompuestas; flores pequeñas; pétalos glandulares; estambres con filamentos pilosos; $CA^5 CO^5 A^{10} \underline{G}^3$

Formas de vida: árboles, arbustos, o en algunos casos enredaderas con zarcillos.

Hojas: alternas o muy rara vez opuestas, simples o pinnaticompuestas, estípulas usualmente ausentes.

Inflorescencias: en racimos, panículas o cimas; plantas comúnmente polígamo-dioicas.

Flores: bisexuales o unisexuales, actinomorfas o zigomorfas. Cáliz de 5 sépalos, libres o unidos. Corolas de 5 pétalos, a veces 3 o ausentes, iguales o desiguales. Androceo de (4)10(∞) estambres, insertos dentro de un disco receptacular prominente, filamentos libres y a menudo pilosos. El gineceo consiste en un pistilo compuesto de 3 carpelos unidos, con 1 a 4 lóculos (con frecuencia 3), de 1 ó 2 o varios óvulos en cada lóculo, placentación parietal, ovario súpero, estilo terminal.

Fruto: una cápsula, nuez, baya, drupa, esquizocarpo o sámara.

Semilla: a menudo arilada, con un embrión curvo y sin endospermo (Jones, 1988).

2.1.2 Información general de la familia Sapindaceae.

Tamaño y distribución : es una familia de cerca de 140 géneros y 1 500 especies que se distribuyen principalmente en las regiones tropicales y subtropicales del mundo.

Algunos de los géneros son *Sapindus* (*sapindo*); *Litchi*; *Koelreuteria*; *Blighia* (*akee*); *Cardiospermum* y *Paullinia* (*guaraná*).

La familia toma su nombre del *sapindo* (*Sapindus saponaria*), el cual contiene saponinas. Cuando la saponina se humedece, forma espuma que puede usarse como jabón. Sin embargo, otros géneros de esta familia tienen otros usos de acuerdo a las componentes que los integran, como por ejemplo *Paullinia cupana* (*guaraná*), planta que se cultiva en Brasil produce semillas se que usan como el cacao para elaborar una bebida con alto contenido de cafeína. El árbol "akee" (*Blighia sapida*), originario del oeste tropical de África y cultivado en las Antillas, produce unos frutos rojos o anaranjados, cada uno de cerca de 8 centímetros de largo. El arilo se cocina y se come, pero debe recolectarse en la época precisa o es venenoso. *Litchi chinensis* (*litchi*) se cultiva por sus frutos comestibles, los que constan de nueces de una sola semilla. Es un fruto favorito de los cantoneses (Jones, 1988).

Ahora bien, según la clasificación de Hegnauer (1973), esta familia consta de 40 géneros con 2 subfamilias cuyos géneros se enlistan a continuación:

Familia Sapindaceae

Subfamilia : Sapindoideae

Géneros : *Allophylus, Blighia, Bridgesia, Cardiospermum, Cupania, Deinbollia, Elatostachys, Guioa, Haplocoelum, Jagera, Lepidopetalum, Lepisanthes, Litchi, Nephelium, Otophora, Pappaea, Paullinia, Pometia, Pseudima, Pometia, Pseudima, Sapindus, Sarcopteryx, Serjania, Trigonachras, Valenzuelia, Xanthospermum.*

Subfamilia: Dodonaea

Géneros: *Dodonaea, Ganophyllum, Harpullia, Koelreuteria, Llagunou, Magonia.*

Importancia económica: la familia tiene importancia como fuente de plantas comestibles como el guaraná, el litchi, el akee y otras que son ornamentales.

Se han aislado y caracterizado mediante estudios químicos, diversos metabolitos secundarios de plantas de la familia Sapindaceae como son los siguientes:

Saponinas y esteroides.

(Briggs, et al., 1967; Mahato, et al., 1971).

Diterpenos.

(Jefferies, et al., 1967; Dawson, et al., 1966).

Triterpenos pentacíclicos y flavonoides.

(Dawson, et al., 1966; Venkateswara, 1962; Paris, et al., 1970).

Cumarinas.

(Plouvier, 1968).

Compuestos cianogénicos.

(Siegler, et al., 1971).

Aminoácidos.

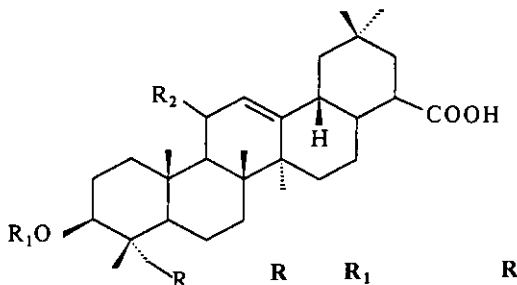
(Fowden, et al., 1969; Sung, et al., 1969; Ellington, et al., 1959).

Alcaloides.

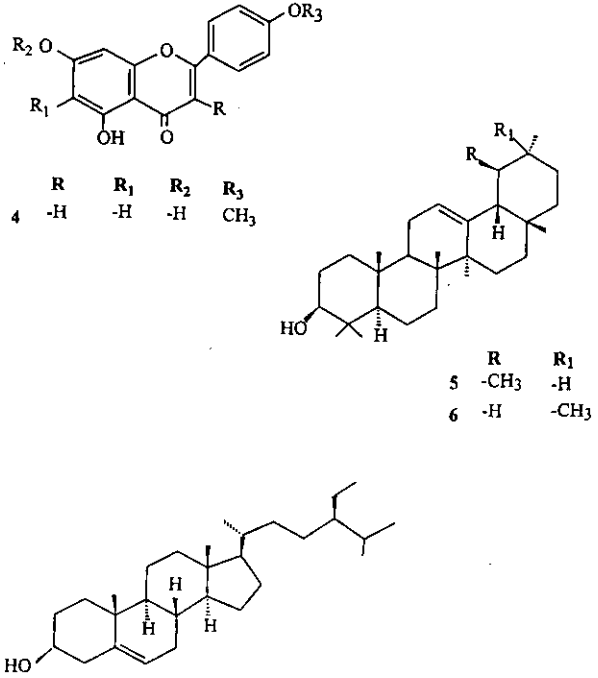
(Johns, et al., 1969).

En el cuadro 1, se ejemplifican constituyentes químicos de la familia Sapindaceae, así como la localización geográfica de las plantas que los contienen.

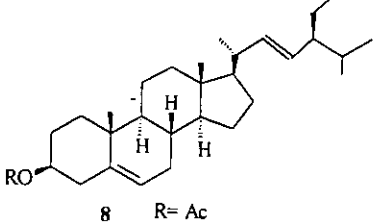
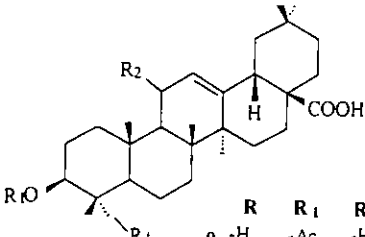
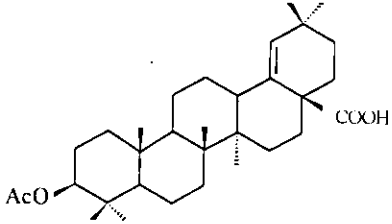
Cuadro 1. Metabolitos secundarios contenidos en algunas especies de la familia Sapindaceae.

NOMBRE DE LA ESPECIE	LOCALIZACION	COMPUESTOS	FORMULAS DE LOS METABOLITOS SECUNDARIOS																
<i>Blighia sapida</i>	África	Saponinas de hederagenina (1) y ác.oleanólico (2) (Haynes, 1963)																	
<i>Sapindus emarginatus</i>	India	Saponina de hederagenina (3) (Ramachandra, 1966)	 <table data-bbox="1144 763 1485 899"> <thead> <tr> <th></th> <th>R</th> <th>R₁</th> <th>R₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>-OH</td> <td>-H</td> <td>-HOH</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>-H</td> <td>-H</td> <td>-H</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>-OH</td> <td>-Ram,Xil,Glc</td> <td>-H</td> </tr> </tbody> </table>		R	R ₁	R ₂	1	-OH	-H	-HOH	2	-H	-H	-H	3	-OH	-Ram,Xil,Glc	-H
	R	R ₁	R ₂																
1	-OH	-H	-HOH																
2	-H	-H	-H																
3	-OH	-Ram,Xil,Glc	-H																
<i>Lithospermum halicacabum</i>	Michoacán, Edo. De México y Durango	Saponinas																	

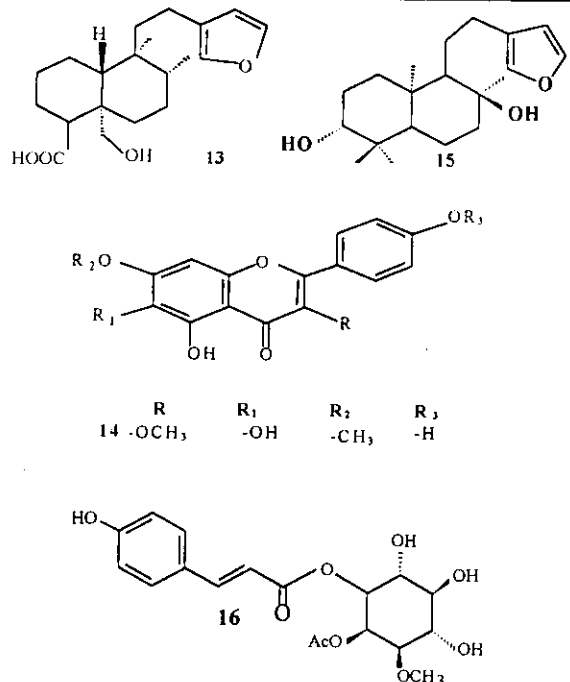
Cuadro 1. Metabolitos secundarios contenidos en algunas especies de la familia Sapindaceae (continuación).

NOMBRE DE LA ESPECIE	LOCALIZACION	COMPUESTOS	FORMULAS DE LOS METABOLITOS SECUNDARIOS
<i>Sapindus saponaria</i>	Oaxaca, Sonora y Guerrero	5,7-hidroxi-4'-metoxiflavona (4), luteosaponinas y taninos; α y β -amirina (5 y 6), β -sitosterol (7) hederagenina (1) (Jacobs, 1925) Saponina, (Gola, 1961)	 <p> $\begin{array}{cccc} R & R_1 & R_2 & R_3 \\ 4 & -H & -H & -H \\ & & & CH_3 \end{array}$ </p> <p> $\begin{array}{cc} R & R_1 \\ 5 & -CH_3 & -H \\ 6 & -H & -CH_3 \end{array}$ </p>

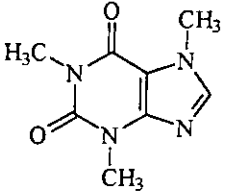
Cuadro 1. Metabolitos secundarios contenidos en algunas especies de la familia Sapindaceae (continuación).

NOMBRE DE LA ESPECIE	LOCALIZACION	COMPUESTOS	FORMULAS DE LOS METABOLITOS SECUNDARIOS																
<i>Serjania triquetra</i>	Puebla, Guerrero Michoacán y Morelos	Acetato de estigmasterol (8), ác. acetyl oleanólico (9), ác. acetyl morólico (10), diacetyl hederagenina (11), y 11 α -hidroperoxidiacetyl hederagenina (12) (Chávez, 1991)	 <p>8 R= Ac</p>  <table border="1" data-bbox="1272 761 1482 859"> <thead> <tr> <th></th> <th>R</th> <th>R₁</th> <th>R₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>9</td> <td>-H</td> <td>-Ac</td> <td>-H</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>-OAc</td> <td>-Ac</td> <td>-H</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>-OAc</td> <td>-Ac</td> <td>-OOH</td> </tr> </tbody> </table>  <p>10</p>		R	R ₁	R ₂	9	-H	-Ac	-H	11	-OAc	-Ac	-H	12	-OAc	-Ac	-OOH
	R	R ₁	R ₂																
9	-H	-Ac	-H																
11	-OAc	-Ac	-H																
12	-OAc	-Ac	-OOH																

Cuadro 1. Metabolitos secundarios contenidos en algunas especies de la familia Sapindaceae (continuación).

NOMBRE DE LA ESPECIE	LOCALIZACION	COMPUESTOS	FORMULAS DE LOS METABOLITOS SECUNDARIOS
<i>Dodonea viscosa</i>	Sonora, Morelos y Michoacán	<p>Resina ácida, grasa, taninos, flavofenos, mucilago y glucósidos, aceite esencial; triterpenos, dodonósidos A y B, flavonoides, ácido hautriwaico (13), sakuranetina, 6-hidroxicanferol-3,7 dimetil éster (14), el diterpeno <i>ent</i>-15,16-epoxi-9αH-labda-13(16), 14-dien-3β,8α-8-diol (15), y el éster para-cumárico del L-myoinositol (1-L-1-O-metil-2-O-acetil-3-p-cumaroil-myoinositol (16) (Castañeda, 1991)</p>	 <p>13</p> <p>14</p> <p>15</p> <p>16</p> <p>R 14 -OCH₃</p> <p>R₁ -OH</p> <p>R₂ -CH₃</p> <p>R₃ -H</p>

Cuadro 1. Metabolitos secundarios contenidos en algunas especies de la familia Sapindaceae (continuación).

NOMBRE DE LA EPECIE	LOCALIZACION	COMPUESTOS	FORMULAS DE LOS METABOLITOS SECUNDARIOS
<i>Paullinia cupania</i>	La cuenca del Amazonas	Cafeína (17)	 <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C(=O)N2C</chem>

2.1.3 Usos etnomédicos de algunas especies de la familia Sapindaceae

Algunas especies de la familia Sapindaceae son usadas en la medicina tradicional en diversas regiones del mundo como agentes antiespasmódicos, antipiréticos, antiinfectivos, sedantes, hipotensivos, antireumáticos, diaforéticos y antigotosos (Sukkawala, et al., 1962; Trotin, et al., 1972; Domínguez, et al., 1980; Wagner, et al., 1987).

Numerosas propiedades curativas se le atribuyen a la *Dodonaea Viscosa* en la medicina popular mexicana, como antipiréticas, antiespasmódicas, antisépticas, astringentes, antigotosos y para el tratamiento de malestares venéreos.

Desde el punto de vista biológico, se ha demostrado que los extractos metanólicos de la *Dodonaea Viscosa* inducen la fagocitosis y presentan actividades moluscicida y antiexudativa (Wagner, et al., 1987). Cabe hacer mención que Subbarao y colaboradores (1985), demostraron que el aceite esencial de la planta posee propiedades antibacterianas.

En cuanto a la revisión de (Hegnauer, 1970), indica que las Saponinas son los metabolitos secundarios característicos de estas plantas, encontrándose en todas sus partes. Precisamente a las saponinas se les atribuye que algunas especies de este grupo de plantas tengan propiedades ictiotóxicas, como *Serjania caracasana* (Lapa, 1978) o bien, sean utilizadas en la medicina tradicional como expectorantes, tal es el caso de *Sapindus mukurossi* (Kimata, 1983) y *S. laurifolius* (Maiti, 1968). De *Bligia sapida* (Haynes, 1963), se ha aislado una saponina utilizada para malestares estomacales.

Finalmente *Serjania triquetra* (Martínez, 1959; Legorreta, 1988), es conocida comúnmente como palo de tres costillas (Morelos), bejuco de tres costillas (Chiapas) y carretilla (Oaxaca), entre otros. Las poblaciones de estas regiones la utilizan como agente diurético.

2.2 Generalidades de *Blomia prisca*.(Lundell 1961).

2.2.1 Descripción morfológica

Arboles hasta de 25 m de alto, con hojas alternas, paripinnadas, o falsamente imparipinnadas y folíolos subpuestos, enteros. Flores polígamo-dioicas dispuestas en panículas axilares. Cáliz quinquepartido. Corola nula. Disco grueso, crenulado glabro. Estambres 5-6 insertos por dentro del disco, de filamentos libres y anteras introrsas, insertas cerca de la base. Ovario asimétrico, unilocular, tomentoso. Ovulo único, inserto algo bajo de la mitad de la sutura ventral, ascendente, hemitropo, de rafe ventral. Estigma casi sentado, simple, subcapitado. Fruto muy asimétrico, con el borde ventral mucho más corto que el dorsal, semilla abovoidea, sin arilo, testa druposa, con la parte externa pulposa y la interior coriácea; endospermo nulo; cotiledones gruesos, yuxtapuestos transversalmente, el inferior un poco más pequeño que el superior; radícula doblada, opuesta a la sutura del fruto, dirigida hacia abajo (Miranda, 1953).

2.2.2 Ubicación taxonómica (Cuadro 2).

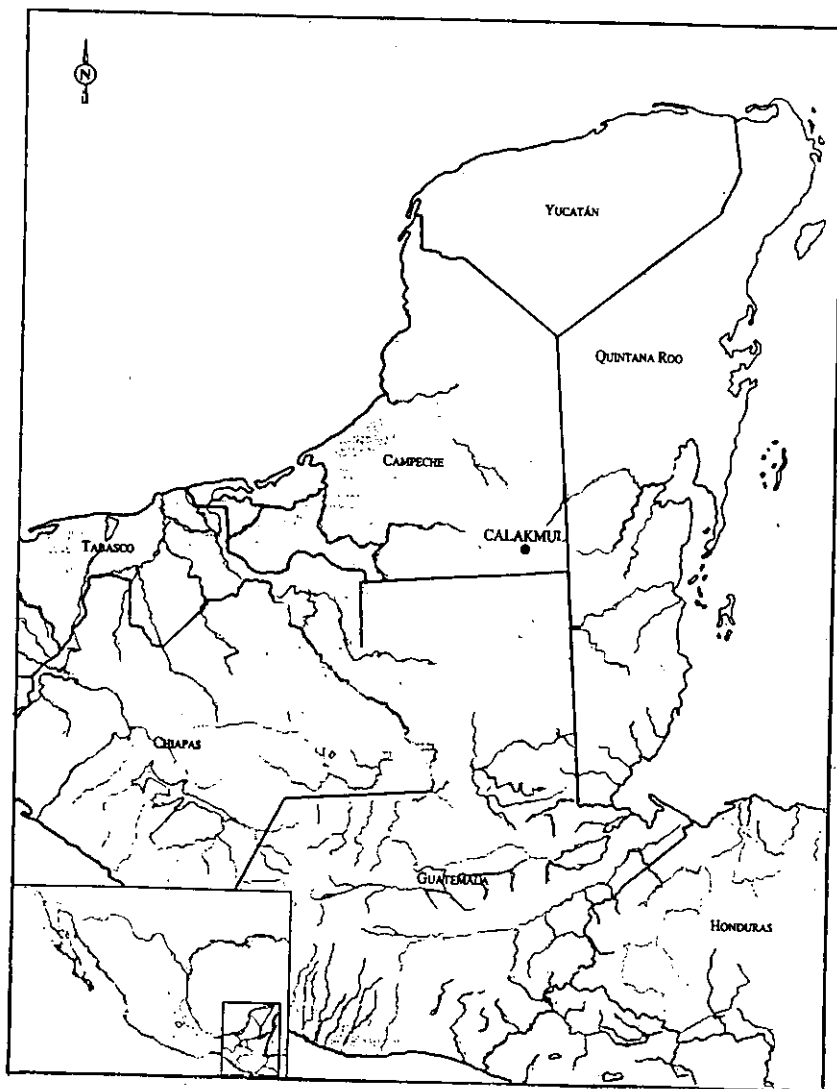
El género *Blomia* se creó como una segregación del género *Cupania*, de acuerdo a las diferencias morfológicas encontradas por Lundell (1961). Apparently el género *Blomia* es cercano a *Cupania* y vegetativamente es difícil de distinguir de éste. Las diferencias radican en la disposición de la radícula, y por el carácter indehiscente de los frutos en *Blomia*, en el cual las semillas quedan en libertad después de la putrefacción de los mismos, y en el caso de *Cupania*, el carácter dehiscente del fruto permite que las semillas se liberen espontáneamente de él una vez que éste madura. El género *Blomia* ha sido dedicado al profesor Frans Blom, incansable explorador de la selva lacandona.

Cuadro 2. Ubicación taxonómica de la especie vegetal en estudio según Cronquist (1981).

REINO:	Plantae
DIVISION:	Magnoliophyta
CLASE:	Magnoliopsida
SUBCLASE:	Rosidae
ORDEN:	Sapindales
FAMILIA:	Sapindaceae (A.L. de Jussieu 1789 nom conser)
GENERO:	<i>Blomia</i>
ESPECIE:	<i>Blomia prisca</i>

El mapa anexo señala la localización geográfica de *Blomia prisca* en la zona de Calakmul, en el estado de Campeche lugar donde solamente se ha encontrado (Rojas G.S., 2000).

Figura 1. Localización geográfica de *Blomia prisca* en el estado de Campeche (Carrasco, V.R., 2000).



2.3 Generalidades de los taninos

2.3.1 Definición.

El término "tanino" (también ácido tánico y ácido galotánico) se define en el *Merck Index* (1996), como una mezcla compleja existente en la corteza del roble, zumaque y mirobalano. Su aspecto va desde incoloro hasta amarillo o pardo. Existen en las agallas turcas y chinas las cuales contienen el 50 y 70 por ciento respectivamente de tanino (Owen, 1993).

El tanino se extrae de la madera de los árboles muertos, pero es evidente que este abastecimiento no puede durar mucho tiempo. En consecuencia, en la actualidad en América del Norte, dos especies del abeto de Canadá (*Tsuga canadensis* y *T. heterophylla*) son las fuentes indígenas más importantes de corteza productora de tanino, y la encina productora de tanino (*Lithocarpus densiflora*) tiene alguna importancia local en California (Baker, 1968).

En todo el mundo, en las regiones tropicales, los árboles de mangle (*Rhizophora spp.*), que con frecuencia forman bosques casi impenetrables establecidos en aguas salobres en las desembocaduras de los grandes ríos, son fuentes útiles. Su resistencia a los ataques de animales (debida a los taninos que impregnan copiosamente su corteza) ha hecho que sus troncos se utilicen como pilotes y en otras construcciones marinas.

La naturaleza reductora de los taninos se utiliza para combinar las proteínas existentes en la colágena de las pieles para producir cuero (con lo cual aumenta la resistencia de dichas pieles al deterioro y al desgaste; resistencia al agua, al calor y a la abrasión) y se usan en la manufactura de tintas. Los taninos contribuyen también, a la astringencia de los alimentos y de reacciones de oscurecimiento enzimático (Baker, 1968).

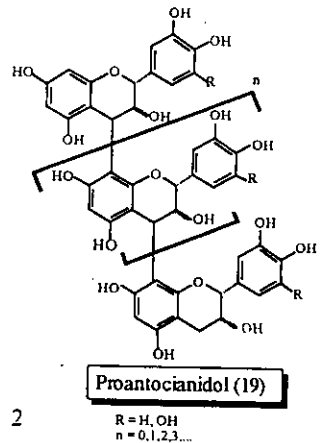
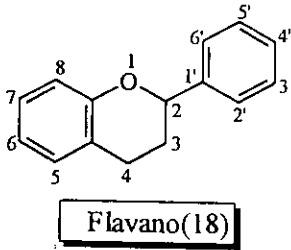
2.3.2 Clasificación

El término “tanino” tal como se usa en los alimentos también, comprende dos tipos de compuestos. Los primeros son los “taninos condensados” que pueden ser polímeros de unidades derivadas del flavano (18) como el proantocianidol (19), unidos por enlaces C4-C8. Son resistentes a la hidrólisis. Estos taninos se encuentran en helechos y gimnospermas.

El segundo tipo son los “taninos hidrolizables” tales como los galotaninos y los elagitaninos. Estos compuestos se caracterizan por su capacidad para transformar la piel fresca en un material imputrescible: el cuero. Son polímeros del ácido gálico (20) y del ácido elágico (21); se han descrito también compuestos que son combinaciones de estos dos tipos de taninos, por ejemplo el teaflavin galato, un posible intermediario hallado en la fermentación del té. Estos taninos son característicos de las dicotiledóneas y pueden ser hidrolizados en medio ácido y alcalino o por vía enzimática. También pueden existir como ésteres de glucosa (o de compuestos semejantes) y de ácidos fenólicos (ácido gálico o ácido elágico) un ejemplo de ello sería el tanino gálico (22) (Owen, 1993).

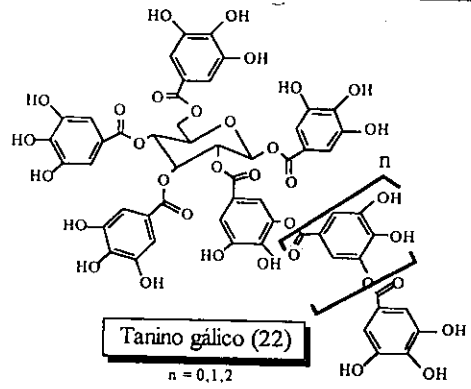
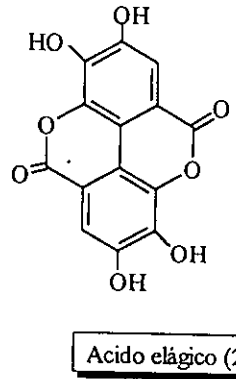
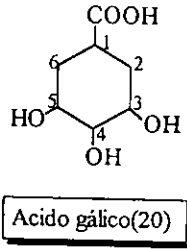
ESQUEMA No. 1

Estructuras de los taninos condensados.



ESQUEMA No. 2

Estructuras de los taninos hidrolizables.



3. PARTE EXPERIMENTAL.

PARTE EXPERIMENTAL

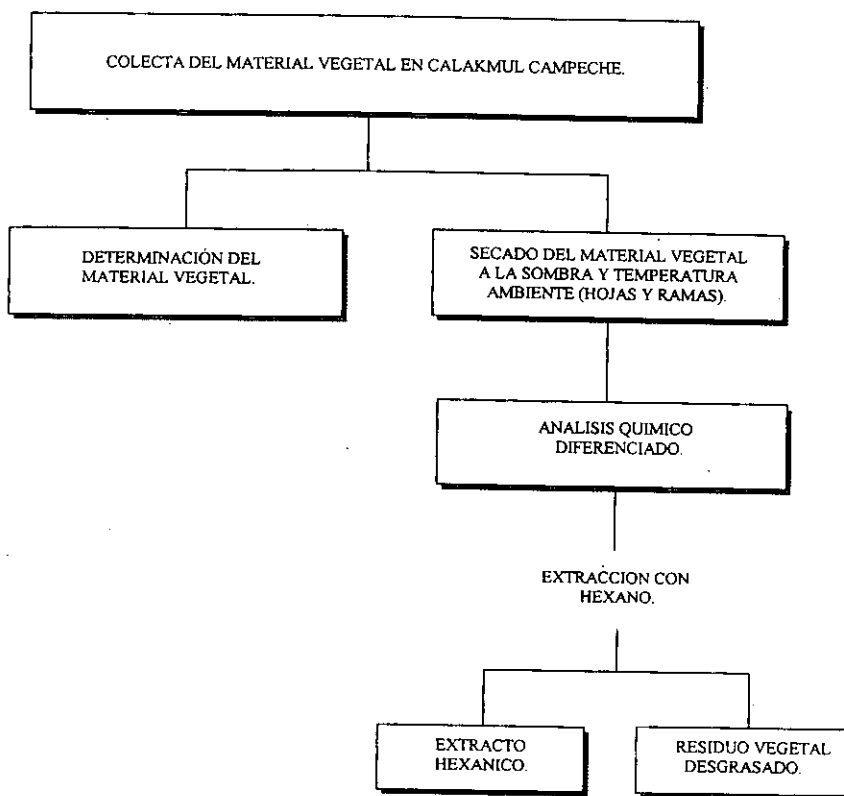
3.1 Material y Equipo utilizado.

Para las cromatografías en columna abierta se utilizó como fase estacionaria gel de sílice Merck, malla 70-230, y Kieselgel 60 GF₂₅₄. El análisis por cromatografía en placa fina analítica se llevó a cabo en cromatofolios Alugram Sil G/UV 254, Macherey-Megeel Duren y como reveladores una lámpara UV Spectroline Modelo Ex-20 a 365 y 254 nm de longitud de onda y solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N (Stahl, 1965).

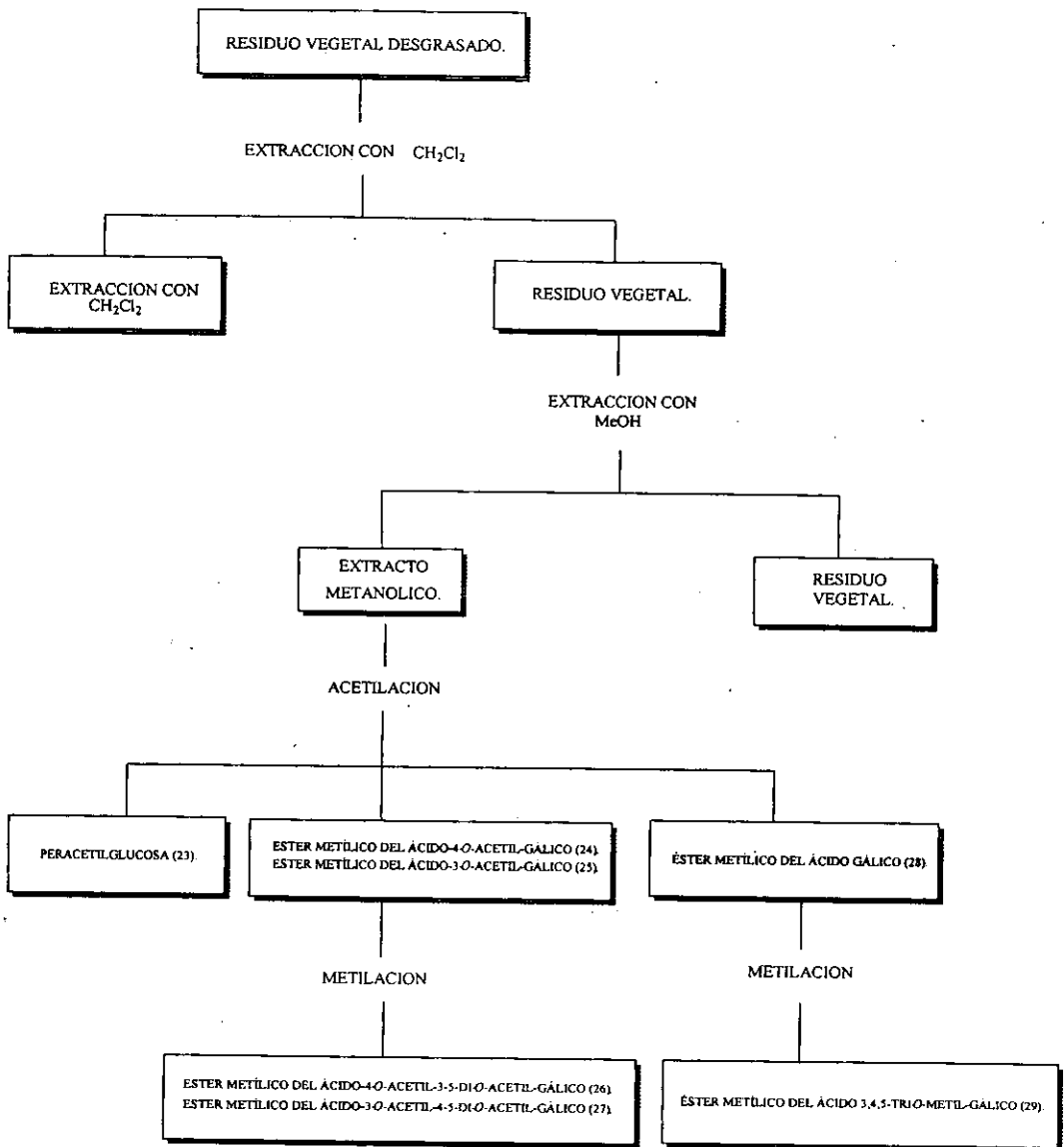
Las cromatografías preparativas se realizaron en placas Merck de 2 mm, 1 mm y 0.5 mm de grosor y una superficie de 20 X 20 cm.

- * Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher Johns, y no están corregidos.
- * Los espectros en el UV se determinaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV 160.
- * Los espectros en el IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283-B.
- * Los espectros de RMN se determinaron a 300 ó 500 MHz en el caso de ¹H y a 50 y 75 MHz para ¹³C como se indica en la descripción de cada compuesto; para esto se utilizaron espectrómetros analíticos Varian XR 300 Varian Unity 500, según el caso. Como disolventes se emplearon CDCl₃ y acetona deuterada y como referencia interna tetrametilsilano (TMS).
- * Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro Hewlett Packard 5985-B, utilizando la técnica de ionización por impacto electrónico a 70 eV.

ESQUEMA No. 3 Procesamiento de las partes aéreas de *Blomia prisca*.



ESQUEMA No. 3 Procesamiento de las partes areas de *Blomia prisca* (continuación).



3.2 Material Vegetal.

El material vegetal empleado en esta tesis se recolectó en el estado de Campeche, en el Municipio de Calakmul en mayo de 1997 (Fig. 1). El lugar se localiza a 4 Km al E de Dos Naciones, camino al Civalito, a 17°57'26"N, 89° 20' 4" W, con una elevación de 360 msnm, tipo de vegetación de selva alta perennifolia. Es un árbol que llega a medir hasta 25 m, con frutos comestibles por el ganado.

Fue identificado por el Biólogo Esteban Martínez de la Universidad Nacional Autónoma de México, como *Blomia prisca* (Standley) Lundell. El ejemplar botánico de referencia se encuentra depositado en el Herbario Nacional del Instituto de Biología, UNAM (MEXU 839521).

3.3 Extracción y Fraccionamiento Preliminar.

El material vegetal (1Kg. de hojas y tallos) se dejó secar a temperatura ambiente y se molió en un molino de cuchillas modelo Wiley y se extrajo exhaustivamente a temperatura ambiente con hexano, diclorometano y metanol. En los tres casos, el disolvente se eliminó por destilación *in vacuo* obteniéndose 3.63 g de extracto hexánico (Esquema 3), 4.21 g de extracto diclorometánico y 49 g de extracto metanólico.

3.4 Acetilación del Extracto Metanólico.

11.91 g de extracto metanólico se acetilaron con 40 ml de anhídrido acético empleando 2.5 ml. de piridina durante 24 hrs, con agitación magnética y a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, se adicionaron 230 ml de agua/hielo y se aciduló con 10 ml de HCl al 10% y se extrajo con 3 porciones de 100 ml de acetato de etilo. La fase orgánica se extrajo con 3 porciones de 100 ml de NaHCO_3 y finalmente el extracto orgánico se lavó con agua, se secó con Na_2SO_4 anhidro y por evaporación del disolvente se obtuvieron 5.24 g de un residuo que se fraccionó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (126 g de 70 a 230 mallas), eluyéndose con mezclas de CHCl_3 -acetona de polaridad creciente. De este fraccionamiento se separaron 217 fracciones. En el Cuadro 3 se presentan el número de fracciones obtenidas y los sistemas de eluyentes empleados para ello.

Cuadro 3. Número de fracciones obtenidas y sistemas de eluyentes empleados en el fraccionamiento mediante cromatografía en columna del extracto metanólico de *Blomia prisca*.

ELUYENTES	PROPORCION	NUMERO DE FRACCIONES
Cloroformo	100%	1-29
CHCl_3 Acetona	90:5	30-47
CHCl_3 Acetona	90:10	48-116
CHCl_3 Acetona	85:15	117-164
CHCl_3 Acetona	70:30	165-208
CHCl_3 Acetona	60:40	209-211
CHCl_3 Acetona	50:50	212-217

Las 217 fracciones de la columna primaria se agruparon de acuerdo a la similitud del contenido metabólico, analizado por ccf, resultando ocho fracciones secundarias como se esquematiza en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Fracciones secundarias del extracto metanólico.

FRACCIONES	
A	(1-32)
B	(33)
C	(34-51)
D	(52-65)
E	(66-111)
F	(112-172)
G	(173-205)
H	(206-255)

3.4.1 Obtención de la glucosa peracetilada (23).

La fracción secundaria B mostró gran homogeneidad cromatográfica por lo que 96 mg de ésta se aplicaron en una columna con 4 g de gel de sílice y eluyó con mezclas de hexano-acetona en diferentes proporciones como se presenta en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Fracciones terciarias del extracto metanólico.

ELUYENTES	PROPORCION	NUMERO DE FRACCIONES
Hexano	100%	1-7
Hexano-Acetona	90:10	8-63
Hexano-Acetona	87:13	64-72
Hexano-Acetona	85:15	73-79
Hexano-Acetona	80:20	80-83

De este fraccionamiento se obtuvieron 83 fracciones terciarias, de las cuales se separó un compuesto que cristalizó espontáneamente de las fracciones 46, 47 y 48. Este sólido cristalino se lavó con hexano y presentó homogeneidad cromatográfica en el sistema CHCl_3 -acetona, 90:10 ($R_f = 0.5$); sus características físicas y espectroscópicas se describen a continuación, y fue identificado como la **glucosa peracetilada (23)** (Cuadro 6).

Cuadro 6. Constantes espectroscópicas y espectrométricas de la glucosa peracetilada.

Fórmula molecular:	$\text{C}_{16} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$
Cristales, P. f.:	233-236° C (desc.) (235-240°C desc., lit. Buckingham, 1994)
IR (Espectro 1)	ν_{max} (pastilla) cm^{-1} : 2925, 2854, 2223, 1752, 1644, 1434, 1370, 1224, 1166, 1124, 1041, 905.
RMN ¹ H (Espectro 2)	300 MHz, CDCl_3 , δ : 5.21 (t, J=9.5, H-3), 5.08 (t, J=9.6, H-4), 5.01 (dd, J=9.5, 7.8, H-2), 4.54 (d, J=7.8, H-1), 4.26 (dd, J=4.8, 12, H-6b), 4.17 (dd, J=12, 2.4, H-6a), 3.733 (ddd, J=9.6, 4.8, 2.4, H-5), 2.14 (s, $\text{CH}_1\text{-CO-}$), 2.11 (s, $\text{CH}_2\text{-CO-}$), 2.07 (s, $\text{CH}_3\text{-CO-}$), 2.03 (s, $\text{CH}_3\text{-CO-}$), 2.01 (s, $\text{CH}_3\text{-CO-}$).
RMN ¹³ C (Espectro 4)	125 MHz, CDCl_3 , δ : 170.7 ($\underline{\text{CO}}$), 170.2 ($\underline{\text{CO}}$), 169.7 ($\underline{\text{CO}}$), 169.3 ($\underline{\text{CO}}$), 156.3 ($\underline{\text{CO}}$), 100.1 (C-1), 72.6 (C-3), 72.2 (C-5), 70.9 (C-2), 68.1 (C-4), 61.6(C-6), 20.7-20.6 ($\underline{\text{CH}_3\text{-CO}}$).
EMIE (Espectro 7)	m/z (%): $[\text{M}^+]$, 391 (60.6), 331 $[\text{M}^+-2 \times 30 (63.6)]$, 169 (60), 154 (15, 40.6), 149 (100), 137 (63.3), 136 (54.5), 109 (42.4), 77 (14.1), 71 (28.8), 57 (39.4), 41 (18.2).

3.5 Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico(25).

De la fracción D, se obtuvieron por cristalización espontánea 50 mg de un sólido que se recrystalizó con acetona y que fue identificado como una mezcla de los compuestos 24 y 25 de acuerdo a sus características físicas y espectroscópicas (Cuadro 7).

Cuadro 7. Constantes espectroscópicas y espectrométricas de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).

Fórmula molecular ¹	C ₁₀ H ₁₀ O ₆
Cristales, P.f.	115-130°C (desc., lit. 82.5°C, Buckingham, 1994)
IR (Espectro 8)	(24) (25) _{v_{max}} (pastilla) cm ⁻¹ : 3371, 3307, 2956, 1743, 1688, 1606, 1534, 1438, 1366, 1316, 1277, 1226, 1096, 1036, 1001, 927, 899, 812, 767.
RMN ¹ H (Espectro 9)	(24) 500 MHz, Acetona d ₆ , δ: 8.65 (sa, OH), 7.11 (s, H-2, H-6), 3.81 (s, CH ₃ -CO-), 2.25 (s, CH ₃ -CO-), 2.87 (sa, OH). (25) 500 MHz, Acetona d ₆ , δ: 8.65 (sa, OH), 7.39 (d, J=2, H-2), 7.24 (d, J=2, H-6), 3.79 (s, CH ₃ -OC-), 2.26 (s, CH ₃ -CO-), 2.87 (sa, -OH).
RMN ¹³ C (Espectro 10)	(24) 125 MHz, Acetona-d ₆ , δ: 168.4 (COOCH ₃), 166.7 (-OCOCH ₃), 151.1 (C-3 y C-5), 139.4 (C-4), 129 (C-1), 109.7 (C-2 y C-6), 52.3 (COOCH ₃), 20.4 (CH ₃ CO). (25) 125 MHz, Acetona-d ₆ , δ: 169.2 (COOCH ₃), 166.5 (-OCOCH ₃), 146.9 (C-5), 143.1 (C-4), 139.4 (C-3), 121 (C-1), 117.1 (C-2), 114.5 (C-6), 52 (COOCH ₃), 20.6 (CH ₃ CO)
EMIE (Espectro 15)	m/z (%): 226 [M ⁺], (43.9), 209 [M ⁺ -17(1.51)], 184 [M ⁺ -42(100)], 183 (4.5), 153 (184-31, 13.6), 152 (4.54), 125 (53-28, 1.5), 66 (1.51), 59 (-COOCH ₃), 43 (40.90).

3.5.1. Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metilgálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metilgálico (27).

10 mg de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetilgálico (24) y 3-*O*-acetilgálico (25) disueltos en metanol se sometieron a una reacción de metilación con diazometano en éter hasta que ya no se observó burbujeo, la mezcla de la reacción se evaporó y aplicó a una placa cromatográfica de gel de sílice y se eluyó con una mezcla de CHCl₃-acetona 9:1 extrayéndose el producto mayoritario con Rf=0.7, como la mezcla de los ésteres metílicos de los compuestos (24) y (25) cuyas características espectroscópicas y espectrométricas se describen en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Constantes espectroscópicas y espectrométricas de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metilgálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metilgálico (27).

Fórmula molecular:	C ₉ H ₁₀ O ₅
IR (Espectro 16)	ν_{\max} (pastilla) cm ⁻¹ : 3288, 2917, 1736, 1682, 1600, 1529, 1431, 1364, 1313, 1279, 1219, 1089, 1029, 999, 925, 897, 880, 764, 734, 628.
RMN ¹ H (Espectro 17)	(26) 300 MHz, CDCl ₃ , δ : 7.31 (s, H-2 y H-6), 3.92-3.85 (2s, 2 x -OCH ₃), 2.34 (s, -COCH ₃). (27) 300 MHz, CDCl ₃ , δ : 7.51 (d, J=1.8 H-6), 7.4 (d, J=1.8 H-2), 3.95-3.90 (3s, 3 x -OCH ₃), 2.34 (s, -COCH ₃).
RMN ¹³ C (Espectro 18)	(26) 75.5 MHz, CDCl ₃ , δ : 168.9 (COCH ₃), 166.7 (CO), 166.0 (CO), 153.2 (C-3 y C-5), 143.5 (C-4), 125 (C-1), 106.7 (C-2 y C-6), 60.8-56.2 (-OCH ₃), 22.6 (COCH ₃). (27) 75.5 MHz, CDCl ₃ , δ : 168.9 (CO), 166.7 (CO), 166.0 (CO), 153.2 (C-5), 145.2 (C-3), 143.5 (C-4), 125 (C-1), 117 (C-2), 11.2 (C-6), 60.9 (-OCH ₃), 52.4-52.2 (-OCH ₃), 22.6 (-OCH ₃).

3.6 Obtención del éster metílico del ácido gálico (28).

De la fracción E, se obtuvieron por cristalización espontánea 70 mg de un compuesto que se identificó como el éster metílico del ácido gálico (28), de acuerdo a la comparación de sus características físicas y espectroscópicas con las encontradas en la literatura química (Sadtler, 1961, 1974; Martínez, 2000) (Cuadro 9).

Cuadro 9. Constantes espectroscópicas y espectrométricas del éster metílico del ácido gálico (28).

Fórmula molecular:	$C_8 H_8 O_5$
p.f.	228-240°C (lit.201-203°C, Buckingham, 1994).
UV (Espectro 20)	$\lambda_{m\acute{a}x.}$ (EtOH): 216 (ϵ , 4510), 275 nm (ϵ , 11 970).
IR (Espectro 21)	$\nu_{m\acute{a}x.}$ (pastilla) cm^{-1} : 3467, 2600 (ancho), 1694, 1618, 1538, 1440, 1315, 1251, 1196, 1098,1036, 1004, 870, 767, 745, 639.
RMN ¹ H (Espectro 22)	300 MHz Acetona- d_6 , δ : 8.32 (sa, -OH), 7.12 (s, 2H, H-2 y 6), 3.79 (s, 3H,-OCH ₃).
RMN ¹³ C (Espectro 23)	75.5 MHz Acetona- d_6 , δ : 167.3 (-COOH), 146.0 (C-3 y 5), 138.6(C-4), 121.5 (C-1), 109.6 (C-2 y 6), 51.8 (-OCH ₃).
EMIE (Espectro 25)	m/z (%): 184 [M ⁺] (92), 166 (3.6), 153 [M ⁺ -OCH ₃], (100), 139 (2.2), 97(2.2), 79 (10.8), 69 (2.2), 51 (12.9), 39 (3.6).

3.6.1. Obtención del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil gálico (29).

10 mg del éster metílico del ácido gálico (28) disueltos en MeOH se hicieron reaccionar con diazometano en éter, hasta que no hubo más burbujeo. Se evaporaron los disolventes obteniéndose 12 mg de unos cristales que se identificaron como el éster metílico del ácido tri-*O*-metil-gálico (29) (100% de rendimiento), con R_f de 0.5 (CHCl₃/acetona 95:5), de acuerdo a la comparación de sus características físicas y espectroscópicas con las reportadas en la literatura química que se describen a continuación (Cuadro 10).

Cuadro 10. Constantes espectroscópicas y espectrométricas del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil- gálico (29).

Fórmula molecular:	C ₁₁ H ₁₄ O ₅
Cristales, P.f:	80-81.5°C (desc., lit.82.5°C, Buckingham, 1994).
UV (Espectro 26)	λ _{máx.} (EtOH): 217 (ε, 27 500), 272 (ε, 9630) nm. (R.J.Pryce).
IR (Espectro 27)	ν _{máx.} (pastilla) cm ⁻¹ : 3017, 2989, 2967, 2941, 1717, 1591, 1507, 1465, 1434, 1413, 1341, 1228, 992, 864.
RMN ¹ H (Espectro 28)	299.7 MHz, CDCl ₃ , δ J= 7.31 (s, 2H, H-2 y 6), 3.91 (s, 12H, -OCH ₃).
RMN ¹³ C (Espectro 29)	299.7 MHz, CDCl ₃ , δ: 166.7 (C=O), 152.9 (C-3 y 5), 142.0 (C-4), 125.10 (C-1), 106.7 (C-2 y C-6), 60.9 (-OCH ₃), 56.2 (-OCH ₃), 52.2 (-OCH ₃).
EMIE (Espectro 31)	m/z (%): [M ⁺], (99.29), 153 [M ⁺ OH], 37 (0.94), 38 (2.83), 50 (3.77), 53(5.66), 59 (8.4), 59 (8.4), 66 (10.37), 81 (5.66), 107 (4.71), 109 (7.54), 125 (13.20), 153 (10.37), 155 (33.01), 168 (7.54), 183 (13.20), 195 (39.62), 211 (62.26), 226 (100), 240 (1.88).

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El presente estudio se realizó para obtener información sobre los compuestos químicos contenidos en las partes áreas de *Blomia prisca*, para esto se contaba con los antecedentes de un trabajo previo (Martínez, 2000), en el cual se habían aislado dos compuestos de tipo ácido-fenólicos. Para continuar el estudio del extracto metanólico de la planta mencionada se realizó la acetilación y metilación del mismo para ayudar a resolver la mezcla de compuestos de gran polaridad contenidos en ella.

4.1 Acetilación del extracto metanólico y obtención de la glucosa peracetilada (23).

Se llevó a cabo en las condiciones descritas en la parte experimental, obteniéndose un crudo de reacción con varios compuestos mayoritarios que se separaron por cromatografía en columna abierta. La fracción secundaria "B" se purificó por cromatografía en columna obteniéndose un sólido con p.f. 233-236°C. En el IR (Espectro 1) se apreciaron bandas de absorción a 2925, 2854, 1434 y 1370 cm^{-1} que se asociaron con la presencia de grupos metilo; en 1752 se observó una banda de grupo carboxilo de éster y en 1224 y 1041 bandas anchas para la vibración C-O, los datos espectroscópicos sugieren la presencia del peracetato de un azúcar. El espectro de masas (Espectro 7) determinado por la técnica FAB^+ presentó un ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 391 y correspondió a una fórmula molecular de $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ que permite seis insaturaciones. Otros fragmentos significativos fueron los observados en m/z 375, 361 y el pico base del espectro a 331 para las pérdidas de grupos metilo y ácido acético.

El espectro de RMN^1H (Espectro 2) mostró señales para hidrógenos alifáticos unidos a oxígeno en la zona 3.73-5.21 ppm y cinco singuletes para grupos acetilo entre 2 y 2.14 ppm; de acuerdo a la multiplicidad e integración para estas señales, se asignaron a cinco hidrógenos de grupos metino, dos hidrógenos de un metileno y cinco metilos de grupos acetilo, el espectro COSY homonuclear (Espectro 3) mostró la vecindad existente entre los hidrógenos de la molécula asignándose de la forma siguiente: en δ 5.21, el triplete con constante de acoplamiento 9.5 Hz correlacionó con las señales en 5.11 (triplete, $J=9.6$) y en 5.012 (doble de dobles, $J=9.5$ y 7.8), asimismo esta última

señal correlacionó con el doblete en 4.55 (J=7.8). La señal en 5.086 correlacionó con la centrada en 3.73 (doble de doble de dobles, J=9.6, 4.8, y 2.4) y ésta con las señales en 4.26 (doble de dobles, J=12 y 4.8) y en 4.17 (doble de dobles J=12 y 2.4). Del análisis de vecindades relativas de estas señales se concluyó que la estructura correspondía a la de un anillo de seis miembros con un oxígeno en éste, correspondiendo la estructura de acuerdo a su fórmula molecular con la de la D-glucosa pentaacetilada, estructura que se corroboró por medio de la interpretación de los espectros de RMN¹³C, DEPT y HETCOR (Espectros 4, 5 y 6). En el Cuadro 11 se muestran las asignaciones hechas para los hidrógenos y carbonos de la molécula.

Cuadro 11. Asignaciones para los hidrógenos y carbonos de la glucosa peracetilada.

Número	Hidrógenos	Carbonos
1	4.55 (97.6 ppm)	125.1
2	5.01 (70.9 ppm)	106.7
3	5.21 (72.6 ppm)	152.9
4	5.11 (68.1 ppm)	142
5	3.73 (70.9 ppm)	152.9
6	4.26 y 4.17 (61.6 ppm)	106.7
CO		166.695
Acetilos	2.14, 2.11, 2.14, 2.07, 2.03, 2.01	60.9, 56.2 (y1 x2), 52.2

Figura 2. Estructura del compuesto (23)



glucosa peracetilada (23)

4.2 Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).

La mezcla de los compuestos (24) y (25), co-cristalizó espontáneamente tras la elución de la fracción D. Por cromatografía en capa fina, se observó una sola mancha. De acuerdo a su espectro IR (ESPECTRO 8) el compuesto debía tener grupos oxhidrilo y un éster por las bandas de absorción en 3371, 3307, 1226, 1096 y 1743, respectivamente.

El espectro de RMN-¹H (Espectro 9) mostró señales para 2 hidrógenos de oxhidrilos fenólicos en 8.65 ppm; en 7.39 y 7.42 se observaron 2 dobletes con constantes de acoplamiento de 2 Hz que integran cada una para un hidrógeno, asignados a 2 hidrógenos bencénicos en posición *meta*.

En δ 7.11, se observó un singulete que integró para un hidrógeno. Sin embargo, en el espectro COSY homonuclear (ESPECTRO 12), no había correspondencia entre esta última señal y alguna otra del espectro, por lo que el benceno debía estar completamente sustituido o pertenecer estas señales a dos hidrógenos equivalentes.

Otras señales observadas fueron en 3.89 ppm un singulete de poca intensidad que integró para 3 hidrógenos asignados a metoxilo de éster y en 3.79 se observó otro singulete de gran intensidad que integró para 3 hidrógenos de metoxilo de éster en 2.26 y 2.25 ppm. También se observaron 2 singuletes: uno de muy poca intensidad con respecto al otro, que integraron para 3 hidrógenos cada uno y se asignaron a 2 metilos de acetilo.

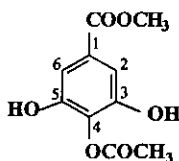
Por último, el singulete ancho en 2.87 que integró para 2 hidrógenos se asignó a 2 oxhidrilos. De acuerdo a la gran cantidad de sustituyentes observados para el anillo bencénico se pensó en la existencia de una mezcla de isómeros, suposición que se confirmó por la correlación de señales observadas en el espectro COSY homonuclear (Espectro 12) y por el espectro de RMN¹³C (Espectro 1) donde se observaron 4 señales para carbonilos: 2 de benzoilo en 168.4 y 169.2 ppm y dos de acetilo en 166.7 y 166.5 ppm; cabe señalar que las intensidades relativas de una señal de acetilo y una de benzoilo (169.2 y 166.5 ppm) correspondían al doble de las otras 2. El resto de señales en el espectro RMN¹³C (9 carbonos bencénicos y 4 alifáticos) confirman la suposición de la existencia de la mezcla de compuestos isoméricos ya que en el espectro DEPT (Espectro 11) se observan 3 carbonos protonados aromáticos, 2 no equivalentes en posición *meta* de una molécula y otro de 2 carbonos equivalentes, también en posición *meta* de la otra molécula. La asignación de las señales

en cada una de las 2 moléculas isoméricas se realizó con ayuda de los espectros NOESY y HMBC (Espectro 13 y 14).

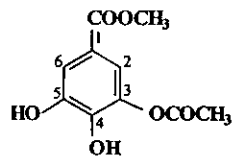
Particularmente, fue importante para la asignación de las señales dentro de las moléculas, la observación del espectro NOESY en donde queda de manifiesto la correlación entre las señales de los oxhidrilos fenólicos con los hidrógenos de la posición 2 y 6 en 24 y 6 en 25, asimismo, se observó correlación entre la señal del oxhidrilo en 2.85 y la señal del hidrógeno 6 de 25 en 6 de 25.

Así, la estructura de los compuestos corresponde al éster metílico del ácido-3-*O*-acetil-gálico (compuesto mayoritario cuyas señales son de gran intensidad) (25) y al éster metílico del ácido 4-*O*-acetil-gálico (24) (minoritario) (figura 3).

Figura 3. Estructuras de los compuestos (24) y (25).



éster metílico del ácido 4-*O*-acetil-gálico (24).



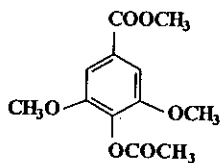
éster metílico del ácido 3-*O*-acetil-gálico (25).

El espectro de masas concordó con el peso molecular de ambos isómeros con una fórmula molecular de $C_{10}H_{10}O_6$ (IDH=6). La presencia de los compuestos (24) y (25) se justifica en virtud de haber hecho una reacción de acetilación al extracto metanólico (4.3) para ayudar a resolver la mezcla de compuestos de gran polaridad contenidos resultando en la monoacetilación del éster metílico del ácido gálico en la posición 3 (producto mayoritario, 25) y en la posición más impedida 4 (producto minoritario, 24).

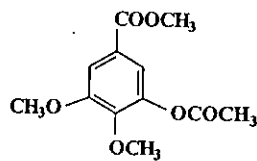
4.3 Obtención de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metil gálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metil-gálico (27).

La mezcla de los compuestos (24) y (25) se metiló con diazometano en éter resultando en la mezcla de los respectivos compuestos metilados en las posiciones 3 y 5 en el isómero (24) y en 4 y 5 en el isómero (25). Lo anterior se confirmó por la ausencia de las señales características para los hidroxilos en los espectros IR (Espectro 16) y de RMN¹H (Espectro 17) y por la aparición de 4 señales singulete adicionales en RMN¹H (Espectro 17) de los metoxilos aromáticos, en δ 3.95-3.9. Las señales restantes tanto en RMN¹H, RMN¹³C, y RMN¹³C (DEPT) (Espectro 17,18 y 19) fueron congruentes con las estructuras de los 2 isómeros metilados.

Figura 4. Estructuras de los compuestos (26) y (27).



éster metílico del ácido 4-*O*-acetil-3-5-di-*O*-metil-gálico (26).

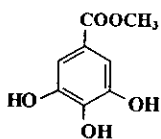


éster metílico del ácido 3-*O*-acetil-4-5-di-*O*-metil-gálico (27).

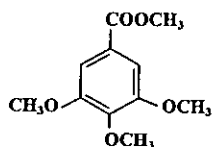
4.4 Aislamiento del éster metílico del ácido gálico (28) y obtención del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).

De la fracción E se obtuvo por cristalización espontánea el éster metílico del ácido gálico. Este compuesto se había obtenido en un estudio previo y su estructura se comprobó por comparación de sus propiedades físicas y espectroscópicas con las de la literatura (Welcher, 1983; Martínez, 2000). El derivado metilado en las posiciones 3, 4 y 5 se obtuvo por reacción con diazometano. Las principales diferencias observadas espectroscópicamente con el éster metílico del ácido gálico (28) (Cuadro 10), fueron la desaparición de las bandas en 3517 y 3367 en el espectro en el IR (Espectro 27), que correspondían a la presencia de oxhidrilos en la molécula; la banda intensa observada en 1228 cm^{-1} corroboró la presencia de los grupos funcionales éter de los metoxilos. En el espectro de resonancia RMN^{-1}H (Espectro 28) se observó la desaparición del singulete ancho en 8.32 ppm de los oxhidrilos fenólicos y en 3.91 ppm se observó un singulete que integró para 12 hidrógenos, asignados a los hidrógenos de 4 grupos metoxilo, tomando en consideración al metoxilo del éster metílico existente en la materia prima. En el espectro de RMN^{13}C (Espectro 30) también fue evidente la aparición de 3 señales (60.9, 52.2 y 56.2, siendo esta última asignada a 2 carbonos de metoxilo, de acuerdo a la gran intensidad que mostró). Finalmente el espectro de masas (Espectro 31) mostró fragmentaciones en la molécula para grupos metoxilo en m/z 195 y pérdidas de grupo metilo en m/z 155 y 109. El pico base del espectro coincidió con el ión molecular en m/z 226 el cual permitió el cálculo de una fórmula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ con un IDH=10 (5 Insaturaciones).

Figura 5. Estructura de los compuestos (28) y (29).



éster metílico del ácido gálico (28).



éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).

5. CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

El extracto metanólico de las hojas y tallos de *Blomia prisca* contiene en su mayoría taninos hidrolizables.

Se aislaron como únicos productos un azúcar y el éster metílico de un ácido fenólico.

La estructura de los compuestos se identificó a través de sus características físicas, espectroscópicas y espectrométricas, y por formación de derivados, como la peracetil glucosa (23), el éster metílico del ácido gálico (28) y cinco derivados de este último: el éster metílico del ácido 4-*O*-acetil-gálico (24), el éster metílico del ácido 3-*O*-acetil-gálico (25), el éster metílico del ácido 3, 4, 5-tri-*O*-metil-gálico (29), el éster metílico del ácido 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metil-gálico (26), y el éster metílico del ácido 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metil-gálico (27).

Los dos compuestos aislados provienen probablemente de la hidrólisis de taninos gálicos durante el proceso de aislamiento.

Los compuestos (23), (24) y (25) resultaron de la reacción de acetilación parcial del extracto metanólico.

De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada, es la primera vez que se aislan taninos de esta familia de plantas.

6. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- ◆ Baker, G. (1968) *Las Plantas y la Civilización*. Editorial Herrero Hermanos Sucesores, México. 167, 168.
- ◆ Briggs, L.H., (1967) *New Zeal, J. Sci.* 10, 1097
- ◆ Buckingham, J.(editor) (1994). *Dictionary of Natural Products.*, Stanford University, Vol 5, 5719.
- ◆ Castañeda, P.C. (1991) Aislamiento e Identificación de nuevo *ent-labdano* de la *Dedoneae viscosa* Jacq (L.), (Sapindaceae). Estudio químico y biológico de *Celaenodendron mexicanum* Stand. (Euphorbiaceae). Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. 153 pp.
- ◆ Carrasco, V.R., Rojas G.S., (2000) *Arqueología Mexicana*. La reserva de la biósfera de Calakmul. Suplemento 7 12, 42.
- ◆ Chávez, M. I., (1991) Aislamiento, determinación estructural, síntesis por relevo y ¹³C-RMN de algunos derivados de la beta-amirina. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Morelos 116 pp
- ◆ Cronquist, A. (1981) *An Integrated System of Classification of Flowering Plants*. Columbia University Press. Nuek1262.
- ◆ Dawson, R. M., Jarvis, M. W. Jefferies, P. R., Payne, T. G. and Rosich, R. S., (1966) Acidic Constituents of *Dodonaea lobulata*, *Aust. J. Chem.* 19, 2133.
- ◆ Dominguez, X.; Franco, R.; Cano, G.; Chávez, N.; (1980) Aislamiento de 3, 6, 4'-trimetoxi-5,7-dioxiflavona en el Chapuliztle (*Dodonea viscosa*, var. *angustifolia* JACQ) (Sapindaceae) *Rev. Latinoam. Quim.* 14, 150-151.

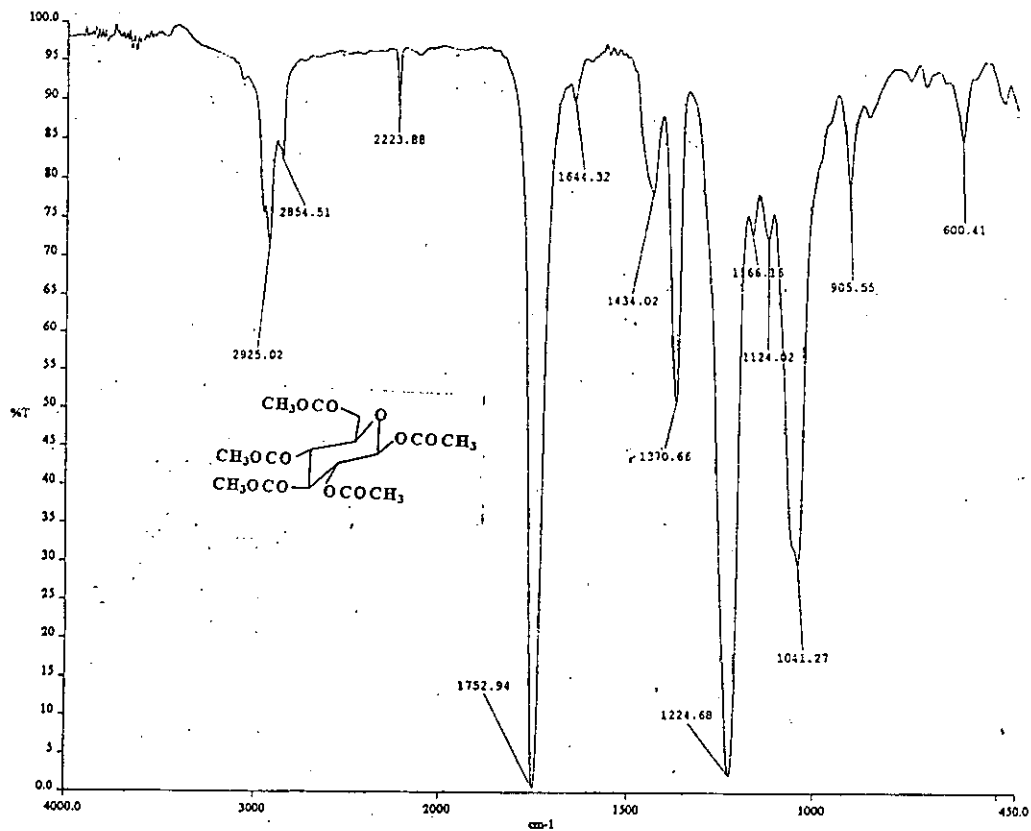
- ◆ Ellington, E.V., Hassal, C. H., Plimmer, J.R. and Seaforth, C. E., (1959) Amino-Acids and Peptides. Part II. The Constitution of Hypoglicine A. *J. Chem. Soc.* 80.
- ◆ Fowden, L. and Smith, A. (1969) Cyclopropane Aminoacids from *Aesculus* and *Blighia*, *Phytochemistry* 8, 437.
- ◆ Gola G., (1961) Tratado de Botánica. Ed. Labor, Barcelona. 961, 962.
- ◆ Haynes, L. J., Plimmer, J. R. and Sue-Ho, W. M. (1963) The Isolation and Identificacion of Hederagenin from *Ackee*, *Bligia sapida* Koenig (Sapindaceae), *J.Chem.Soc.* 744.
- ◆ Hegnauer R. (1973) Chemotaxonomie der Pflanzen, Sapindaceae. Ed Birkhäuser Verlag. Basel and Stuttgart, 6 271.
- ◆ Hendrickson, J.B. (1973), The molecules in Nature, 3rd. Ed., W. A. Benjamin, INC. 22.
Jacobs, J. W. (1925) Phytochemical Investigation of *Sapindus mukorossi*. Isolation of Rutin from Fruits of *S. mukosossi*, *Farmatsevt J. Biol. Chem.* 63 621.
- ◆ Jefferies, P.R. and Payne, T.G. (1967) Diterpenes of the Carscarillin Group from *Dodonaea spp.*, *Tetrahedron Lett.* 4777.
- ◆ Johns, S. R. and Lamberton, J. A., (1969) Isolation of Simple Acid Amides from *Allophylus cobbe* (Sapindaceae), *Homalium foetidum* (Flacourtiaceae) and From *Aglaia* species (Meliaceae), *Aust. J. Chem.* 22 1315.
- ◆ Jones, B.S., (1988) Sistemática Vegetal. Ed. Mc. Graw-Hill 2da. Edición. México. 536pp.
- ◆ Kimata, H., Nakashima, T., Kokubum S., Nakayama, K., Mitoma, Y., Kitahara, T., Yata, N. and Tanaka, O. 1998 (1983) Saponins of Pericarps of *Sapindus mukurossi* Gaerth. and Solubilization of Monodesmosides by Bisdesmosides, *Chem. Pharm. Bull.* 31.

- ◆ Lapa A. J., Teixeira, J. R. and Valle, J. R. (1990) The Pharmacology of Timbos. Toxic Plants used to Fish, *Cienc. Cult. (Sao Paulo)* 32.
- ◆ Legorreta, Lozano, X., Velásquez, Díaz, G., Alvarado, Flores, A. (1988) *La Medicina Tradicional en México*, 1a. Edición, Instituto del Seguro Social. 35.
- ◆ Lundell, L. Wrightia. A. (1961) New species, Nomenclatural Changes and New Records For Trees and Shrubs of México and Centro America. *Botanical Journal*.
- ◆ Mahato, S. B., Sahu, N. P. and Chakravarti, R. V. (1971) Chemical Investigation on the Leaves of *Euphoria longana*. *Phytochemistry* 10, 2847.
- ◆ Maiti P.C., Roy, S. and Roy, A., (1968) Chemical Investigation of Indian Soapnut, *Sapindus laurifolius* Vahl. *Experientia* 1091
- ◆ Martínez, M. (1959) *Plantas Medicinales de México*, 4a. Ed., Editorial Botas. México 472.
- ◆ Martínez, M.C. (2000) Aislamiento e identificación de algunos compuestos fenólicos presentes en *Blomia prisca* (Sapindaceae). Tesis profesional. Facultad de Ciencias, UNAM. 55 pp.
- ◆ Miranda, F. (1953) Plantas Nuevas o Notables de flora de Chiapas. *Anales del Instituto de Biología. México*, 1 Tomo XXIV, 82-85.
- ◆ Miranda, F. (1963), Los tipos de Vegetación de México y su Clasificación. *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, 28: 29-30
- ◆ Montserrat G. (1988) *La Etnobotánica*. Ciencias 59:
- ◆ Owen R. (1993) *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia, Zaragoza España. 1095 pp.
- ◆ Nishizawa, M. and Yamagishi, T., (1982) Tannins and Related Compounds. Part 5. Isolation and Characterization of Polygalloolglucoses from chinese Gallotannin. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* 2963-2968.

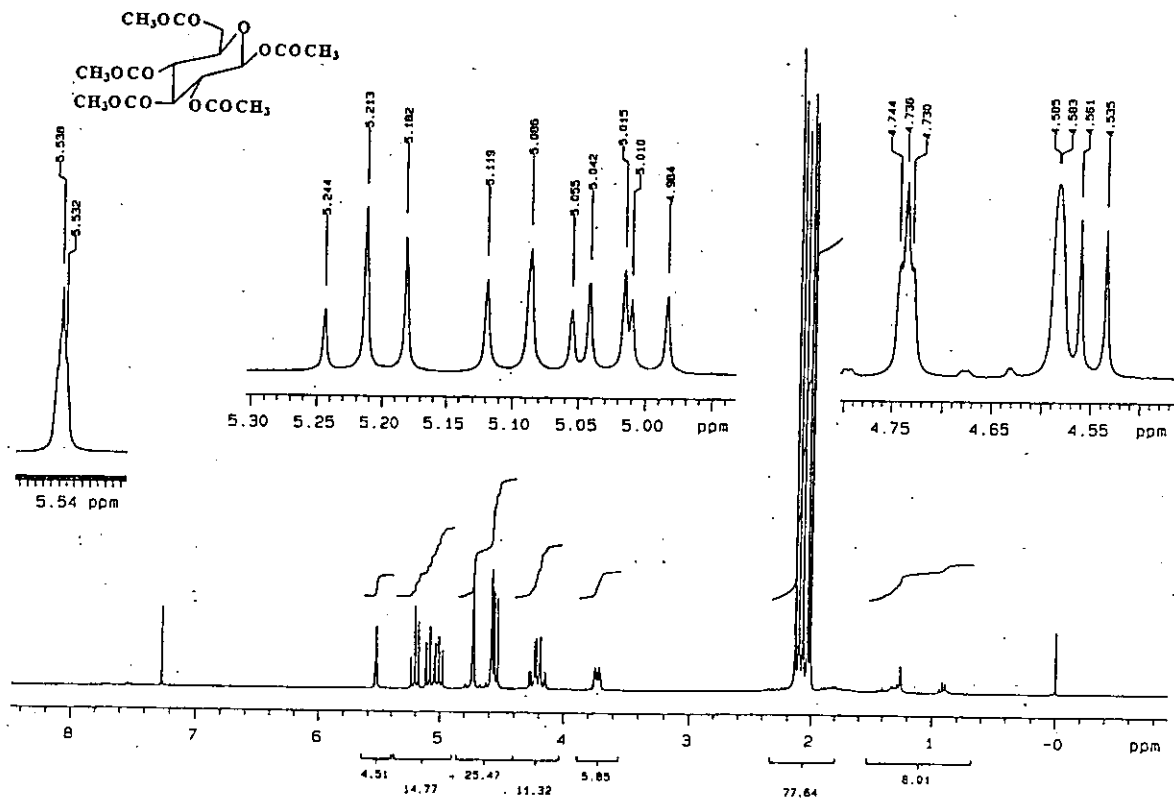
- ◆ Paris, R.R. and Nothis, A. (1970) Plants of new Caledonia II. Plants with polyphenol derivatives. *Plantes Med. Phytotherapie* 4, 63-74.
- ◆ Plouvier, V., (1968) Fraxoside and coumarin heterosides occurring in various botanical groups. C. R. Acad. Sci., Paris, Sor.*Compt. Rend.* 267 D, 1883.
- ◆ Pryce, R. J. (1972) Gallic acid as a natural inhibitor of flowering in *Kalanchoe blossfeldiana*. *Phytochemistry*, 11, 1911.
- ◆ Ramachandra, R. L. and Rukmini, C. (1966) Saponin of *Sapindus mukurossi* Vahl. *Ind. J. Chem.* 4, 149.
- ◆ Saxena, G., Mc. Cutcheon, A., Farmer, S., Towers, G., Hancock, R. (1994) Antimicrobial constituents of *Rhus glabra* J. *Ethnopharmacol.* 42 (2), 95.
- ◆ Sadtler, S. (editor) (1974) SadtlerResearch Laboratories, INC. Espectros 17494 y 18796 M Philadelphia, PA.
- ◆ Siegler, D., Seaman, F. and Mabry, T.J. (1971) New Cyanogenetic Lipids from *Ungnadia speciosa*, *Phytochemistry* 10, 485.
- ◆ Standley C.P. and Steyermark A.J. (1949) Flora de Guatemala Part IV (24). *Fieldiana Botany* Chicago Natural History Museum, 440.
- ◆ Subbarao, M.; Satyanarayana, T. (1985) Antibacterial activity of some plant essential oils, *Indian Drugs*, 23 (3), 140-1.
- ◆ Sung, N.L., Fowden, L., Millington, D.S. and Sheppard, R. C. (1969) Acetylenic Aminoacids from *Euphoria longana* *Phytochemistry* 8 1227.

- ◆ Trotin, F.; Benzanger, B.; Pinkas, M.; Robelet, A. (1972) Research concerning two plants of Malagasy folk medicine. *Cussonia bojeri* (Araliaceae), *Dodonaea mada gascariensis* (Sapindaceae) *Ann. Pharm. Fr.* 30 (7-8), 555-60.
- ◆ Venkateswara, R.K. (1962) Polyphenols of some Sapindaceae species *Indian Chem. Soc.* 39, 561.
- ◆ Wagner, H.; Ludwig C.; Grotjahn, L.; Khan, M. (1987) Biologically active saponins from *Dodonaea viscosa* *Phytochemistry*, 26 (3), 697-701.
- ◆ Welcher, J. (1983) In Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. 1^o Suplemento. Chapman and Hall, Nueva York, 559.

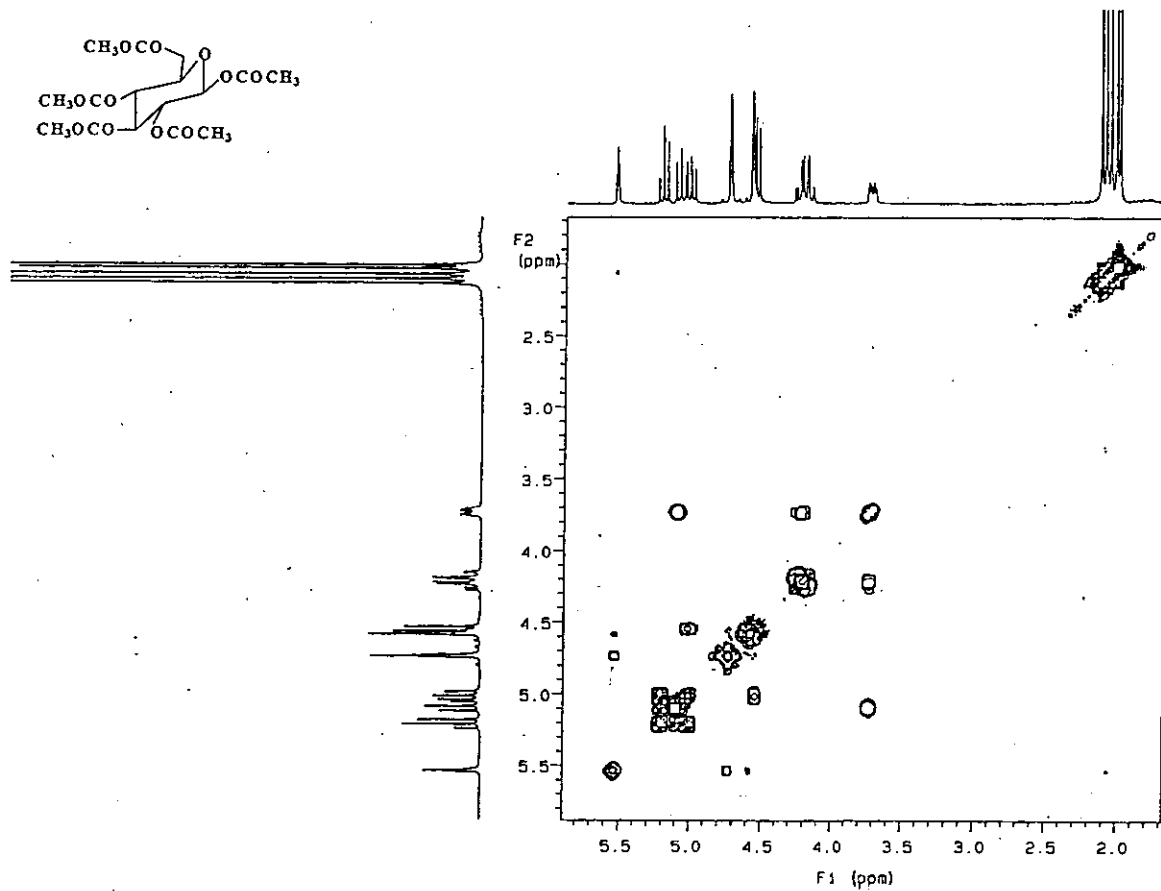
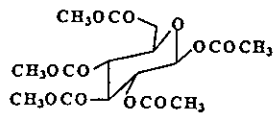
7. ANEXOS (Espectros).



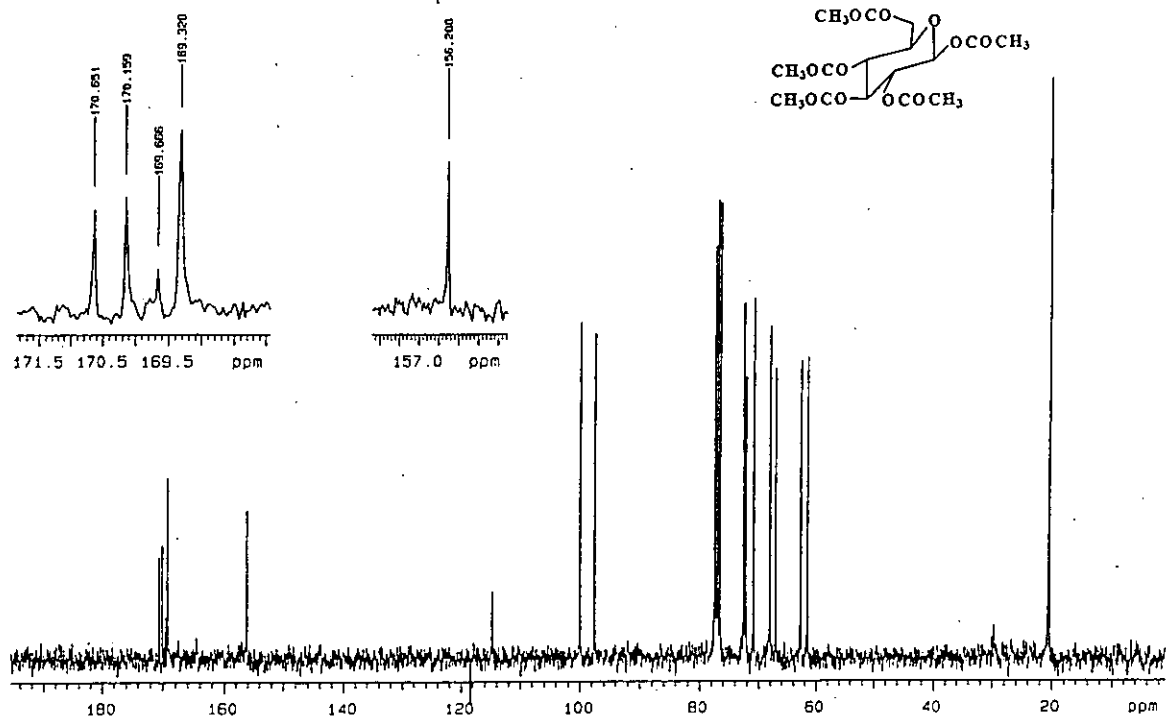
Espectro 1. Espectro en el IR de la Glucosa peracetilada (23).



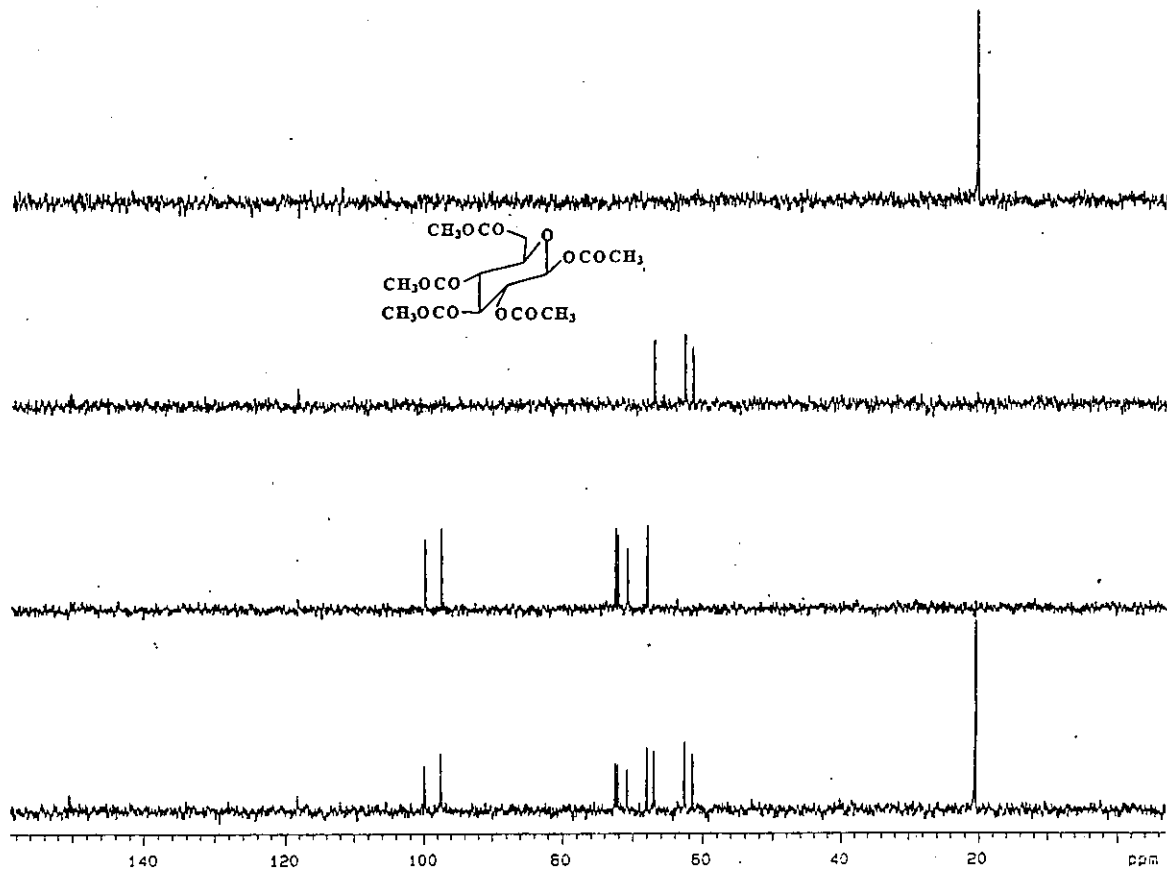
Espectro 2. Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) de la Glucosa peracetilada (23).



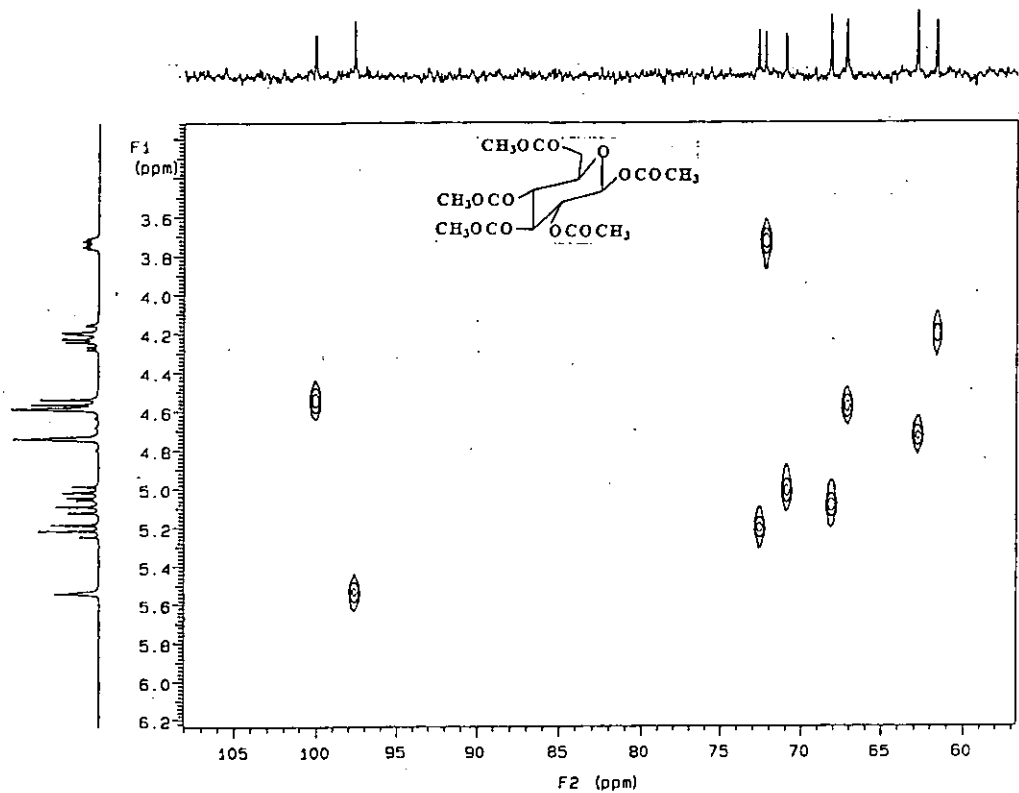
Espectro 3. Espectro de correlación bidimensional homonuclear ¹H ¹H (COSY) de la Glucosa peracetilada (23).



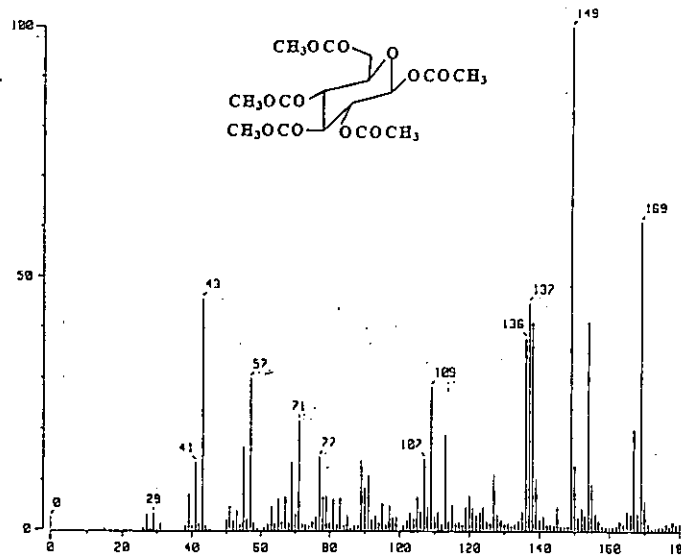
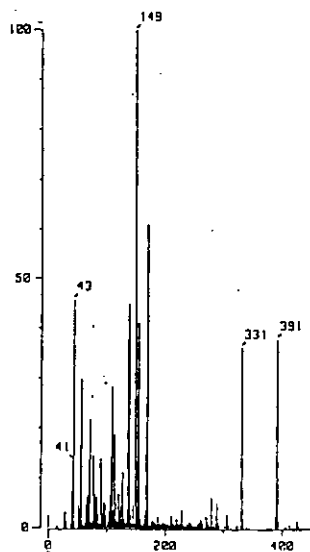
Espectro 4. Espectro de RMN^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de la Glucosa peracetilada (23).



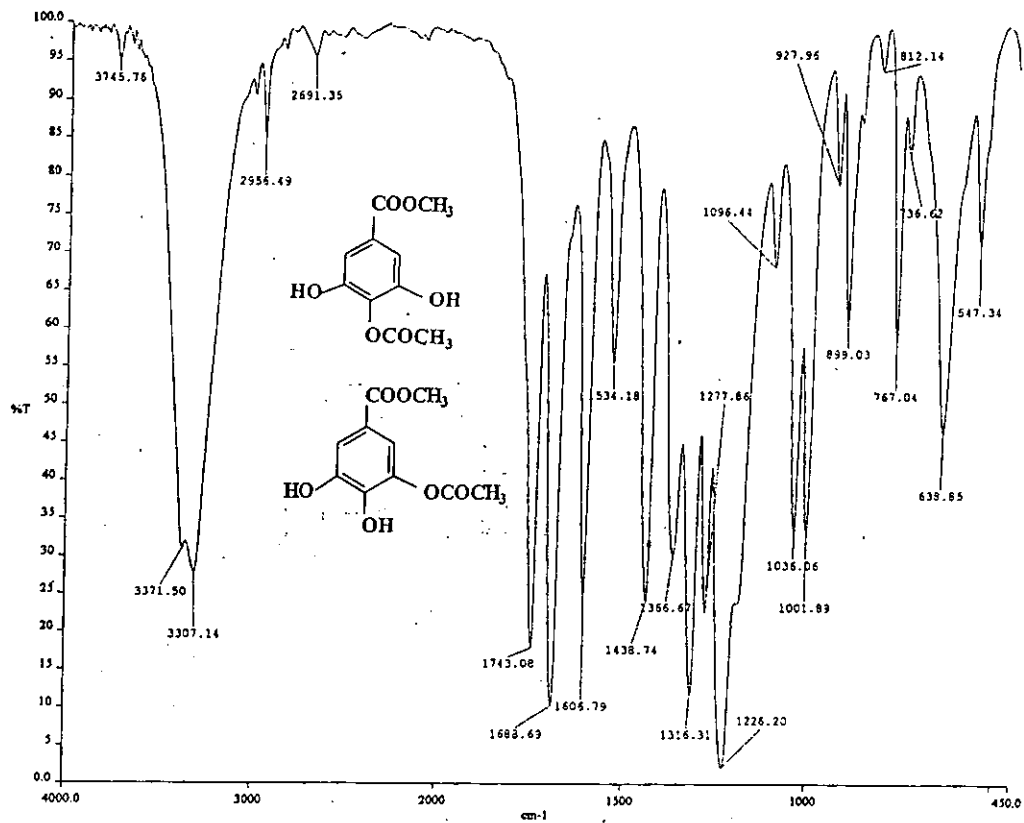
Espectro 5. RMN¹³C (DEPT) (75 MHz, acetona-d₆) de la Glucosa peracetilada (23).



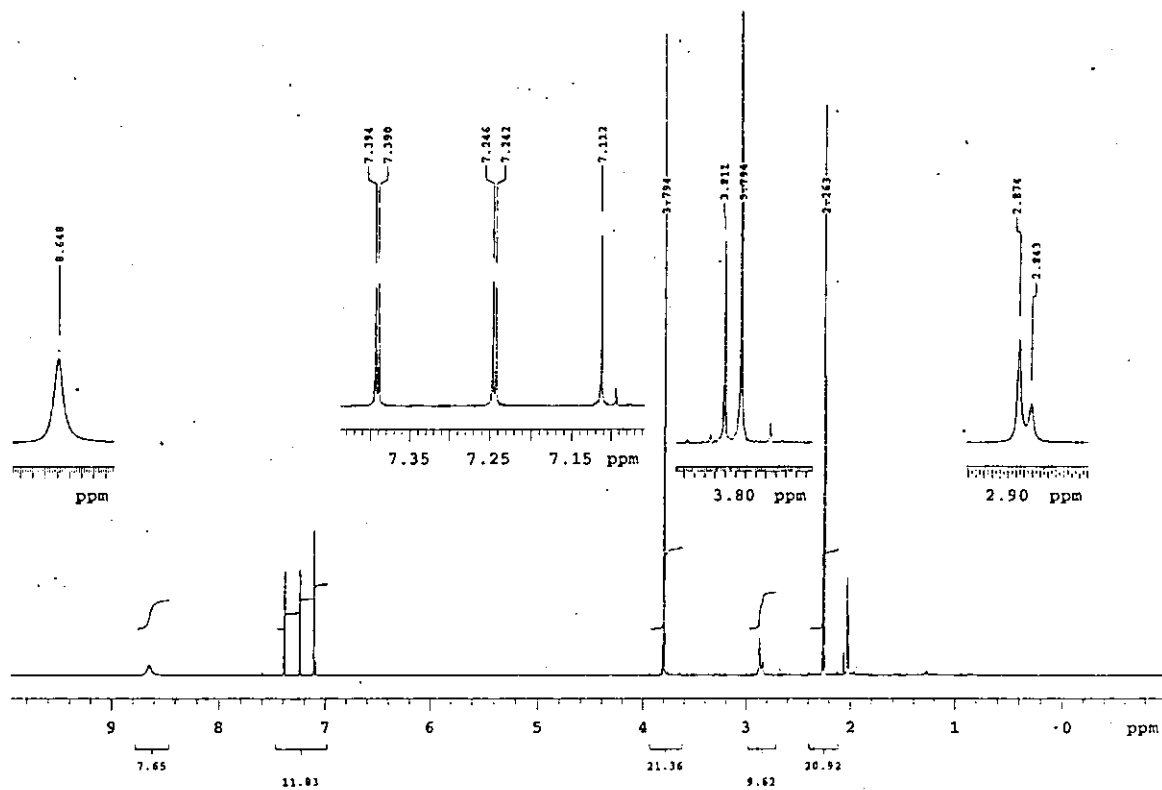
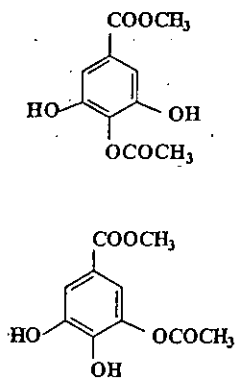
Espectro 6. Espectro de RMN bidimensional heteronuclear $^1\text{H}^{13}\text{C}$ de la Glucosa peracetilada (23).



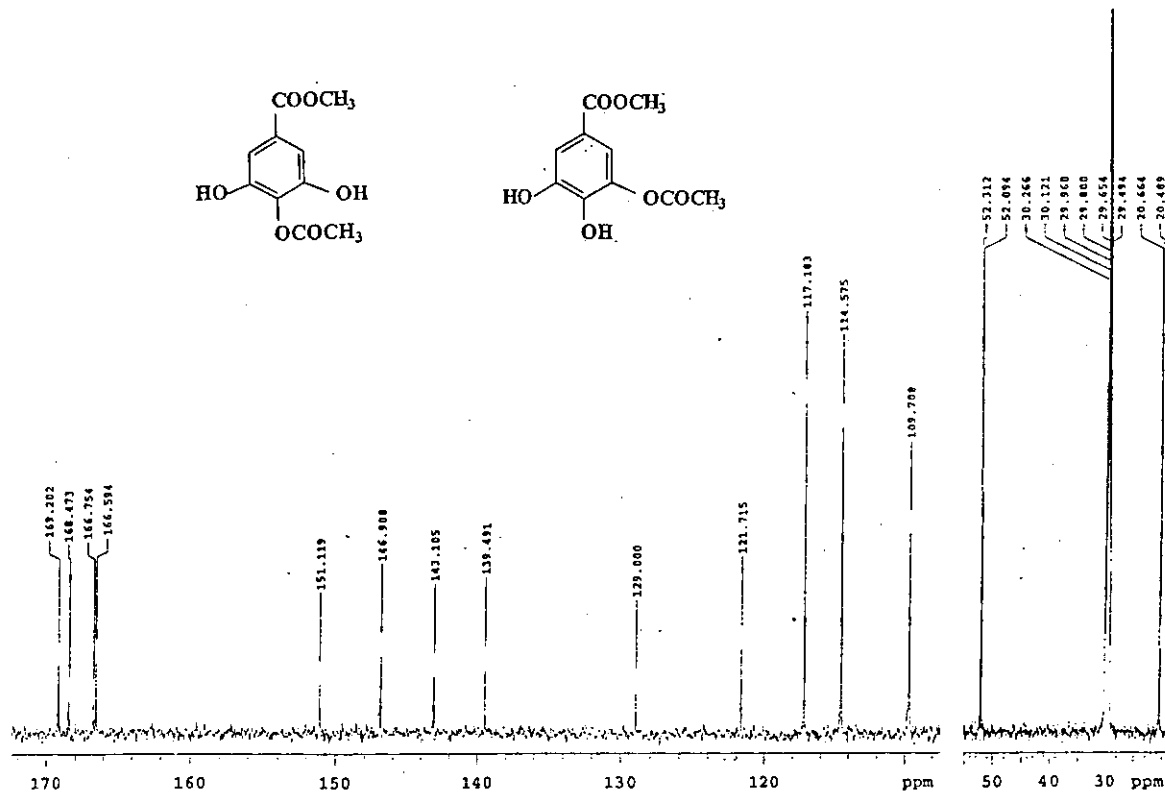
Espectro 7. Espectro de masas de la Glucosa peracetilada (23).



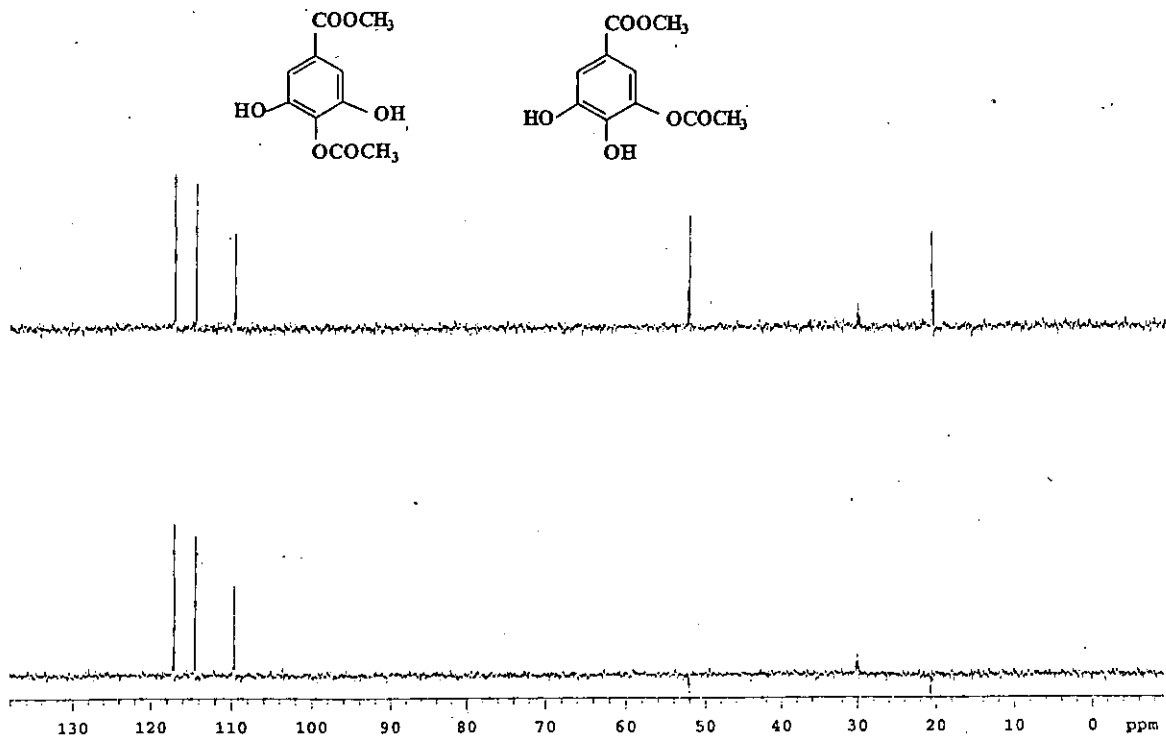
Espectro 8. Espectro en el IR de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-O-acetil-gálico (24) y 3-O-acetil-gálico (25).



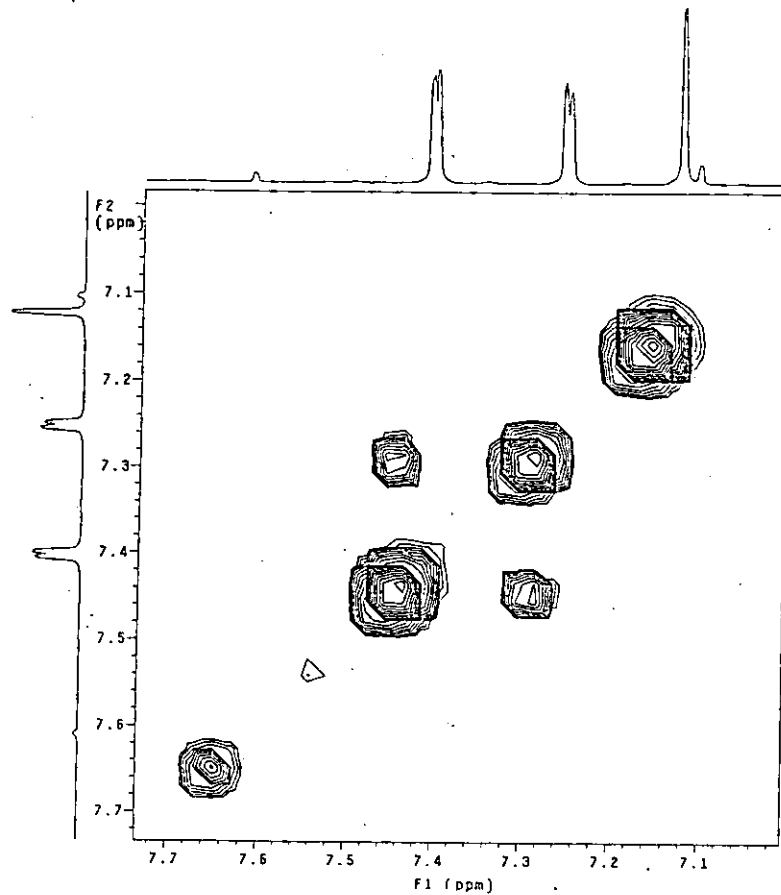
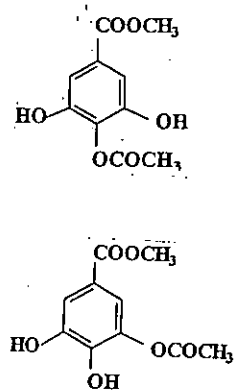
Espectro 9. Espectro de RMN¹H (500 MHz, acetona-d₆) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).



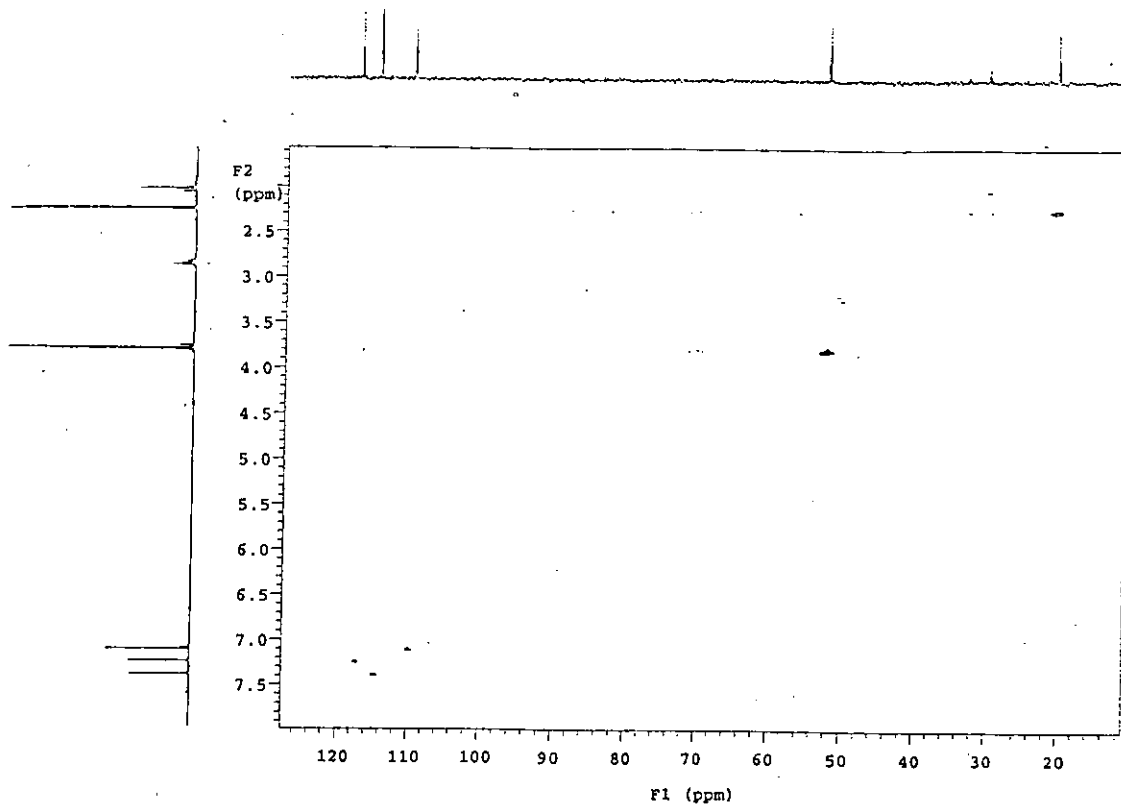
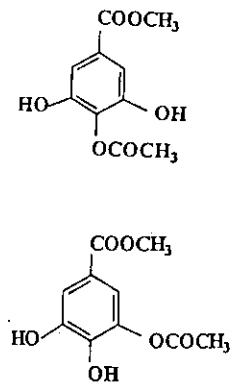
Espectro 10. Espectro de RMN¹³C (125 MHz, acetona-d₆) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).



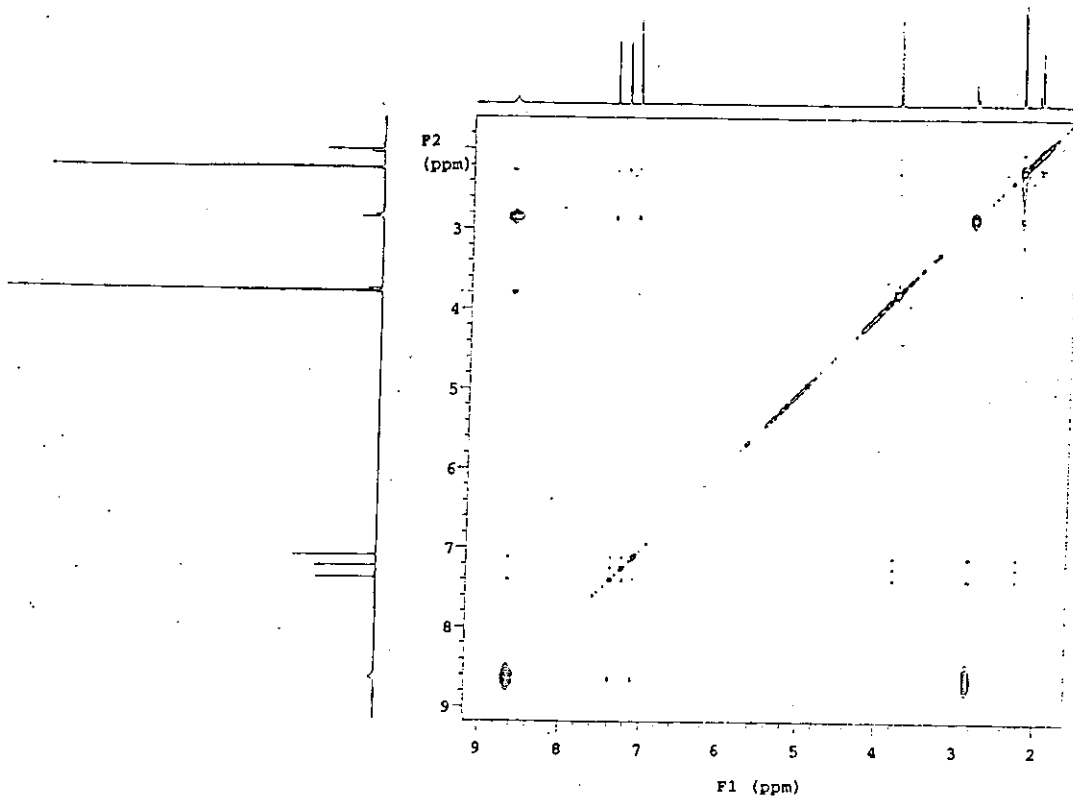
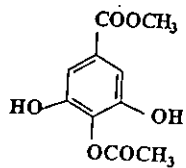
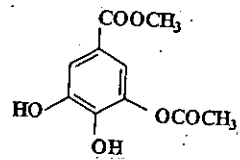
Espectro 11. Espectro de RMN^{13}C (DEPT) (125 MHz, acetona- d_6) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-O-acetil-gálico (24) y 3-O-acetil-gálico (25).



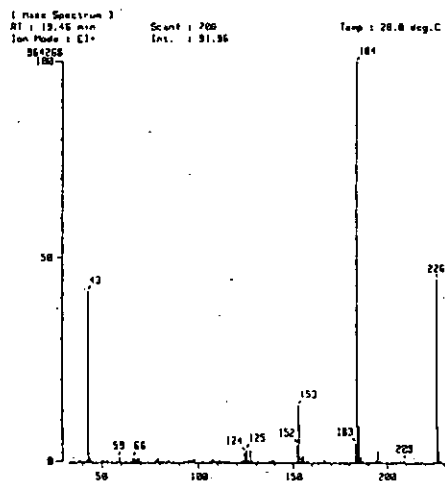
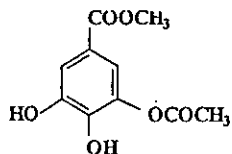
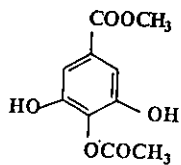
Espectro 12. Espectro de RMN¹H bidimensional homonuclear (300 MHz, acetona-d₆) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-O-acetil-gálico (24) y 3-O-acetil-gálico (25).



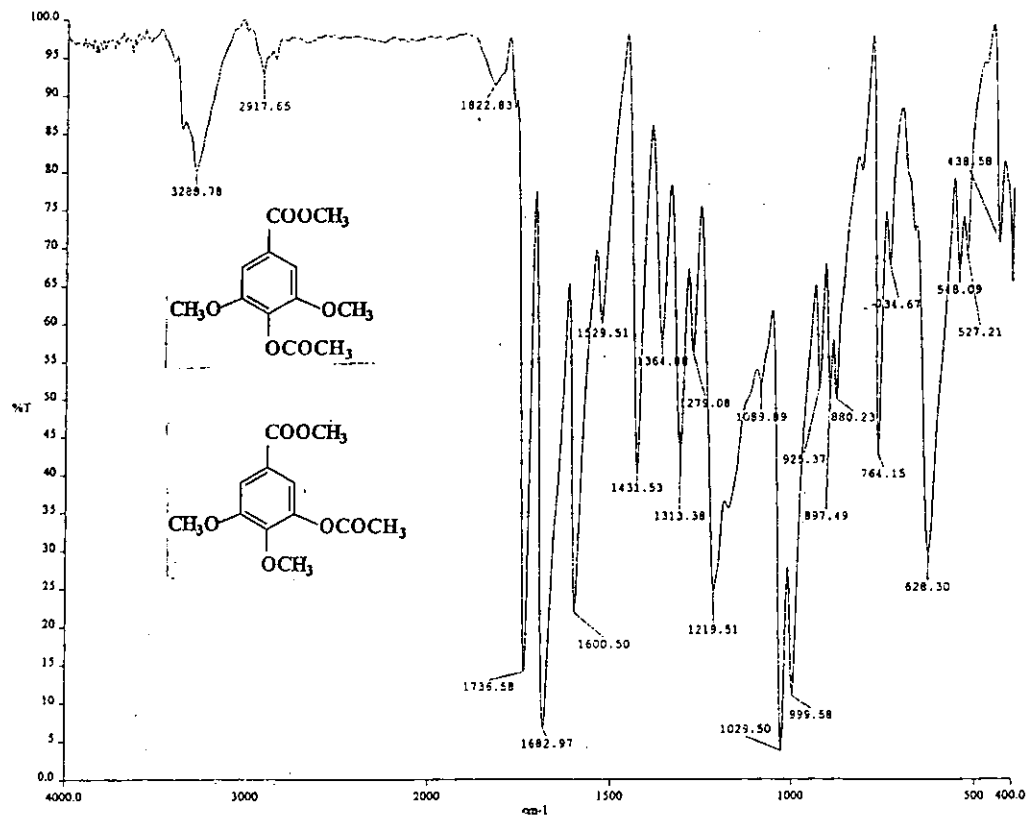
Espectro 13. Espectro de RMN bidimensional heteronuclear $^1\text{H } ^{13}\text{C}$ (500 MHz, acetona- d_6) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).



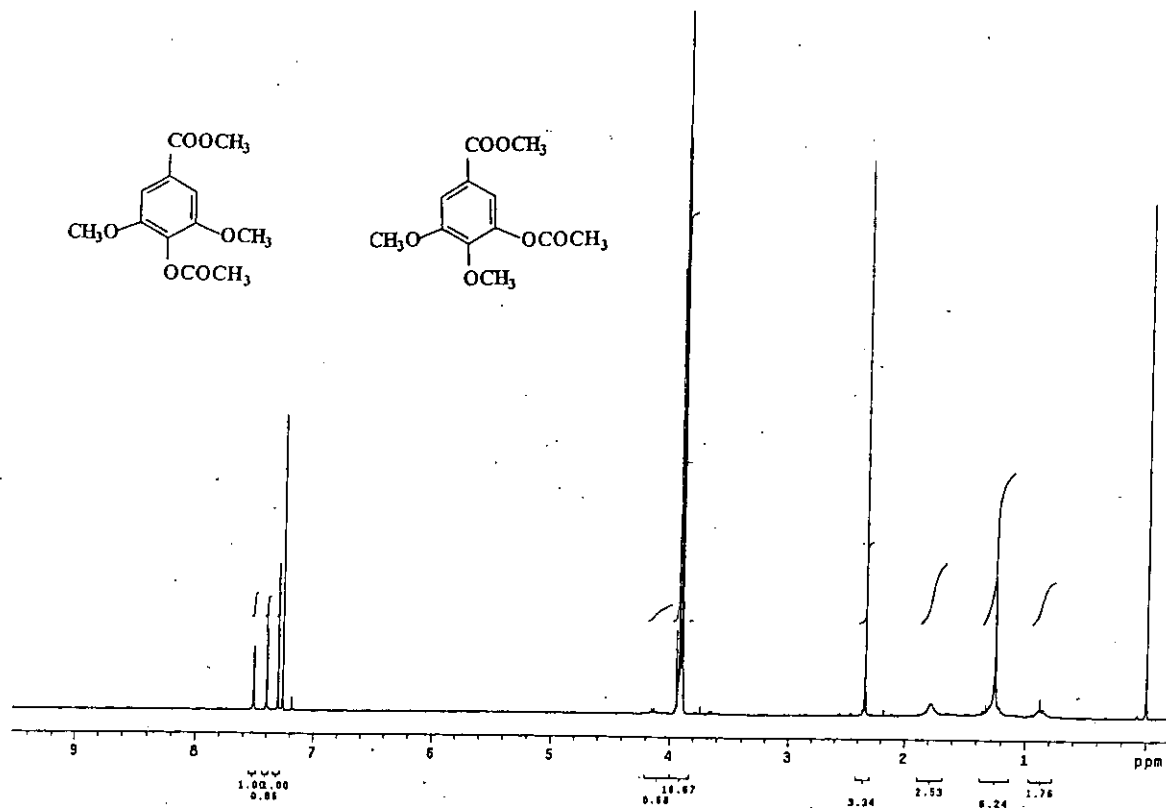
Espectro 14. Espectro Noesy bidimensional homonuclear (500 MHz, acetona-d₆) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).



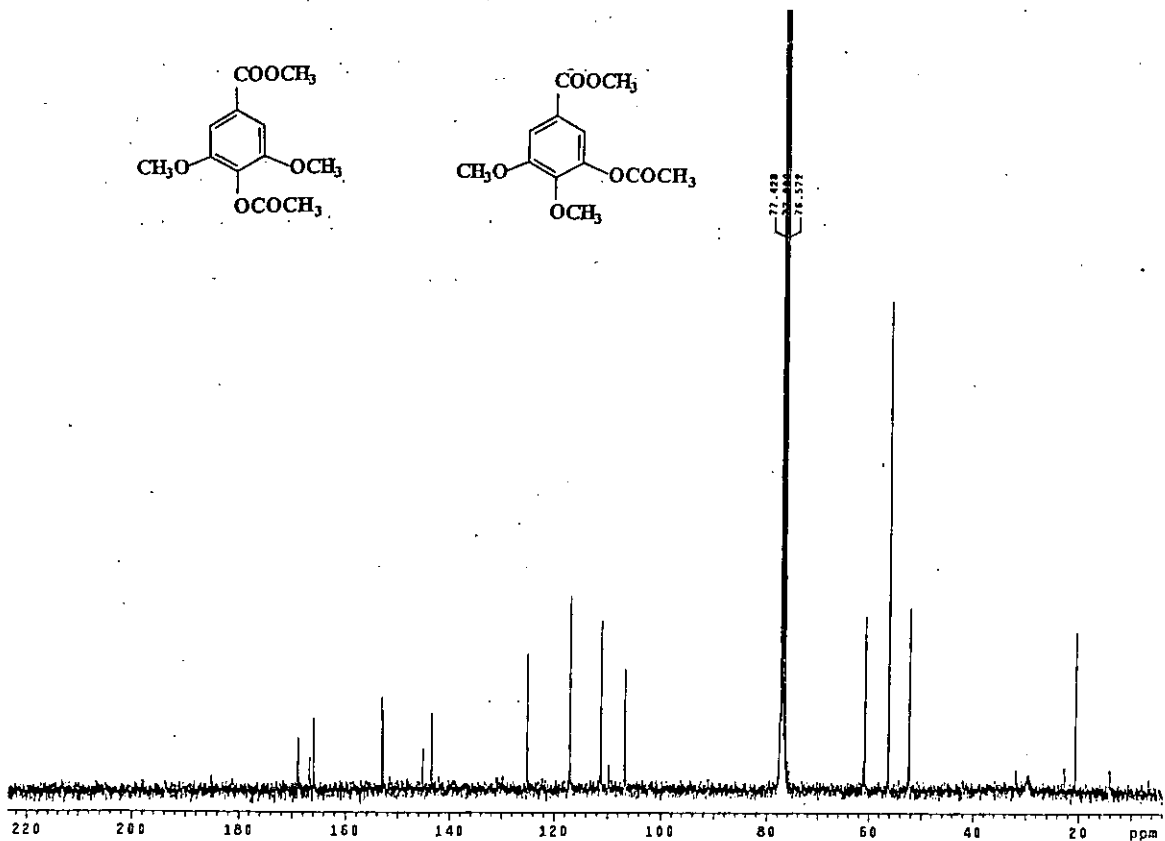
Espectro 15. Espectro de masas de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-gálico (24) y 3-*O*-acetil-gálico (25).



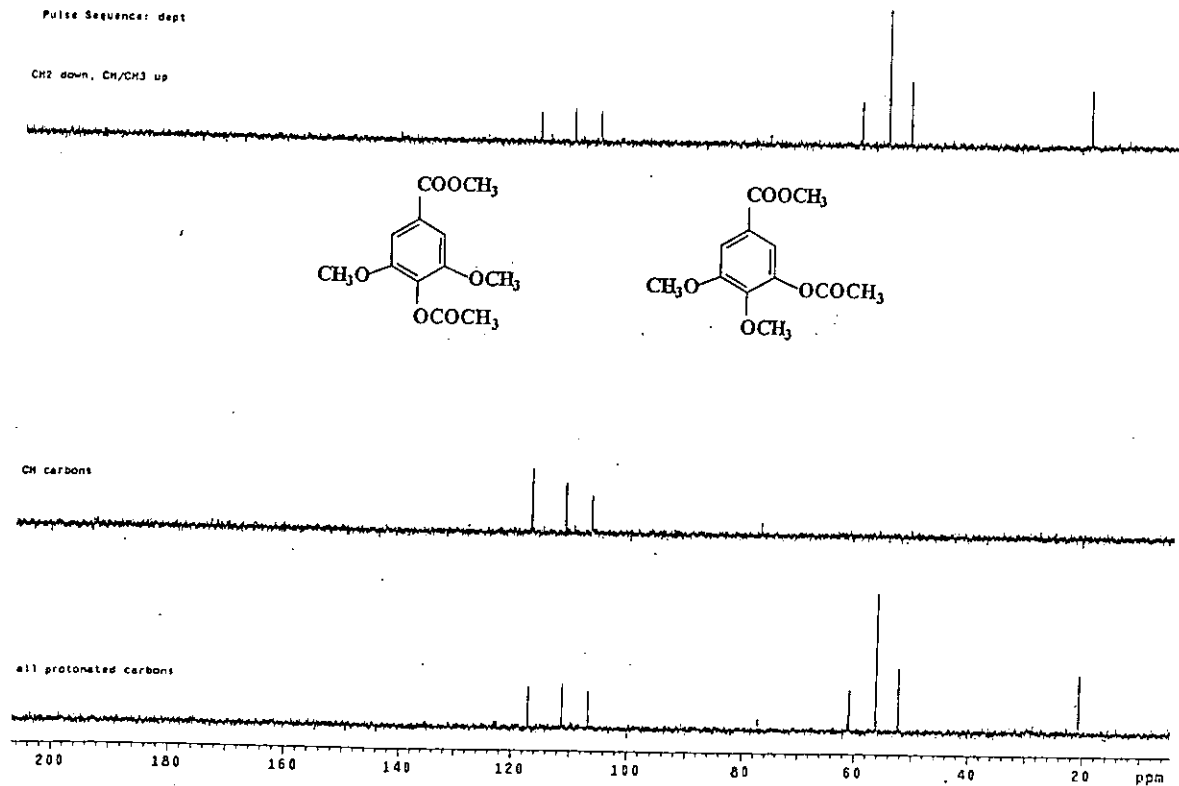
Espectro 16. Espectro en el IR de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metil-gálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metil-gálico (27).



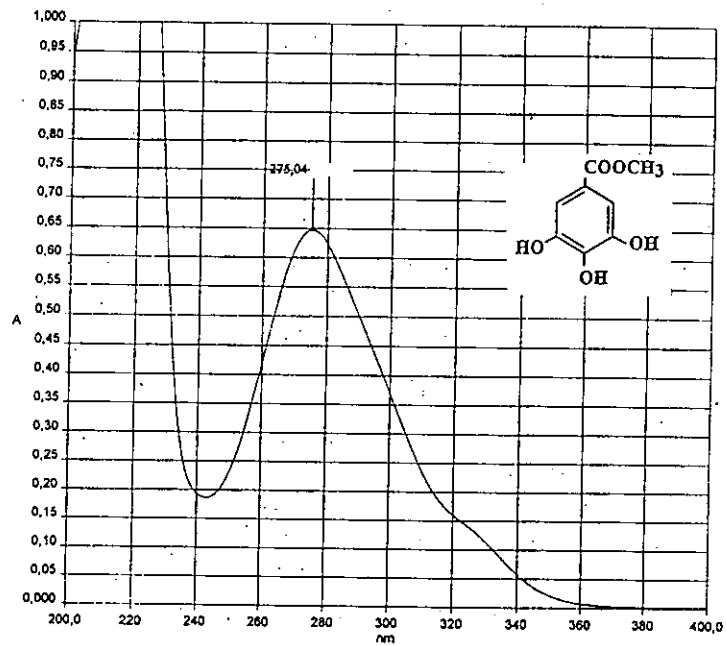
Espectro 17. Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metil-gálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metil-gálico (27).



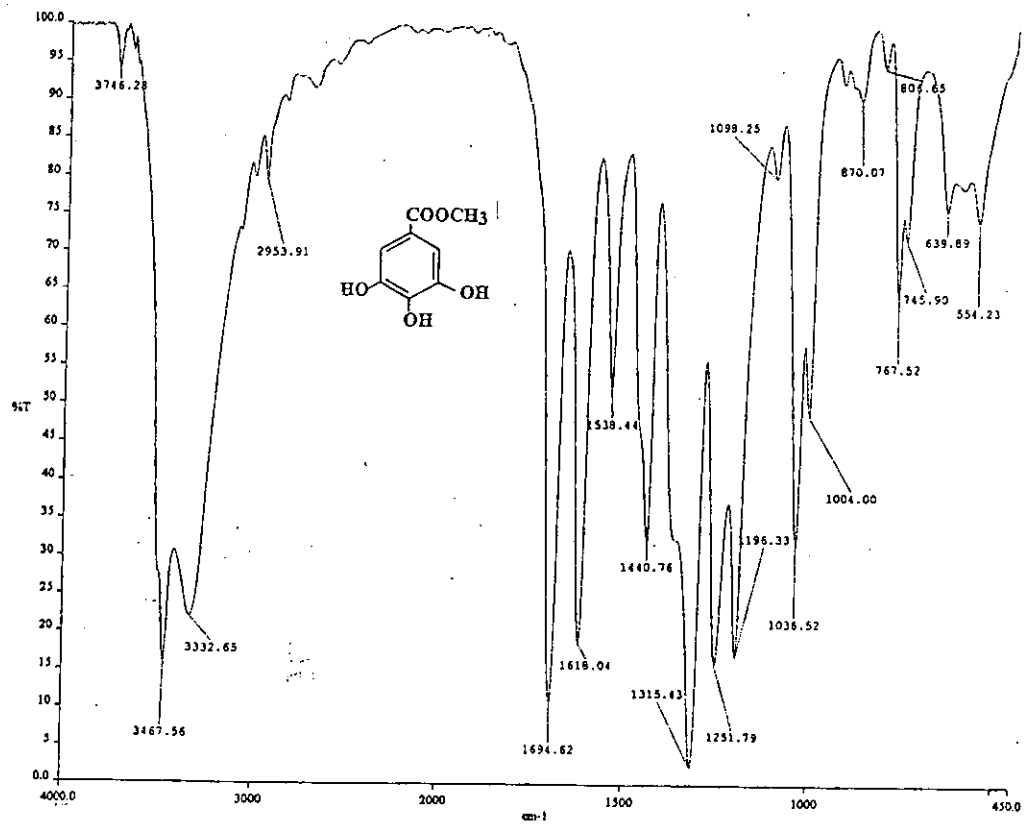
Espectro 18. Espectro de RMN^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-*O*-acetil-3,5-di-*O*-metil-gálico (26) y 3-*O*-acetil-4,5-di-*O*-metil-gálico (27).



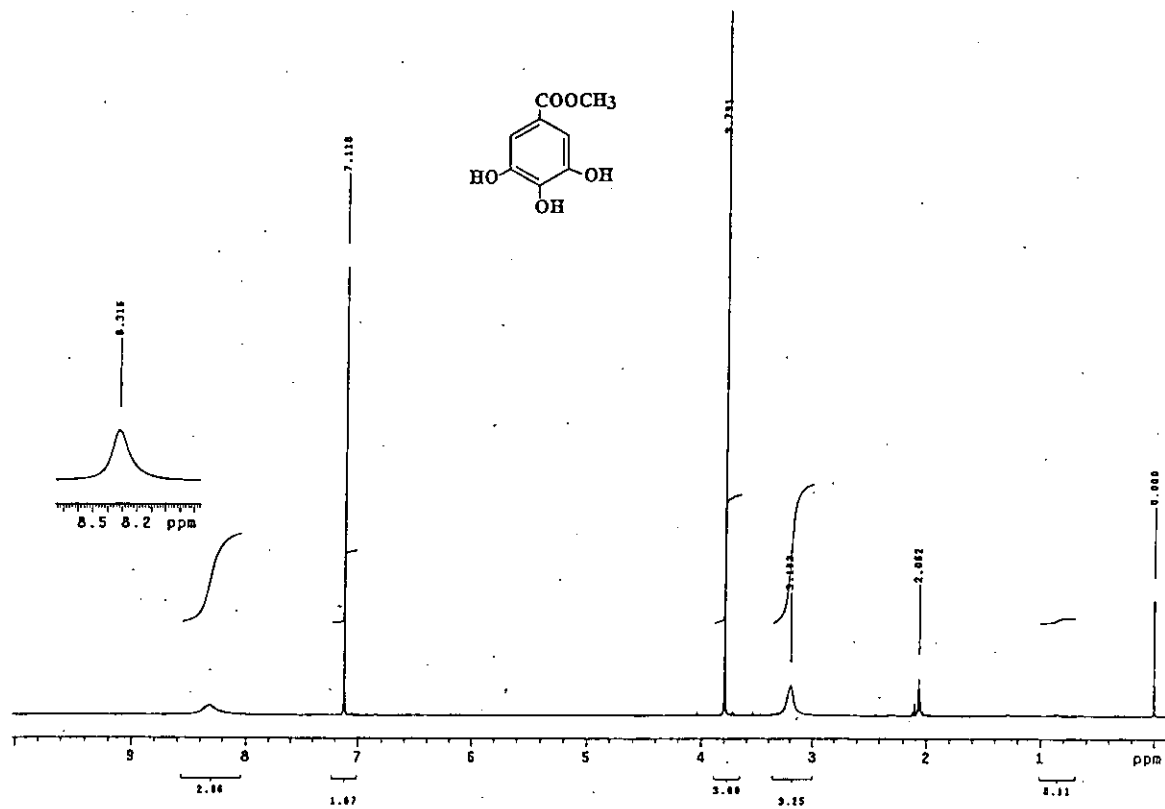
Espectro 19. Espectro de RMN¹³C (DEPT) (75.5 MHz, acetona-d₆) de la mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos 4-O-acetil-3,5-di-O-metil-gálico (26) y 3-O-acetil-4,5-di-O-metil-gálico (27).



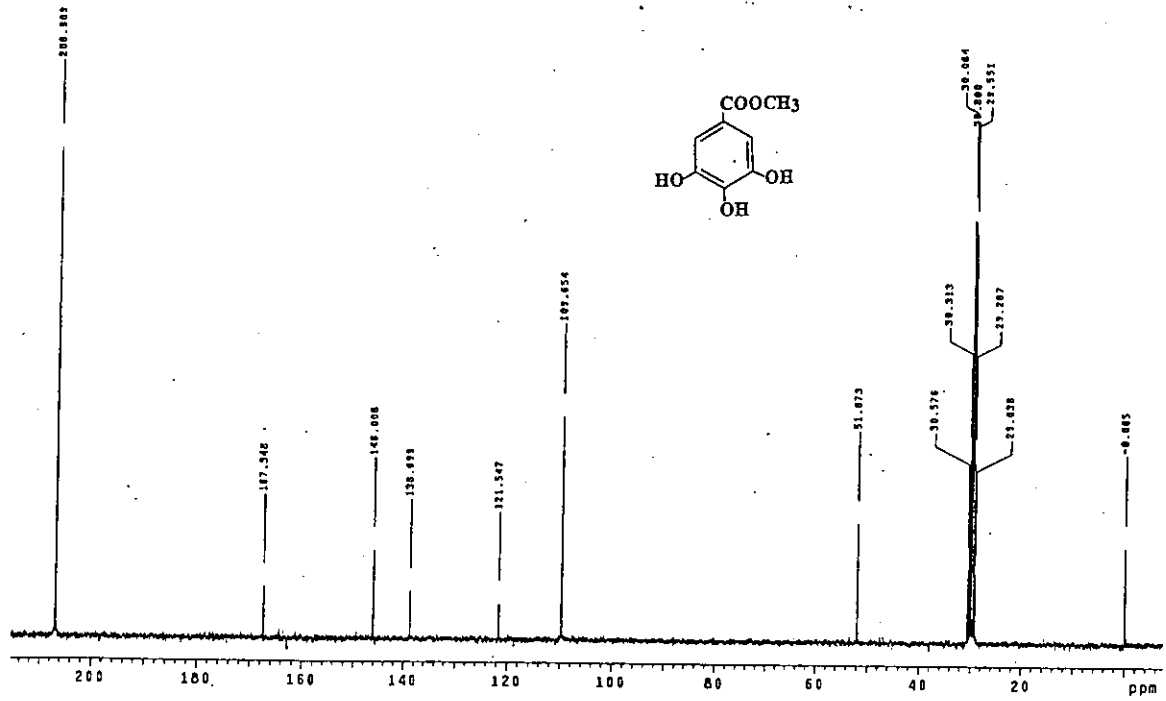
Espectro 20. Espectro en el UV del éster metílico del ácido gálico (28).



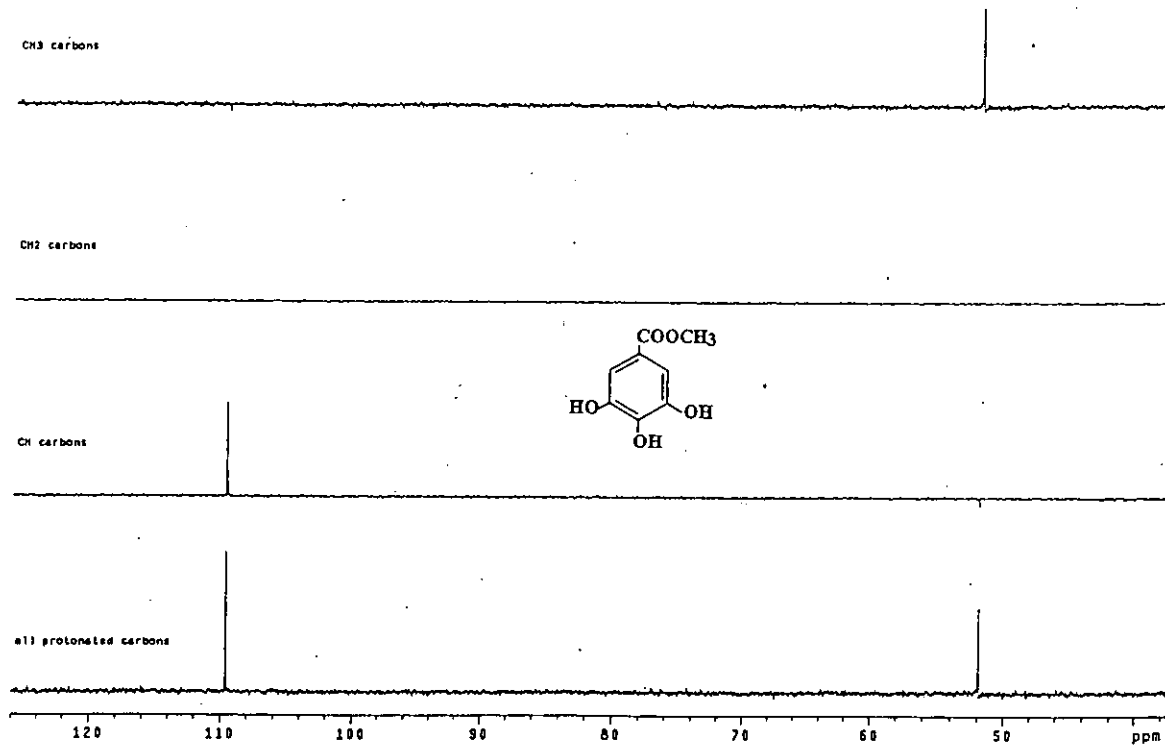
Espectro 21. Espectro en el IR del éster metílico del ácido gálico (28).



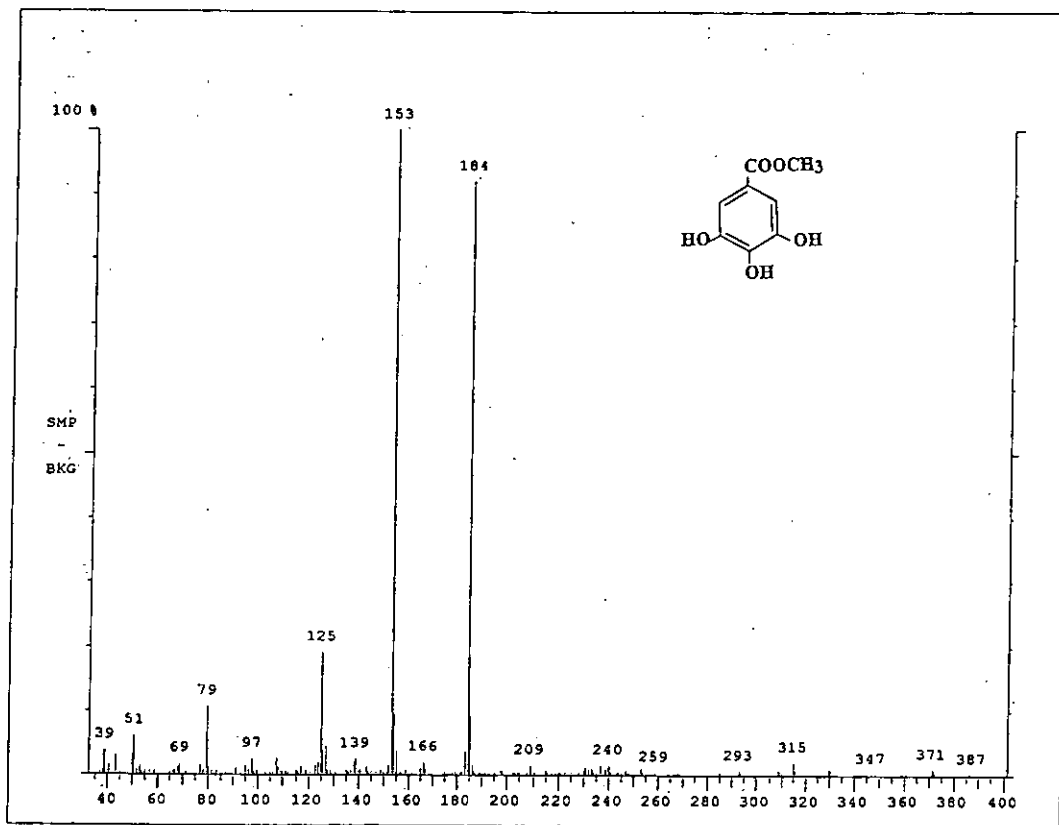
Espectro 22. Espectro de RMN¹H (300 MHz, acetona-d₆) del éster metílico del ácido gálico (28).



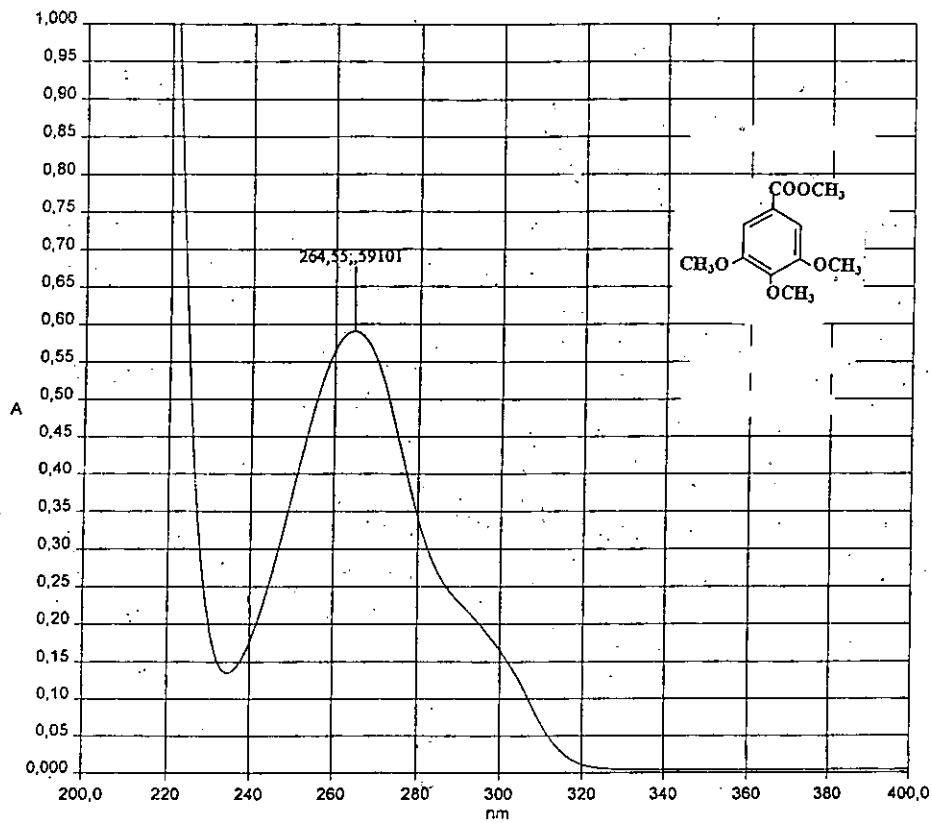
Espectro 23. Espectro deRMN¹³C (75.5 MHz, acetona-d₆) del éster metílico del ácido gálico (28).



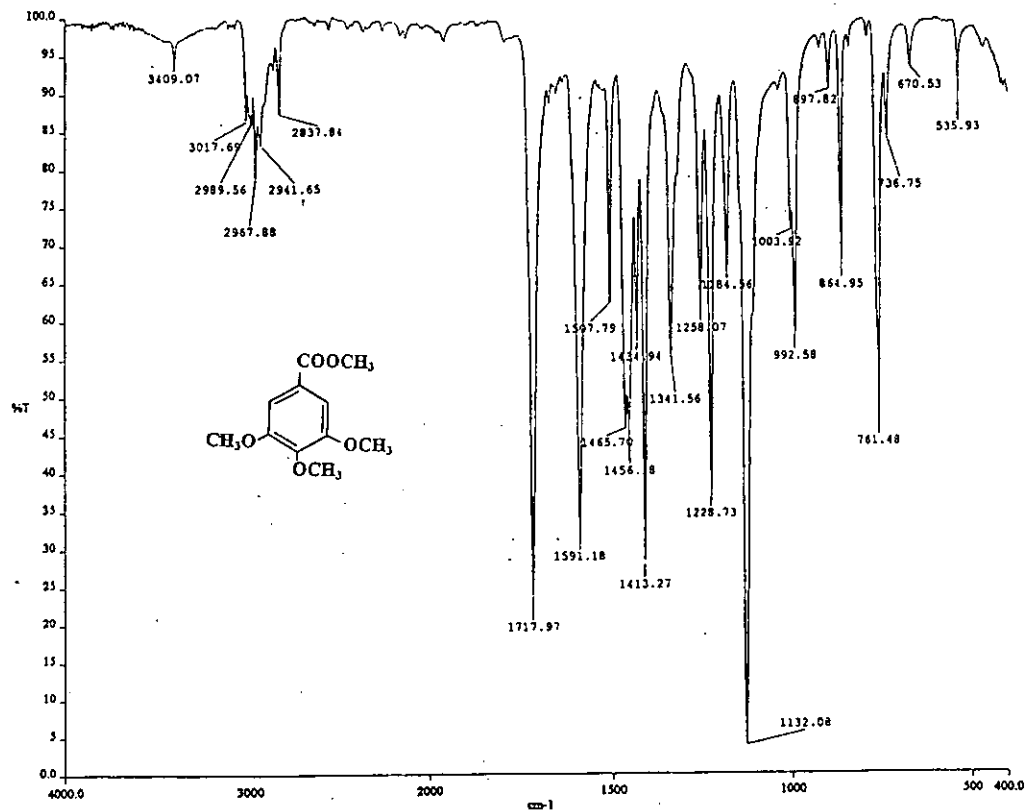
Espectro 24. Espectro de RMN¹³C (DEPT) (75.5 MHz, acetona-d₆) del éster metílico del ácido gálico (28).



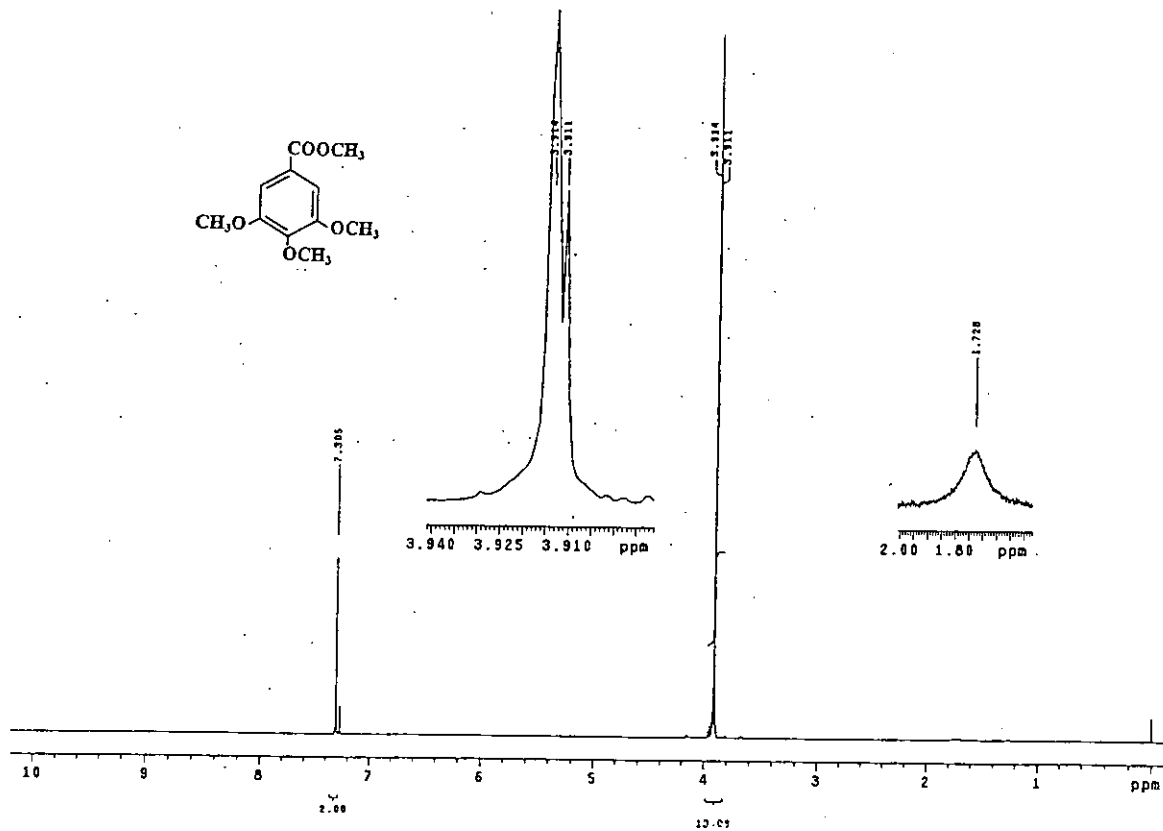
Espectro 25. Espectro de masas del éster metílico del ácido gálico (28).



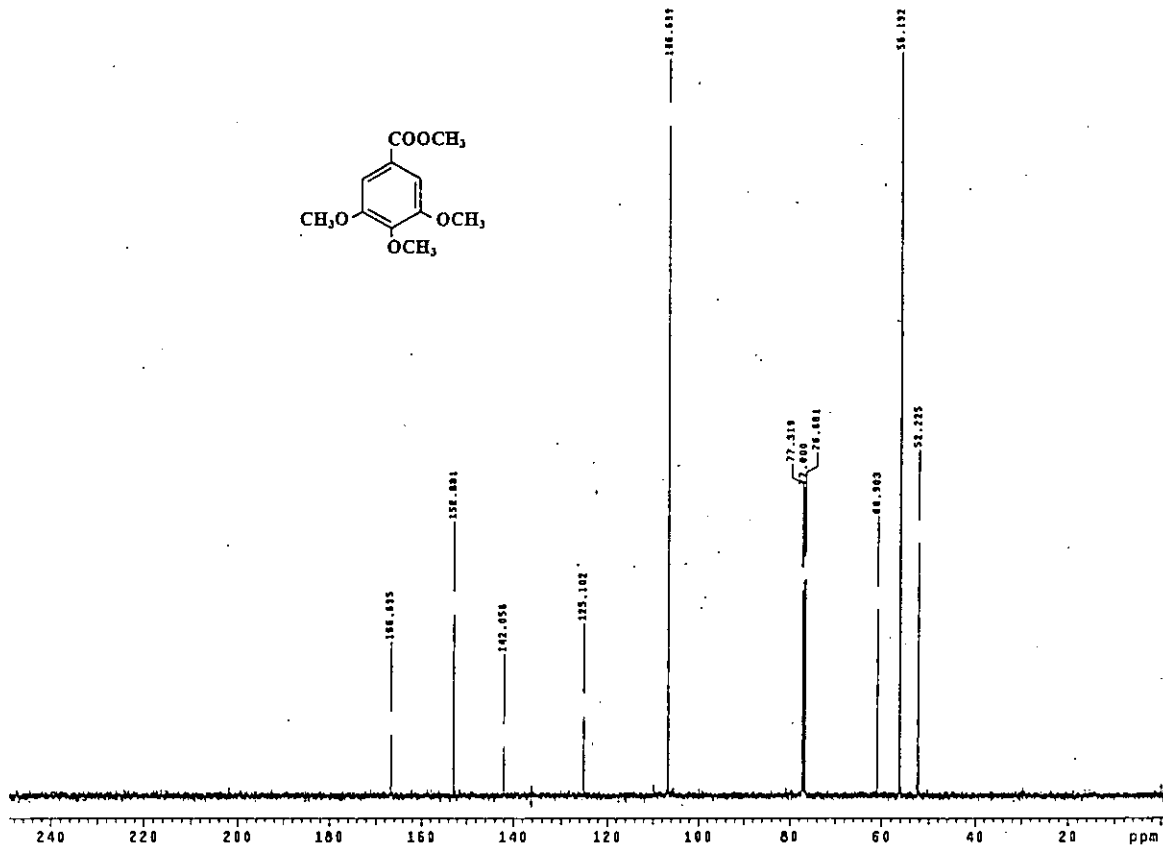
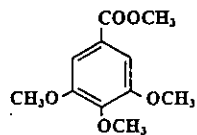
Espectro 26. Espectro en el UV del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).



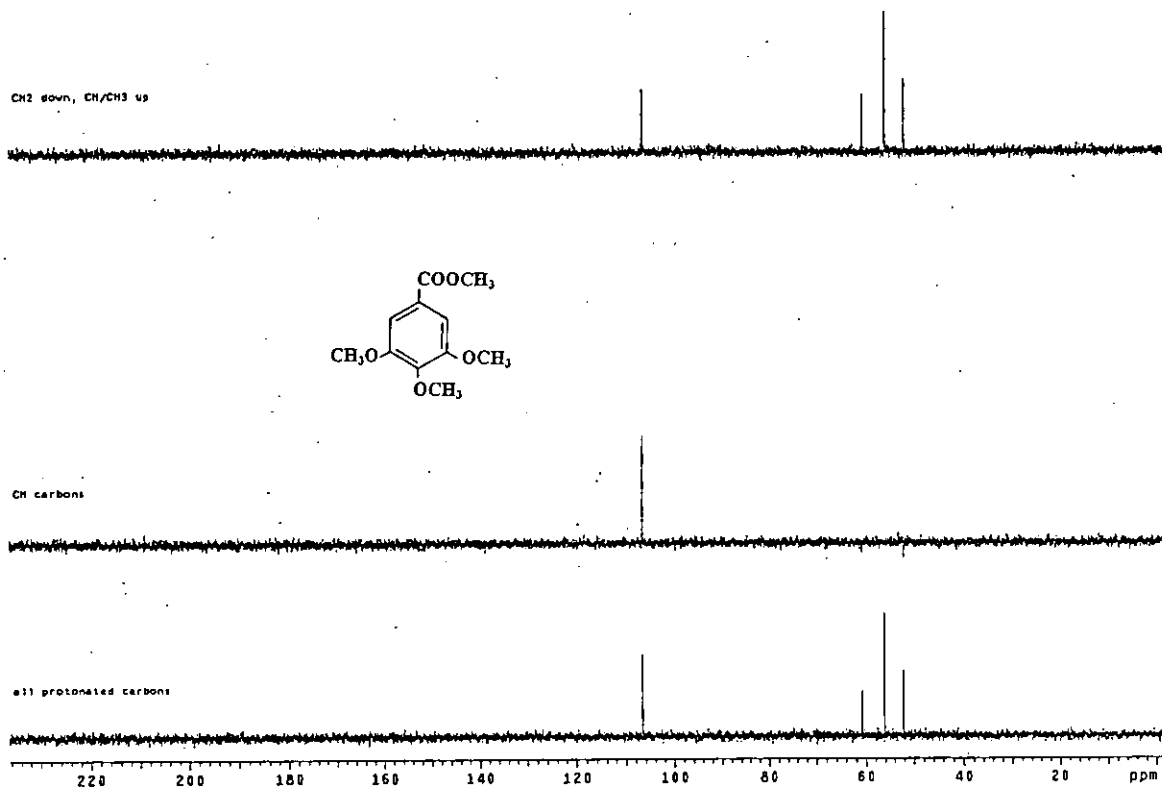
Espectro 27. Espectro en el IR del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).



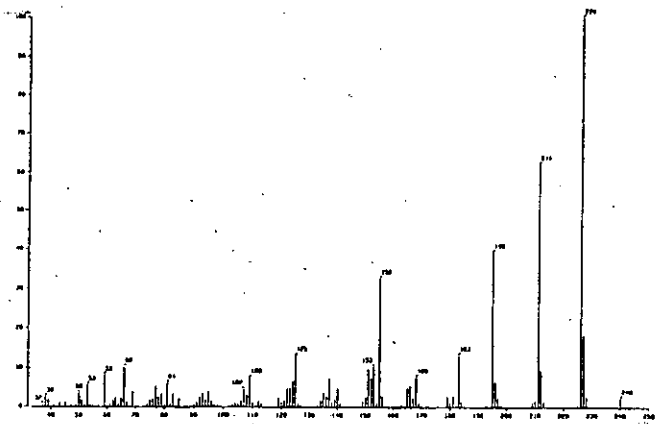
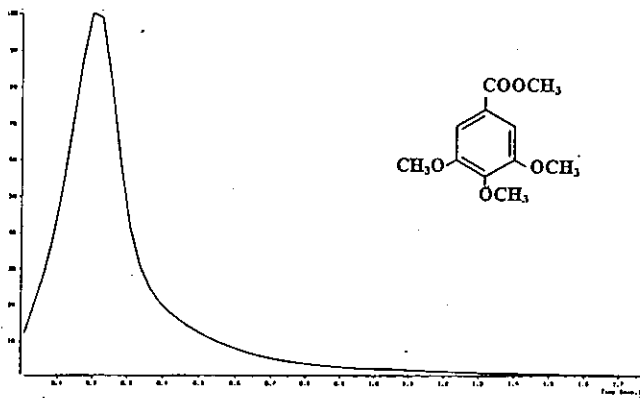
Espectro 28. Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-O-metil-gálico (29).



Espectro 29. Espectro de RMN¹³C (300 MHz, CDCl₃) del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).



Espectro 30. Espectro de RMN¹³C (DEPT) (300 MHz, CDCl₃) del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).



Espectro 31. Espectro de masas del éster metílico del ácido 3,4,5-tri-*O*-metil-gálico (29).