



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Purificación y Elucidación Estructural de  
Fenilpropanoides y otros Constituyentes Presentes  
en *Schkuhria pinnata* var. *wislizenii*.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA  
P R E S E N T A  
BLANCA MIRIAM REYES GARCÍA



MÉXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

2005

m. 345614



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Jurado Asignado

|                  |                                       |
|------------------|---------------------------------------|
| Presidente       | Dra. Ernestina Cervera Flores         |
| Vocal            | M. en C. Rosa Luz Cornejo Rosas       |
| Secretario       | Dr. E. Guillermo Delgado Lamas        |
| Primer Suplente  | M. en C. Alfonso Sebastián Lira Rocha |
| Segundo Suplente | Dr. Rogelio Gregorio Pereda Miranda   |

## Sitio donde se desarrollo el tema

Edificio C, Instituto de Química, UNAM

Asesor:

Dr. Guillermo Delgado Lamas



Sustentante:

Blanca Miriam Reyes García



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Blanca Miriam  
Reyes García

FECHA: 201 Jun 10 05

FIRMA: Blanca Reyes G

Esta tesis se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Guillermo Delgado Lamas, y con apoyo financiero de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la propia Universidad Nacional (Proyecto IN233202).

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Guillermo Delgado Lamas, por la asesoría brindada en la realización de éste proyecto, por el apoyo y comprensión que me brindó para concluir esta meta.

Al personal técnico académico de los laboratorios de espectroscopia y espectrometría del Instituto de Química de la UNAM.

A mis compañeros del laboratorio José Manuel, Arturo, Lety, Alejandra, Fernando, Bety y Edgar por los momentos agradables y por sus consejos durante la realización de este trabajo.

A Lety y Alejandra por su amistad invaluable que con gusto conservo.

A mis padres por el apoyo incondicional que me han brindado, por el amor dado en todos los momentos de mi vida y por creer en mí.

## DEDICATORIAS

A mis padres Blanca y Manuel  
con todo mi amor y agradecimiento.

A mis hermanos Alma, Manuel y Alberto

A mi hijo Dorian Damián  
por ser la persona que me ha dado las fuerzas para seguir adelante en mis  
proyectos, por su amor incondicional y por alegrar mi vida.

A Giselle  
Por ser mi mejor amiga, por ser la persona que conoce lo difícil que ha sido concluir  
esta meta, por la gran ayuda que siempre me brindó, por su amistad, confianza y  
cariño.

A ti César por ser una persona especial en mi vida

| ÍNDICE                                 | Página    |
|--|-----------|
| Lista de tablas.....                   | ii        |
| Lista de figuras.....                  | iii       |
| Abreviaturas y símbolos.....           | iv        |
| <b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>            | <b>1</b>  |
| <b>II. OBJETIVOS Y METAS.....</b>      | <b>3</b>  |
| <b>III. ANTECEDENTES.....</b>          | <b>5</b>  |
| Familia <i>Compositae</i> .....        | 6         |
| Género <i>Schkuhria</i> .....          | 6         |
| Especie <i>Schkuhria pinnata</i> ..... | 8         |
| <b>IV. HIPÓTESIS.....</b>              | <b>18</b> |
| <b>V. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>      | <b>20</b> |
| 1. Pectolinarigenina (8).....          | 23        |
| 2. 4-Hidroxibenzaldehído (46).....     | 24        |
| 3. Fenilpropanoides (47) y (48).....   | 25        |
| 4. Lactona (49).....                   | 26        |
| 5. Derivado acetilado (50).....        | 27        |
| <b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b> | <b>29</b> |
| 1. Pectolinarigenina (8).....          | 30        |
| 2. 4-Hidroxibenzaldehído (46).....     | 31        |
| 3. Fenilpropanoides (47) y (48).....   | 31        |
| 4. Lactona (49).....                   | 35        |
| 5. Derivado acetilado (50).....        | 38        |

|  | Página |
|--|--------|
| <b>VII. CONCLUSIONES</b> .....                                     | 42     |
| <b>VIII. ESPECTROS</b> .....                                       | 44     |
| Espectro 1. RMN <sup>1</sup> H, pectolinarigenina (8).....         | 45     |
| Espectro 2. RMN <sup>1</sup> H, 4-hidroxibenzaldehído (46).....    | 46     |
| Espectro 3. E.M., 4-hidroxibenzaldehído (46).....                  | 47     |
| Espectro 4. I.R., Fenilpropanoides (47) y (48).....                | 48     |
| Espectro 5. RMN <sup>1</sup> H, Fenilpropanoides (47) y (48).....  | 49     |
| Espectro 5a. COSY, Fenilpropanoides (47) y (48).....               | 50     |
| Espectro 6. RMN <sup>13</sup> C, Fenilpropanoides (47) y (48)..... | 51     |
| Espectro 7. E.M., Fenilpropanoides (47) y (48).....                | 52     |
| Espectro 8. I.R., Elemanólida (49).....                            | 53     |
| Espectro 9. RMN <sup>1</sup> H, Elemanólida (49).....              | 54     |
| Espectro 10. I.R., Elemanólida (50).....                           | 55     |
| Espectro 11. RMN <sup>1</sup> H, Elemanólida (50).....             | 56     |
| Espectro 12. RMN <sup>13</sup> C, Elemanólida (50).....            | 57     |
| Espectro 13. E.M., Elemanólida (50).....                           | 58     |
| Espectro 14. COSY, Elemanólida (50).....                           | 59     |
| Espectro 15. NOESY, Elemanólida (50).....                          | 60     |
| Espectro 16. FLOCK, Elemanólida (50).....                          | 61     |
| <b>IX. BIBLIOGRAFÍA</b> .....                                      | 62     |

### LISTA DE TABLAS

|   |   |
|---|---|
| 1. Especies y variedades de <i>Schkuhria</i> .....        | 6 |
| 2. Sinónimos de la especie <i>Schkuhria pinnata</i> ..... | 9 |



|  | Página |
|--|--------|
| 3. Compuestos aislados de <i>Schkuhria senecioides</i> .....   | 10     |
| 4. Compuestos aislados de <i>Schkuhria multiflora</i> .....  | 10     |
| 5. Compuestos aislados de <i>Schkuhria virgata</i> .....   | 11     |
| 6. Compuestos aislados de <i>Schkuhria pinnata</i> .....   | 11     |
| 7. Compuestos aislados de <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>abrotanoides</i> .....                            | 13     |
| 8. Compuestos aislados de <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>virgata</i> .....                                 | 13     |
| 9. Compuestos aislados de <i>Schkuhria anthemoidea</i> .....   | 14     |
| 10. Compuestos aislados de <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wislizenii</i> .....                         | 14     |
| 11. Compuestos aislados de <i>Schkuhria schkuhrioides</i> .....  | 15     |
| 12. Compuestos aislados de <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>wislizenii</i> .....                             | 17     |
| 13. Desplazamientos químicos de fenilpropanoides.....  | 34     |
| 14. Desplazamientos de RMN <sup>1</sup> H del producto natural (49) y (30).....                              | 37     |
| 15. Desplazamientos químicos de RMN <sup>1</sup> H y RMN <sup>13</sup> C del producto.....<br>acétilado (50) | 39     |

### LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| 1. Obtención de los extractos acetónico y hexánico de la especie vegetal..... | 22 |
| 2. Fraccionamiento primario del extracto acetónico.....                       | 22 |
| 3. Hidrógenos aromáticos meta.....  | 32 |
| 4. Metilenos.....   | 32 |
| 5. $\alpha$ -metil-butirato.....  | 33 |
| 6. Acoplamiento de hidrógenos vinílicos.....                                  | 36 |
| 7. Disposición trans-diaxial.....   | 36 |
| 8. Interacciones NOESY.....   | 41 |

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| AcOEt                           | Acetato de etilo   |
| CCF                             | Cromatografía en capa fina                                   |
| CCP                             | Cromatografía en Capa Fina Preparativa                       |
| CCV                             | Cromatografía en Columna al vacío                            |
| CDCl <sub>3</sub>               | Cloroformo deuterado   |
| CHCl <sub>3</sub>               | Cloroformo   |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Cloruro de metileno  |
| COSY                            | Correlación Espectroscópica Homonuclear (RMN <sup>1</sup> H) |
| DMSO                            | Dimetilsulfóxido   |
| DMSO-d <sub>6</sub>             | Dimetilsulfóxido hexadeuterado                               |
| <i>d</i>                        | Señal doble  |
| $\delta$                        | Desplazamiento químico                                       |
| EM                              | Espectro de Masas  |
| Flock                           | Correlación Heteronuclear a dos o tres enlaces de distancia  |
| Hetcor                          | Correlación Heteronuclear a un enlace de distancia           |
| IE                              | Impacto electrónico  |
| IR                              | Espectro de Infrarrojo                                       |
| <i>J</i>                        | Constante de acoplamiento                                    |
| <i>m</i>                        | Señal múltiple   |
| <i>m/z</i>                      | Relación masa-carga  |
| M+                              | Ion molecular  |
| MeOH                            | Metanol  |
| NOESY                           | Efecto Nuclear Overhauser                                    |
| pf                              | Punto de fusión  |
| ppm                             | Partes por millón  |
| RMN <sup>1</sup> H              | Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H               |
| RMN <sup>13</sup> C             | Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C              |
| <i>s</i>                        | Singulete  |
| <i>t</i>                        | Triplete   |
| TMS                             | Tetrametilsilano   |
| UV                              | Espectro de Ultravioleta                                     |
| $\nu$                           | Número de onda   |
| (00)                            | Número correspondiente a la estructura química               |
| [00]                            | Llamada a la referencia correspondiente                      |

# I. INTRODUCCIÓN

Los organismos vivos a través del tiempo han sido capaces de biosintetizar sustancias denominadas metabolitos secundarios, los cuales se producen principalmente como mecanismos de defensa. En las plantas se conoce que estos metabolitos las protegen de otras plantas, de insectos, de hongos, de microorganismos y de algunos herbívoros que pueden depredarlas. Así, es generalmente aceptado que los productos naturales constituyen un medio importante para la defensa vegetal. Además contribuyen a la conservación y ecología de la planta [1].

Se conoce que los metabolitos secundarios que poseen alguna actividad biológica, pueden llegar a tener valor comercial en las industrias farmacéutica, agroquímica, cosmética, entre otras.

Es importante mencionar que el estudio de las fuentes naturales puede enfocarse desde diferentes perspectivas, entre las que se encuentra la aproximación taxonómica, la cual se refiere al estudio de especies relacionadas desde el punto de vista morfológico; la aproximación fitoquímica, la cual se basa en la búsqueda y localización de sustancias específicas; la aproximación etnobotánica, la cual se refiere al estudio de plantas usadas tradicionalmente por diferentes grupos étnicos, y la aproximación denominada al “azar”, en la cual se aborda el estudio de una planta sin un enfoque específico, entre otras aproximaciones [1].

México es uno de los países en donde existe una amplia biodiversidad y el estudio de este recurso natural requiere un enfoque multidisciplinario [2], indispensable para generar conocimiento desde el punto de vista ecológico, químico, bioquímico y genético, con el fin de entender el comportamiento de los organismos vivos y así ayudar a la preservación de los mismos.

Teniendo en cuenta la importancia del conocimiento de las sustancias presentes en la naturaleza, y dado que nuestro país es considerado un centro de biodiversidad, el presente trabajo describe los resultados del proyecto de investigación que constituye una contribución al conocimiento sobre el contenido metabólico y variabilidad química de *Schkuhria pinnata* var. *wislizenii*.

## II. OBJETIVOS Y METAS

## OBJETIVOS

Generar conocimiento referente a la estructura molecular de los constituyentes químicos presentes en la flora de nuestro país mediante las técnicas experimentales convencionales empleadas en química. Particularmente se pretende ponderar la variabilidad en el contenido metabólico de la especie vegetal *Schkuhria pinnata* con respecto a estudios previos, y contextualizar los resultados con respecto a los criterios taxonómicos de la clasificación vegetal.

Para el logro de los objetivos, se procederá a:

- (a) Recopilar la información sobre los estudios químicos y taxonómicos del género *Schkuhria*.
- (b) Aislar y purificar los diferentes metabolitos secundarios presentes en el extracto acetónico de *Schkuhria pinnata* var. *wislizenii*.
- (c) Identificar y caracterizar los metabolitos secundarios aislados de dicha especie vegetal, mediante la utilización de métodos espectroscópicos y espectrométricos.
- (d) Comparar y contextualizar los resultados obtenidos en el presente trabajo con los informados previamente en la literatura.

### **III. ANTECEDENTES**

## A. FAMILIA *Compositae*

La familia *Compositae* (*Asteraceae*) se divide en 13 tribus, las cuales son las siguientes: *Vernonieae*, *Eupatorieae*, *Astereae*, *Inuleae*, *Heliantheae*, *Helenieae*, *Anthemideae*, *Senecioneae*, *Calenduleae*, *Arctotideae*, *Cynareae*, *Mutisieae* y *Cichorieae*. La familia incluye cerca de 1300 géneros y aproximadamente 21 000 especies distribuidas por todo el mundo. Las especies pertenecientes a esta familia pueden presentarse como arbustos, hierbas, árboles y enredaderas [3].

Es ampliamente reconocida la diversidad de las propiedades biológicas que algunos miembros de esta familia, ya que pueden presentar actividad anticolérica, espasmolítica, antihelmíntica, bactericida, funguicida, citotóxica, entre otras [4].

El estudio químico de esta familia ha constituido una línea importante de investigación en nuestro país [5], y a lo largo de las últimas décadas se ha acumulado un acervo importante de conocimiento. Se conoce que esta familia se caracteriza por la biosíntesis de lactonas sesquiterpénicas, de compuestos acetilénicos, de flavonoides y de terpenoides, entre otros constituyentes químicos [3-5].

## B. GÉNERO *SCHKUHRIA*

*Schkuhria* pertenece a la tribu *Heliantheae* (*Compositae*), y el género comprende alrededor de seis especies de acuerdo a Heiser [6]. En la tabla 1 se ilustran las especies y variedades reconocidas por Heiser. Entre paréntesis se muestran los nombres que han recibido dichas especies o variedades en los diferentes estudios taxonómicos.

**Tabla 1.** Especies y variedades de *Schkuhria*.

| Especie                  | Variedades   |
|--------------------------|--|
| <i>Schkuhria pinnata</i> | <i>Schkuhria pinnata</i> var <i>octoaristata</i><br><i>Schkuhria pinnata</i> var <i>abrotanoides</i><br>( <i>Schkuhria abrotanoides</i> )<br><i>Schkuhria pinnata</i> var <i>virgata</i><br>( <i>Schkuhria virgata</i> , <i>Tetracarpum virgatum</i> ) |



**Tabla 1.** continuación

| Especie   | Variedades  |
|---|---|
| <i>Schkuhria pinnata</i>  | <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>virgata</i> f. <i>pringlei</i> .<br>( <i>Schkuhria pringlei</i> , <i>Tetracarpum pringlei</i> )  |
| <i>Schkuhria anthemoidea</i><br>( <i>Tetracarpum anthemoideum</i> ) | <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>guatemalensis</i><br>( <i>Tetracarpum guatemalense</i> , <i>Schkuhria guatemalensis</i> )<br><i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wislizenii</i> ( <i>Schkuhria wislizenii</i> , <i>Tetracarpum wislizenii</i> )<br><i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wislizenii</i> f. <i>flava</i><br>( <i>Tetracarpum flavum</i> )<br><i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wrightii</i><br>( <i>Schkuhria wrightii</i> , <i>Tetracarpum wrightii</i> ) |
| <i>Schkuhria multiflora</i>   | <i>Schkuhria multiflora</i> var. <i>pusilla</i>   |
| <i>Schkuhria degenérica</i>   |   |
| <i>Schkuhria schkurioides</i> ( <i>Tetracarpum schkurioides</i> )   |   |
| <i>Schkuhria greenmanii</i>   |   |

El género *Schkuhria* se encuentra ampliamente distribuido en el continente Americano principalmente en México, Guatemala, Venezuela, Colombia, Argentina y Chile, aunque también se describe que algunas especies han sido introducidas en África [6]. En México se localiza en Durango, Puebla, Jalisco, Aguascalientes, Veracruz, Hidalgo, Estado de México, Querétaro, Michoacán entre otros estados [7].

Este género se caracteriza por biosintetizar lactonas sesquiterpénicas principalmente (p. ej. 11,19 y 25).

### C. ESPECIE *SCHKUHRIA PINNATA*

La especie *Schkuhria pinnata* es considerada una planta arvense que se conoce como escoba de anisillo, se extiende en el norte y sur de América.

Dicha especie ha sido estudiada taxonómicamente y a través de los años se ha clasificado de diferentes maneras y como resultado se han establecido varias especies, variedades y formas. Las ejemplares de *S. pinnata* que provienen del norte de América han sido motivo de varios estudios taxonómicos para su clasificación, de acuerdo a Rydberg [8], Heiser [6], Blake y McVaugh [9], ya que existe cierto polimorfismo vegetal en esa región [10].

McVaugh [9] reconoce dos variedades de *S. pinnata* en la República Mexicana: la variedad *guatemalensis* y la variedad *virgata*. En su trabajo comenta que la distribución geográfica de ambas variedades es uniforme en todo el territorio mexicano, ya que se pueden localizar por igual en ambos extremos geográficos (norte y sur). Sin embargo menciona que ambas variedades presentan diferencias morfológicas dependiendo de la región en que se encuentren.

Por otro lado, Turner [10] comenta que se presentan, entre los dos extremos geográficos, variantes de la especie *S. pinnata*, debido a los cambios morfológicos que puede sufrir la planta. Dichas variantes se han mantenido como especies y variedades diferentes por Rydberg y Heiser.

Por tal motivo *S. pinnata* se considera una especie polimórfica [10], la cual taxonómicamente ha recibido diferentes nombres.

En su trabajo taxonómico, Turner incluye los nombres o sinónimos que han recibido las dos variedades de *Schkuhria pinnata* reconocidas por McVaugh, provenientes de los estudios taxonómicos realizados por Rydberg, Heiser y Blake. En la tabla 2 se muestra la sinonimia de la especie *S. pinnata*.

**Tabla 2.** Sinónimos de la especie *Schkuhria pinnata*.

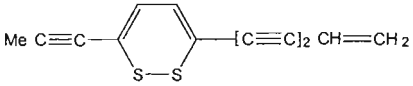
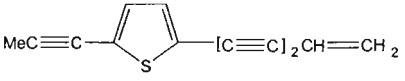
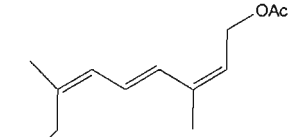
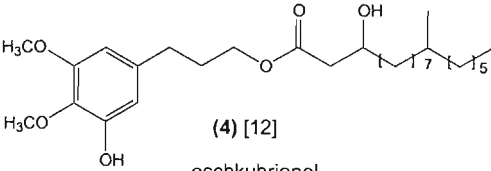
| Variedad <i>guatemalensis</i>                            | Variedad <i>virgata</i>  |
|--|--|
| <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>guatemalensis</i> . | <i>Schkuhria virgata</i>   |
| <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wrightii</i> .      | <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wislizeni</i> f. <i>flava</i> . |
| <i>Schkuhria guatemalensis</i> .                         | <i>Schkuhria pringlei</i> .  |
| <i>Schkuhria hopkirkia</i> .                             | <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>virgata</i> f. <i>pringlei</i> .    |
| <i>Schkuhria pinnata</i> var. <i>guatemalensis</i> .     | <i>Schkuhria virgata</i> .   |
| <i>Schkuhria wislizeni</i> var. <i>wrightii</i> .        | <i>Schkuhria wislizeni</i> .   |
| <i>Schkuhria wrightii</i> .                              | <i>Schkuhria wislizeni</i> f. <i>flava</i> .                         |
| <i>Hopkirkia anthemoidea</i> .                           | <i>Schkuhria wislizeni</i> var. <i>frustrata</i> .                   |
| <i>Tetracarpum guatemalense</i> .                        | <i>Tetracarpum anthemoideum</i> .                                    |
| <i>Tetracarpum wrightii</i> .                            | <i>Tetracarpum flavum</i> .  |
|  | <i>Tetracarpum wislizeni</i>   |
|  | <i>Schkuhria anthemoidea</i> var. <i>wislizeni</i>                   |

Finalmente Turner reconoce dos variedades para las poblaciones de *S. pinnata*: la variedad *pinnata* (Sur de América) y la variedad *wislizenii* (Norte de América) [10].

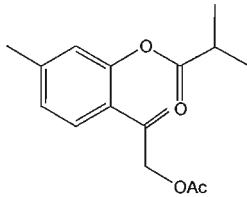
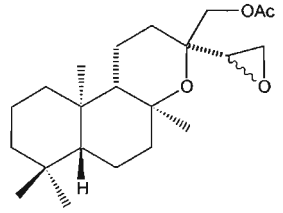
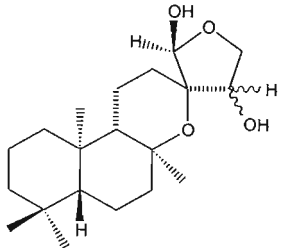
De los estudios químicos realizados al género *Schkuhria* se ha descrito el aislamiento de compuestos acetilénicos (p. ej. **1**), flavonoides (p. ej. **8**) lactonas sesquiterpénicas (p. ej. **9**) y fenilpropanoides (p. ej. **42**), entre otras sustancias.

Cabe mencionar que en un trabajo previo [11] se llevó a cabo una recopilación de los metabolitos aislados a partir del género *Schkuhria*, y en base a esto se realizó una actualización de los constituyentes químicos presentes en este grupo de plantas. En las tablas 3-11, se muestran los metabolitos aislados de las diferentes partes biológicas y lugares de origen de las especies vegetales estudiadas hasta el momento del género *Schkuhria*.

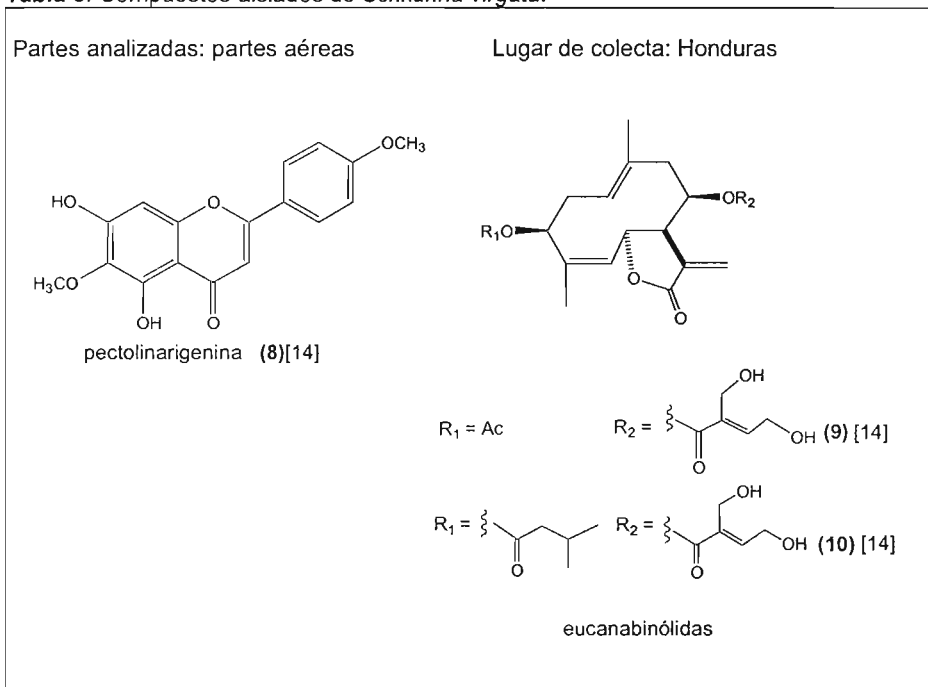
**Tabla 3.** Compuestos aislados de *Schkuhria senecioides*.

| Partes analizadas: partes aéreas   | Lugar de colecta: Ecuador  |
|--|--|
|  <p>(1) [12]<br/>Tiarubrina A</p>   |  <p>(2) [12]</p>                   |
|  <p>(3) [12]</p>  |  <p>(4) [12]<br/>eschkuhrianol</p> |
| <p>(1). 3-(5-hexen-1, 3-diinil)-6-(1-propinil)-1, 2- ditiin.<br/>                 (2). 3', 4'- didehidro-2-(5-hexen-1, 3-diinil-5-(1-propinil) tiofeno.<br/>                 (3). 9-acetoxi-4, 5- acetato de dehidronerol.</p> |  |

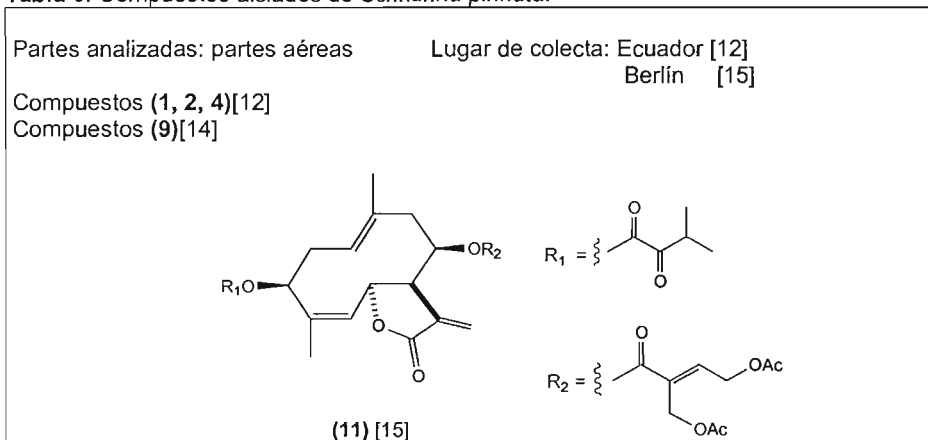
**Tabla 4.** Compuestos aislados de *Schkuhria multiflora*

| Partes analizadas: Partes aéreas  | Lugar de colecta: Bolivia  |
|---|--|
| Compuestos acetilénicos (1, 2)  |  |
|  <p>isobutirato de dihidrotimol (5) [13]</p> |  <p>acetoeschkuhrianol (6) [13]</p>   |
|   |  <p>cicloeschkuhriadiol (7) [13]</p> |

**Tabla 5.** Compuestos aislados de *Schkuhria virgata*.



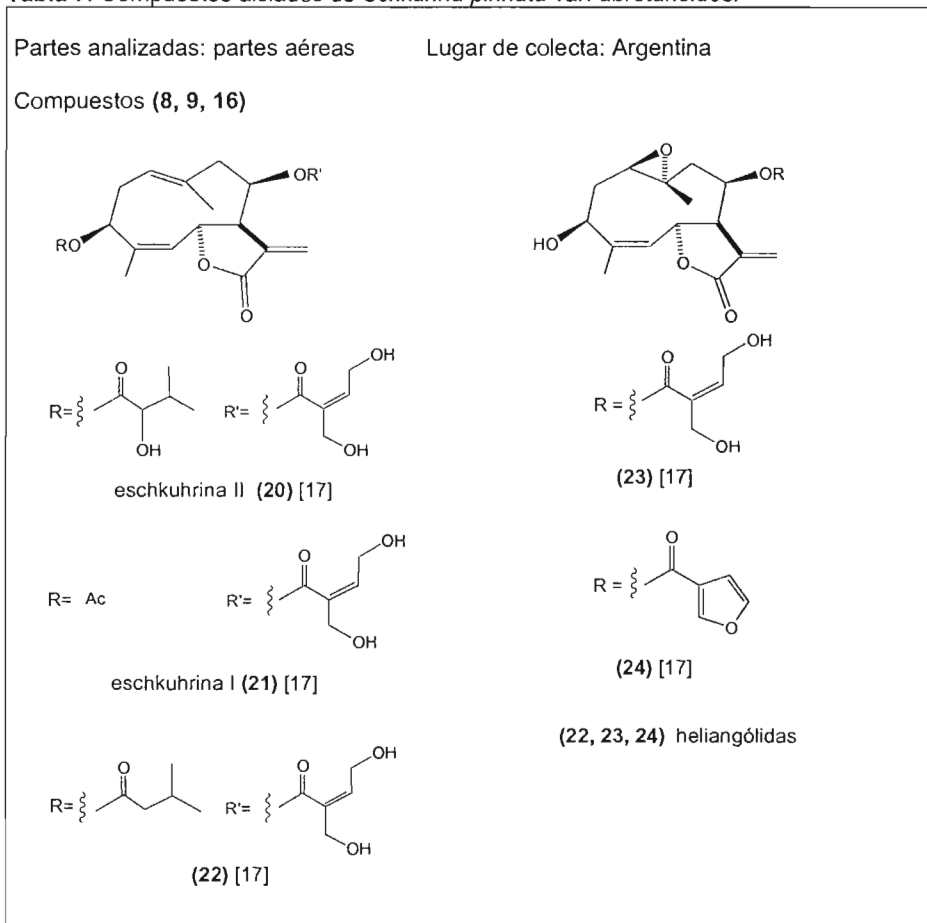
**Tabla 6.** Compuestos aislados de *Schkuhria pinnata*.



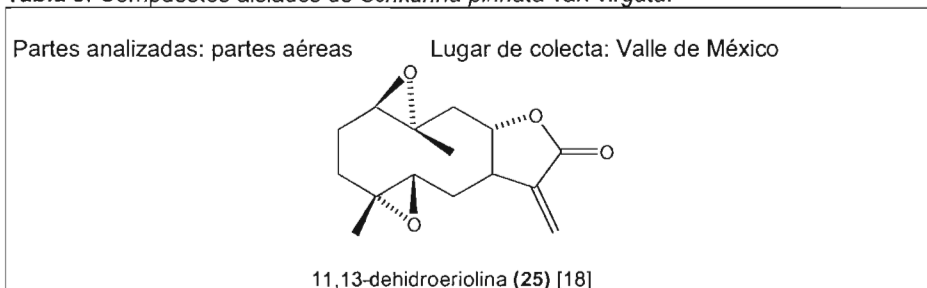
**Tabla 6.** Continuación

|  |   |
|--|---|
| Partes analizadas: partes aéreas   | Lugar de colecta: Namibia [16]          |
| <b>Compuestos (4, 8)</b>   |   |
|  |   |
| <p>R =  (12)</p>   | <p>R = H (14)</p>                       |
| <p>R =  (13)</p>   | <p>R =  (15)</p>                        |
| <p>R =  (13)</p>   | <p>R =  (16)</p>                        |
| germacranólidas (12, 13) [16]  | eschkuhripinnatólidas (14, 15, 16) [16] |
|  |   |
| R = CH <sub>2</sub> OH (17)  | guayanólida (19) [16]                   |
| R = CHO (18)   |   |
| melampólidas (17, 18) [16]   |   |
| <p>(12). 3β-hidroxi-8β-[5'-hidroxi-4'-(2''-hidroxiisovaleroil-oxi)-tigloiloxi] costunólida.<br/>         (13). 3β-hidroxi-8β-[5'-hidroxi-4'-(2''-hidroxi-3''metilvaleroil-oxi)-tigloiloxi] costunólida.<br/>         (14). Eschkuhripinnatólida A.<br/>         (15). Eschkuhripinnatólida B.<br/>         (16). Eschkuhripinnatólida C.<br/>         (17). 8α, 14-dihidroxi-11βH,4E,1(10)E-germacradien-8, 12-ólida.<br/>         (18). 6α, 14-hidroxi-14 oxo-11βH,4E,1(10)E-germacradien-8, 12-ólida.<br/>         (19). 8β-(4'-hidroxitigloiloxi)-3-dehidro-4β,15-dihidroaluzanina.</p> |   |

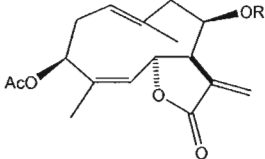
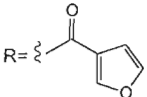
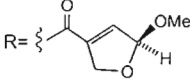
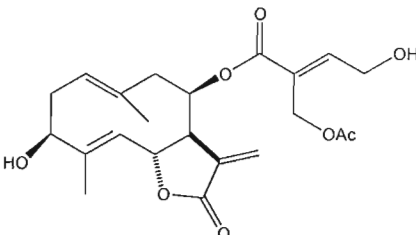
**Tabla 7.** Compuestos aislados de *Schkuhria pinnata* var. *abrotanoides*.



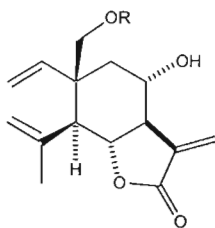
**Tabla 8.** Compuestos aislados de *Schkuhria pinnata* var. *virgata*.



**Tabla 9.** Compuestos aislados de *Schkuhria anthemoidea*

|   |   |
|---|---|
| Partes analizadas: partes aéreas  | Lugar de colecta: Cuernavaca, Morelos   |
|  |  (26) [19] |
|   |  (27) [19] |
|   | heliangólidas   |
|  | (28) [19] germacranólida  |
| (26). Santemoidina A<br>(27). Santemoidina B<br>(28). Santemoidina C              |   |

**Tabla 10.** Compuestos aislados de *Schkuhria anthemoidea* var. *wislizenii*.

|   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| Partes analizadas: partes aéreas  | Lugar de colecta: México, Jalisco |
| Compuesto (25)  |                                   |
|  | R= H (29) [20]                    |
|   | R= Ac (30) [20]                   |
|   | elemanólidas                      |



**Tabla 11.** Compuestos aislados de *Schkuhria schkuhrioides*.

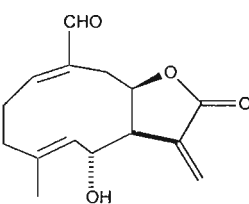
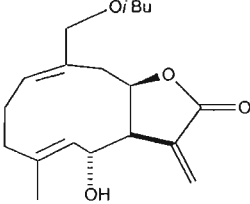
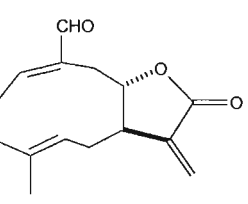
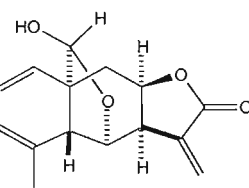
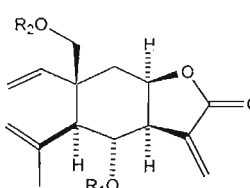
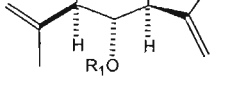
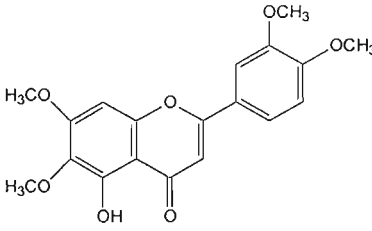
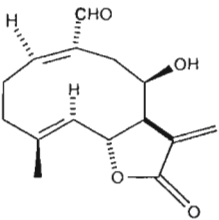
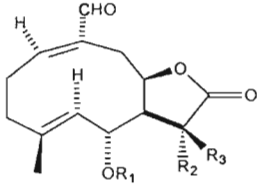
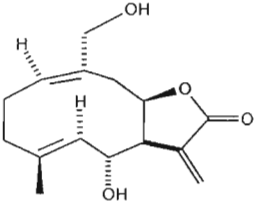
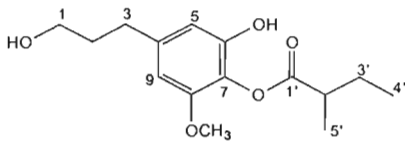
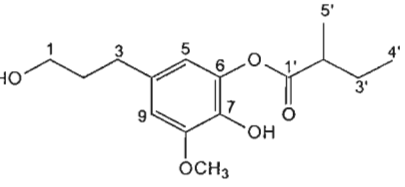
|  |   |  |           |
|--|---|--|-----------|
| Partes Analizadas: partes aéreas   |   | Lugar de colecta: Lagos de Moreno, Jalisco [18]<br>Teoloyucan, Edo. México [21]<br>Lagos de Moreno, Jalisco [22] |           |
|   |  |                                |           |
| (31) [18]  | (32) [18]   | (33) [21]  |           |
| melampóridas   |   |  |           |
|   |  | $R_1 = H$  | (35) [22] |
|  |   | $R_2 = COCH(OH)CH(CH_3)_2$   |           |
| (34) [21]  |  | $R_1 = R_2 = H$  | (36) [22] |
|   |   |  |           |
| (37) [22]  |   |  |           |
| <p>(31). Eschkuhriólida<br/>                 (32). Eschkuhrioidina B<br/>                 (33). Frutescina<br/>                 (34). Elemaneschkuhriólida<br/>                 (35). Eschkuhridina A<br/>                 (36). Eschkuhridina B<br/>                 (37). 3'-metil-cirsilineol</p> |   |  |           |

Tabla 11. Continuación

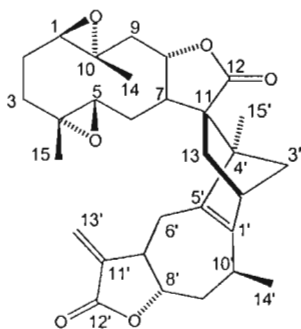
| Partes analizadas: partes aéreas  |  | Lugar de colecta: Teoloyucan, Edo. de México [23, 24]   |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
|---|--|---|----------------|----------------|----------------|--|---|-----------------|---|-----------|---|---|-----------------|-----------|--|
|    |   | <table border="0"> <tr> <td>R<sub>1</sub></td> <td>R<sub>2</sub></td> <td>R<sub>3</sub></td> <td></td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>H</td> <td>(39) [23]</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>H</td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>(40) [23]</td> </tr> </table> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |  | H | CH <sub>3</sub> | H | (39) [23] | H | H | CH <sub>3</sub> | (40) [23] |  |
| R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub>  |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
| H   | CH <sub>3</sub>  | H   | (39) [23]      |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
| H   | H  | CH <sub>3</sub>   | (40) [23]      |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
| allo - eschkuhriólida (38) [23]   |  | melampólidas  |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
|    |   | (42) [24]   |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
| eschkuhrioidiol (41) [23]   |  | (43) [24]   |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
|   | fenilpropanoides   |   |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |
| <p>(38). Allo-eschkuhriólida.<br/>                 (41). Eschkuhrioidiol.<br/>                 (42). 8-hidroxi-6-metoxi-7-(2-metil-butiriloxi)-fenil-propanol.<br/>                 (43). 8-hidroxi-6-metoxi-8-(2-metil-butiriloxi)-fenil-propanol.</p> |  |   |                |                |                |  |   |                 |   |           |   |   |                 |           |  |

Cabe mencionar que recientemente se ha aislado en nuestro laboratorio, un producto natural novedoso llamado dieschkuhriolina a partir de la especie vegetal *Schkuhria pinnata* var. *wislizenii*, que aún no se ha reportado en la literatura. En la tabla 12, se ilustran las sustancias aisladas de esta planta.

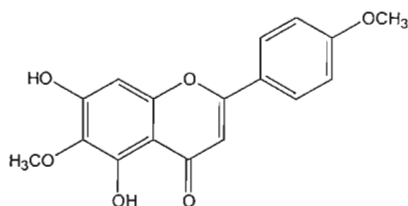
**Tabla 12.** Compuestos aislados de *Schkuhria pinnata* var. *wislizenii*.

Partes analizadas: partes aéreas

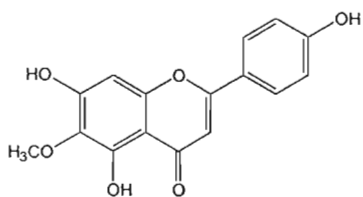
Lugar de colecta: entre León y Aguascalientes



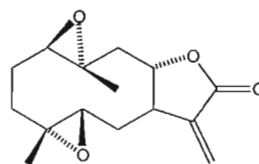
dieschkuhriolina (44)



pectolarigenina (8)



hispidulina (45)



11,13-dehidroeriolina (25)  
germacranólida

## IV. HIPÓTESIS

De acuerdo a los estudios químicos descritos en la literatura química, se observa que el género *Schkuhria* biosintetiza principalmente lactonas sesquiterpénicas, en particular heliangólidas [17,19], germacrólidas [16,18,19], melampólidas [16,18,21,23], guayanólidas [16] y elemanólidas [20,21,22]. Por lo tanto, se puede inferir que en el estudio químico de una población se obtengan sustancias de este tipo con variaciones estructurales debidas a su ubicación geográfica.

Por otro lado, considerando que recientemente se ha propuesto, mediante análisis botánico la reagrupación de varias especies de *Schkuhria* a *Schkuhria pinnata*, se prevee que los resultados desde el punto de vista químico contribuirán a la discusión taxonómica.

## V. PARTE EXPERIMENTAL

*Schkuhria pinnata* (Lam.) Kuntze var. *wislizenii* (A. Gray) B.L. Turner. (Compositae) se recolectó a dos kilómetros al Norte de la carretera de León a Aguascalientes en septiembre del 2001. La referencia del material colectado se encuentra depositada en el Herbario Nacional del Instituto de Biología de la UNAM, con números de registro 1045201 y 1045203.

Las partes aéreas de esta especie vegetal se secaron a temperatura ambiente; para posteriormente molerlas y así obtener 8 Kg de material seco y molido, el cual fue macerado con *n*-hexano durante 48 h, obteniéndose 276.9 g de extracto crudo después de eliminar el disolvente a presión reducida (ver figura 1).

Para la obtención del extracto acetónico (200 g), se procedió de manera similar al procedimiento descrito para el extracto hexánico.

En el presente trabajo se realizó el estudio del extracto acetónico, para lo cual este se fraccionó en mezclas menos complejas mediante cromatografía en columna. El extracto acetónico (200 g) se adsorbió en 210 g de sílice para CCF y fue aplicado a una columna de vidrio de 51 cm de altura y 9.5 cm de diámetro empacada con 1 Kg de sílica gel. Esta columna se desarrolló a presión reducida [26], usando como fase móvil mezclas de *n*-hexano-acetato de etilo de polaridad creciente obteniéndose 305 fracciones de 450 mL cada una, las cuales fueron reunidas con base en su comparación química, que fue determinada por CCF, resultando 20 fracciones. El procedimiento se ilustra en la figura 2.

Las fracciones menos polares (A-C) presentaron lípidos y ceras por lo que el aislamiento de los compuestos se realizó a partir de las fracciones más polares.

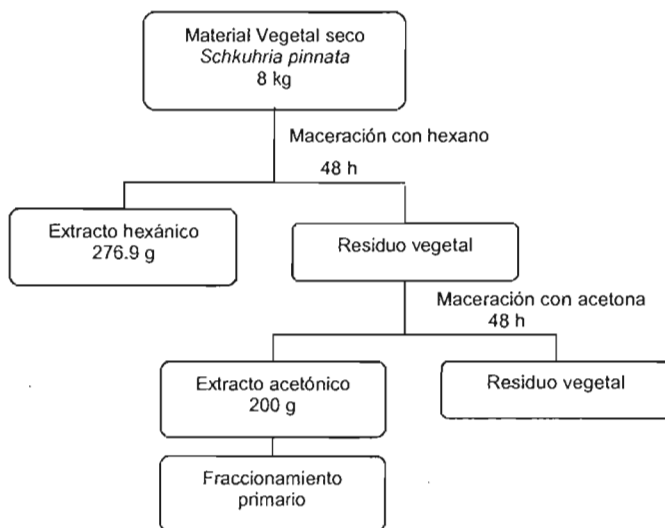


Figura 1. Obtención de los extractos hexánico y acetónico de la especie vegetal.

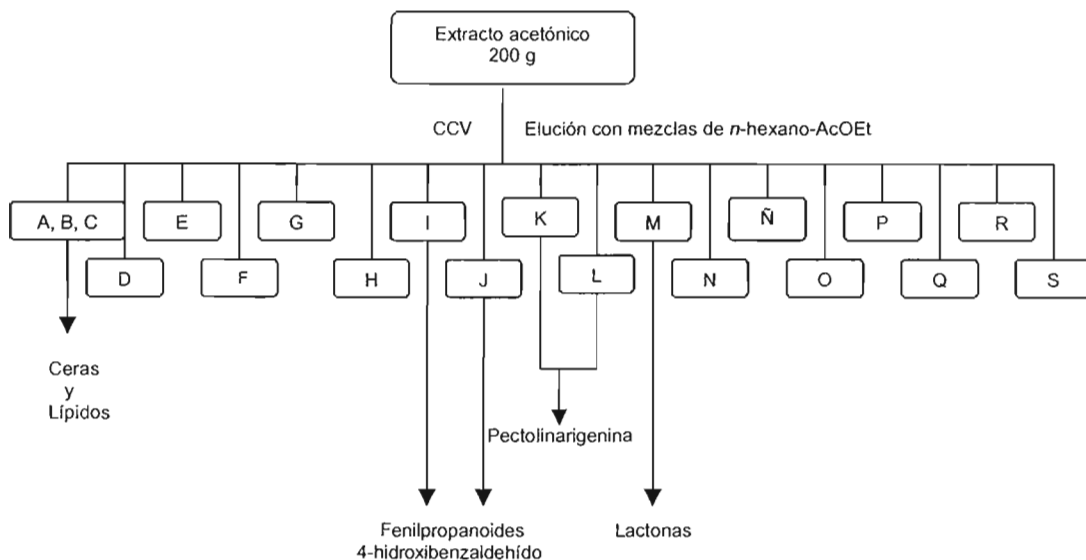


Figura 2. Fraccionamiento primario del extracto acetónico



### Aislamiento de la Pectolinarigenina (8).

Las fracciones K y L (7.29 g) se reunieron, ya que presentaron similitud en CCF. El extracto obtenido se adsorbió en 7.5 g de sílice, al cual se le realizó una CCV [26] empleando una columna de vidrio (35 cm de altura y 4.5 cm de diámetro), empacada con 45 g de sílica para CCF utilizando como eluyentes mezclas de hexano-AcOEt.

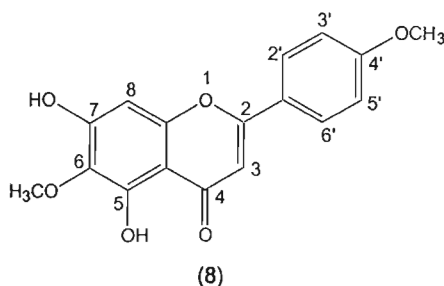
Del proceso cromatográfico se obtuvieron 120 fracciones de 80 mL aproximadamente cada una, se evaporó el disolvente y se reunieron de acuerdo a su similitud en CCF, obteniéndose 16 subfracciones. La subfracción 10 mostró manchas homogéneas y para resolver en sus componentes se montó una columna relámpago [27] (81.5 cm de altura y 1.3 cm de diámetro), empacada con sílica gel 230-400 suspendida en *n*-hexano; de este proceso cromatográfico se obtuvieron 40 fracciones. En las fracciones 19 a la 45 se observaron sólidos negruzcos en forma de agujas, los cuales se reunieron y se lavaron con una mezcla de hexano-AcOEt 7:3, obteniéndose 5 mg de (8) [28,29,30] como un sólido cristalino de color amarillo soluble en metanol y parcialmente soluble en acetona.

Características físicas y espectroscópicas:

**Rf.** 0.55 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH 98:2

**Pf.** 211-212 °C ( lit. [28]: 210-211 °C )

**RMN<sup>1</sup>H** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ) (Espectro 1): 13.01 (1H, s, C(5)-OH), 8.03 (2H, *d*, *J*= 8.7, H-2', 6'), 7.11 (2H, *d*, *J*= 9.0, H-3',5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-8), 3.86 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6).



### Aislamiento del 4-hidroxibenzaldehído (46).

La fracciones I y J (3.92 g) obtenidas del fraccionamiento primario se reunieron por su similitud en CCF y la fracción resultante fue resuelta en sus componentes por medio de CCV.

El extracto se adsorbió en 5 g de sílica para CCF y se aplicó a una columna de vidrio (35.5 cm de altura y 4.5 cm de diámetro) empacada con sílice. La columna se eluyó con mezclas de hexano-acetona a presión reducida, se obtuvieron 108 fracciones que se reunieron de acuerdo a su semejanza en CCF, obteniéndose 12 eluatos finales. El eluato 9 (489.8 mg) se adsorbió en 1 g de sílice y se aplicó a una columna (82.5 cm de altura y 1.4 cm de diámetro), empleando como sistema de elución mezclas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -acetona y desarrollando la cromatografía a presión reducida. De este proceso cromatográfico se obtuvieron 65 fracciones. Las fracciones 47 a la 62 (40 mg).se reunieron y la fracción resultante fue purificada por cromatografía en placa preparativa (de 20 x 20 x 0.2 cm), empleando como fase móvil  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 95:5, obteniéndose 1.6 mg de (46) como un sólido pastoso soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  y acetona.

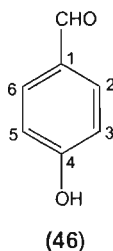
Características físicas y espectroscópicas:

Rf. 0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 95:5

pf 101-110 °C (lit. [31,32];(117-119 °C)

RMN<sup>1</sup>H (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) (Espectro 2): 9.87 (1H, -CHO), 7.81 (2H, *d*, *J*= 8.7, H-2, 6), 6.95 (2H, *d*, *J*= 8.4, H-3, 5).

EMIE m/z- ( Espectro 3): M+ 122 (83), 121(100), 65(41), 93(35), 74(4), 39 (30), 18(8).



**Aislamiento de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).**

Del proceso de separación del 4-hidroxibenzaldehído (ver página 24), se reunieron las fracciones de la 30 a la 45 obtenidas de la recromatografía del eluato 9. La fracción resultante se purificó (117 mg) por CCF preparativa (de 20x20x0.2 cm), empleando como eluyente hexano-AcOEt (7:3), obteniéndose 52 mg de un aceite amarillo que corresponde a una mezcla de fenilpropanoides (47) y (48) en proporción 2:1.

Características físicas y espectroscópicas:

**Rf.** 0.35 hexano-AcOEt 7:3

**U.V**  $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ : 228 nm ( $\epsilon$  2061.82), 272 nm ( $\epsilon$  1475.42).

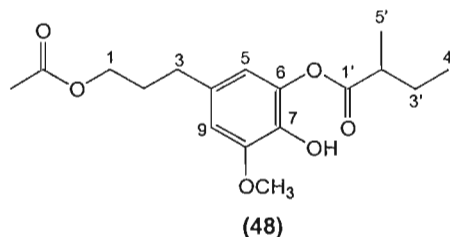
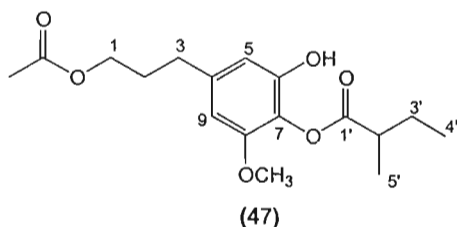
**IR** (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) (Espectro 4): 3411, 2969, 2939, 2878, 1738, 1604, 1515, 1461, 1433, 1366, 1242, 1174, 1107, 1041, 896, 825, 756.

**RMN<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) (Espectro 5) (47): 4.095 (2H, t,  $J$ = 6.6, H-1), 1.93 (2H, m, H-2), 2.60 (2H, t,  $J$ = 7.2, H-3), 6.35 (1H, d,  $J$ = 1.5, H-5), 6.45 (1H, d,  $J$ = 1.8, H-9), 2.69 (1H, m, H-2'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.036 (3H, t,  $J$ = 7.5, H-4'), 1.32 (3H, t,  $J$ = 7.2, H-5'), 3.78 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.058 (3H, s, CH<sub>3</sub>-OCO).

**RMN<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) (Espectro 5) (48): 4.087 (2H, t,  $J$ = 6.6, H-1), 1.93 (2H, m, H-2), 2.60 (2H, t,  $J$ = 7.2, H-3), 6.57 (1H, d,  $J$ = 1.8, H-5), 6.49 (1H, d,  $J$ = 1.8, H-9), 2.88 (1H, m, H-2'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.03 (3H, t,  $J$ = 7.5, H-4'), 1.32 (3H, t,  $J$ = 7.2, H-5'), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.05 (3H, s, CH<sub>3</sub>-OCO).

**RMN<sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Espectro 6): 63.78 (C-1), 30.22 (C-2), 32.33 (C-3), 137.63 (C-4), 104.55 (C-5), 148.12 (C-6), 125.91 (C-7), 151.71 (C-8), 109.13 (C-9), 174.42 (C-1'), 41.018 (C-2'), 26.84 (C-3'), 11.48 (C-4'), 16.74 (C-5'), 55.979 (-OCH<sub>3</sub>), 19.079 (-CH<sub>3</sub>), 171 (-CO).

**EMIE m/z**- (Espectro 7): 41(9), 43(29), 57(55), 71(17), 85(16), 91(5), 119(4), 123(5), 152(8), 153(16), 179(10), 180(64), 198(8), 240(100), 310(11), 324(11).



### Aislamiento de la lactona C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ -hidroxi,14-acetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (49).

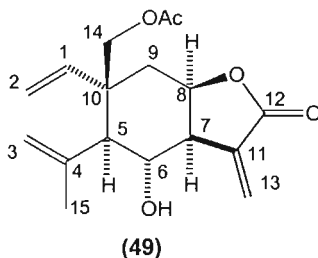
La fracción M (21.9 g) fue resuelta en sus componentes por medio de CCV, para lo cual el extracto se adsorbió en 25 g de sílica para CCF y se aplicó a una columna (48 cm de altura y 4.5 cm de diámetro) empacada con sílice. La columna se eluyó con mezclas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-acetona, obteniéndose 74 fracciones, las cuales fueron reunidas de acuerdo a su similitud en CCF.

La fracción 15-38 (1.8 g) presentó en CCF manchas homogéneas que presentan un patrón de elución muy similar, por lo cual para resolver en sus componentes se realizó una CCV. El extracto se adsorbió en 2 g de sílica para CCF y se colocó en una columna cromatográfica de vidrio (4 cm de diámetro y 40.5 cm de altura) empacada con 11 g de sílice. Del proceso cromatográfico se recolectaron 86 fracciones que se reunieron por su semejanza en CCF. De la fracción f(77-79) se obtuvieron 12 mg de (49) como un aceite incoloro.

Características físicas y espectroscópicas:

IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>)(Espectro 8): 3492, 3080, 2967, 2934, 1763, 1662, 1640, 1439, 1382, 1337, 1266, 1241, 1151, 1129, 1083, 1041, 1002, 950, 922, 894, 816, 785, 759, 726.

RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) (Espectro 9): 5.77 (1H, *dd*, *J* = 18.0, 11.0, H-1), 5.18 (1H, *d*, *J* = 11.0, H-2a), 5.12 (1H, *d*, *J* = 18.0, H-2b), 5.22 (1H, *s*, H-3a), 4.85 (1H, *s*, H-3b), 2.21 (1H, *d*, *J* = 12.0, H-5), 3.87 (1H, *dd*, *J* = 12.0, 9.0, H-6), 2.94 (1H, *dddd*, *J* = 9.0, 7.0, 2.0, 1.7, H-7), 4.75 (1H, *ddd*, *J* = 7.0, 7.0, 5.0, H-8 $\alpha$ ), 2.15 (1H, *dd*, *J* = 15.0, 7.0, H-9 $\alpha$ ), 1.93 (1H, *dd*, *J* = 15.0, 5.0, H-9 $\beta$ ), 6.31 (1H, *dd*, *J* = 2.0, 0.6, H-13a), 5.98 (1H, *dd*, *J* = 1.7, 0.9, H-13b), 4.14 (1H, *d*, *J* = 11.0, H-14a), 3.95 (1H, *d*, *J* = 11.0, H-14b), 1.84 (3H, *s*, H-15), 2.02 (Ac).



### Reacción de acetilación de (49).

De las 74 fracciones obtenidas del proceso cromatográfico de la fracción M (ver página 26) se reunieron las fracciones de la 39 a la 55. La fracción resultante presentó en CCF varias manchas en donde una de ellas representa el compuesto (49).

El procedimiento que se siguió para la obtención del derivado acetilado se describe a continuación: 312 mg de muestra (fracción 39-55) se colocaron en un matraz erlenmeyer de 25 mL, se le añadió 1.5 mL de piridina y 2 mL de anhídrido acético. Esta mezcla se dejó a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 26 h y se controló el avance de la reacción por medio de CCF. La reacción se concluyó añadiendo 6 g de hielo y se dejó la mezcla de reacción en agitación constante una hora más. Esta mezcla se extrajo con diclorometano 3 veces, los extractos orgánicos se reunieron y se lavaron primero con ácido clorhídrico al 10% para eliminar la piridina, después con solución saturada de bicarbonato de sodio para eliminar el exceso de ácido, y finalmente se lavó con una solución saturada de NaCl para secar la fase orgánica. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose 241 mg de un aceite amarillo.

El producto de acetilación se purificó por medio de CC, para lo cual el extracto acetilado se adsorbió en 300 mg de sílica para CCF y se aplicó a una columna de vidrio (82.5 cm de altura y 1.4 cm de diámetro) empacada con 8 g de sílica gel 240-300. Se eluyó con mezclas de hexano-AcOEt. Del proceso cromatográfico se obtuvieron 103 fracciones de las cuales, se reunieron las fracciones de la 70 a la 79. La fracción se aplicó en una placa preparativa y fue eluida dos veces con una mezcla de hexano-acetona (8:2), obteniéndose 25.4 mg de (50) como un aceite incoloro.

Características físicas y espectroscópicas:

Aceite incoloro

Rf. 0.58 hexano-AcOEt (1:1)

$[\alpha]_D^{25}$ : + 109.6 (CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, c 1.25 mg/ml)

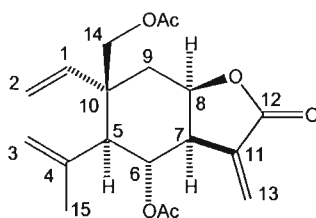
U.V  $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ : 243nm ( $\epsilon$  433.18) (CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, c 0.38 mg/ml)

IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) (Espectro 10): 3518, 3086, 2970, 2930, 1907, 1768, 1742, 1666, 1642, 1452, 1414, 1374, 1155, 1115, 1035, 954, 922.

RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) (Espectro 11): 5.76 (1H, *dd*, *J*= 18.0, 11.0, H-1), 5.19 (1H, *d*, *J*= 11.0, H-2a), 5.13 (1H, *d*, *J*= 18.0, H-2b), 5.04 (1H, *s*, H-3a), 4.77 (1H, *s*, H-3b), 2.39 (1H, *d*, *J*= 12.0, H-5), 5.41 (1H, *dd*, *J*= 12.0, 9.0, H-6), 3.07 (1H, *dddd*, *J*= 9.0, 6.0, 2.0, 2.0, H-7), 4.75 (1H, *ddd*, *J*= 7.0, 7.0, 5.0, H-8), 2.23 (1H, *dd*, *J*= 15.0, 6.0, H-9 $\alpha$ ), 2.00 (1H, *dd*, *J*= 15.0, 5.0, H-9 $\beta$ ), 6.25 (1H, *d*, *J*= 1.9, H-13a), 5.63 (1H, *d*, *J*= 1.6, H-13b), 4.20 (1H, *d*, *J*= 11.0, H-14a), 4.0 (1H, *d*, *J*= 11.0, H-14b), 1.76 (3H, *s*, H-15), 2.01 (-Ac), 2.05 (-Ac).

RMN<sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) (Espectro 12): 142.14 (C-1), 114.46 (C-2), 116.33 (C-3), 140.11 (C-4), 54.03 (C-5), 71.01 (C-6), 45.10 (C-7), 74.98 (C-8), 32.82 (C-9), 42.23 (C-10), 136.94 (C-11), 169.27 (C-12), 123.81 (C-13), 66.42 (C-14), 24.96 (C-15), 20.86 (Me), 20.79 (Me), 170.62 (CO), 169.72 (CO).

EMIE *m/z*- (Espectro 13): [M]<sup>+</sup> 348(0.9), 4(1), 15(2), 18(3), 41(11), 43(100), 77(8), 79(12), 91(23), 105(17), 117(11), 131(13), 143(15), 157(10), 171(13), 183(12), 200(13), 216(8), 228(36), 246(13), 262(1), 276(1), 289(3), 306(14), 322(0.9).



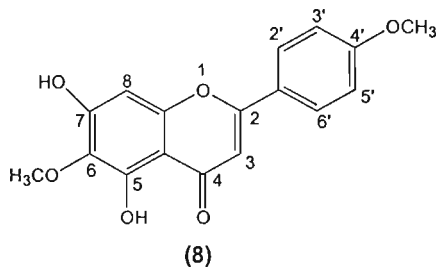
(50)

## **VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

De las fracciones elegidas del extracto acetónico de las partes aéreas de *Schkuhria pinnata* (Lam.) Kuntze var. *wislizenii* (A. Gray) B. L. Turner se aislaron 6 compuestos: pectolinarigenina (**8**), 4-hidroxibenzaldehído (**46**), una mezcla de fenilpropanoides (**47**), (**48**) y las elemanólidas (**49**) y (**50**). La discusión de la determinación estructural de los constituyentes aislados se llevará cabo en el orden antes mencionado.

### Pectolinarigenina (**8**)

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H de este compuesto (espectro 1) se observa a campo bajo una señal simple en  $\delta$  13.01 que corresponde al hidroxilo de la posición 5 y que interacciona por medio de un enlace de hidrógeno con el carbonilo de la posición 4. En la región de los aromáticos, se manifiesta un sistema AA'XX' en  $\delta$  8.03 y en  $\delta$  7.11 ( $J = 8.7$ , 9.0 Hz), lo cual indica la presencia de un anillo aromático disustituido en *para*. La señal doble en  $\delta$  8.03 ( $d$ ,  $J = 8.7$  Hz, 2H) y en  $\delta$  7.11 ( $d$ ,  $J = 9.0$  Hz, 2H) corresponden a los hidrógenos H-2', H-6' y H-3', H-5' respectivamente. El singulete en  $\delta$  6.87 se asigna para H-3 que resuena a campo más bajo que el hidrógeno aromático H-8 que se presenta como una señal simple en  $\delta$  6.61, debido a los grupos electrodonadores de las posiciones 7 y 5, ya que estos ejercen un efecto protector sobre este hidrógeno. La señal simple en  $\delta$  3.86 y en  $\delta$  3.75 son asignables a los dos grupos metoxilos en posición C-4' y C-6' respectivamente. La comparación de los datos espectroscópicos de esta sustancia con los datos informados en la literatura [28-30] y comparando con una muestra auténtica se concluyó que se trataba de la pectolinarigenina (**8**) sustancia aislada anteriormente de *S. pinnata* y *S. schkuhrioides*.



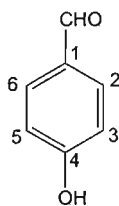


#### 4-hidroxibenzaldehído (46).

De las fracciones I y J se aisló un sólido pastoso soluble en acetona, diclorometano y cloroformo con pf. 101-110 °C.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de este compuesto (espectro 2) se observa un sistema AA'XX' en  $\delta$  7.81 y en  $\delta$  6.95, el cual indica la presencia de un anillo aromático disustituido en *para*. La señal doble en  $\delta$  7.81 ( $J = 8.70$  Hz) corresponden a los hidrógenos H-2 y H-6, en tanto que para H-3 y H-5 se asigna la señal doble en  $\delta$  6.95 ( $J = 8.40$  Hz). El singulete en  $\delta$  9.87 corresponde al hidrógeno del aldehído.

El peso molecular de este compuesto es de 122, de acuerdo al ion molecular observado en el espectro de masas (espectro 3). La comparación con los datos físicos y espectroscópicos de la literatura [29-30], permitió establecer que el compuesto aislado es el 4-hidroxibenzaldehído (46).



(46)

#### 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47).

#### 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).

De las fracciones I y J obtenidas con hexano-acetato de etilo se aisló por cromatografías sucesivas un aceite amarillo el cual reveló como una sola mancha por CCF. En el IR (espectro 4) se observa una banda de hidroxilo en  $3411\text{ cm}^{-1}$  y una banda de carbonilo en  $1738\text{ cm}^{-1}$ . El peso molecular de estos compuestos es de 324, de acuerdo al ion molecular observado en el espectro 7.

El análisis de RMN  $^1\text{H}$  (espectro 5) evidenció la presencia de los compuestos (47) y (48) en diferente proporción (aproximadamente 2:1), exhibiendo en común varias señales con ligeras diferencias en los desplazamientos químicos.

Entre las señales similares se encuentran las señales dobles en  $\delta$  6.45 ( $J= 1.8$  Hz) y en  $\delta$  6.35 ( $J= 1.5$  Hz) para el compuesto de mayor proporción (**47**) y en  $\delta$  6.57 ( $J= 1.8$  Hz) y  $\delta$  6.49 ( $J= 1.8$  Hz) para el compuesto de menor proporción (**48**), indicando la presencia de hidrógenos aromáticos en posición *meta* (figura 3).

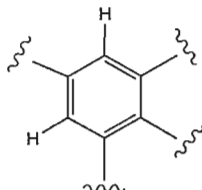


Figura 3 hidrógenos aromáticos meta

El triplete en  $\delta$  4.09 para el compuesto (**47**) y en  $\delta$  4.08 para el compuesto (**48**) son asignables para metilenos unidos probablemente a un éster. Se observan dos singuletes de metoxilo uno en  $\delta$  3.78 para (**47**) y otro en  $\delta$  3.87 para (**48**). Un triplete en  $\delta$  2.60 ( $J= 7.2$  Hz) para (**47**) y (**48**) es asignable a un metileno bencílico.

Los datos espectroscópicos anteriores permitieron suponer que se trataba de una mezcla de compuestos bencílicos sustituidos con una cadena alifática y sustituyentes oxigenados como metoxilo e hidroxilo.

Las señales que se presentan como triplete en  $\delta$  4.09 ( $J= 6.6$  Hz) para (**47**) y en  $\delta$  4.08 ( $J= 6.6$  Hz) para (**48**) (mencionadas anteriormente), corresponden a metilenos unidos a éster y son asignables para H-1. El multiplete en  $\delta$  1.93 se asignó al metileno vecino H-2. El triplete en  $\delta$  2.60 ( $J= 7.2$  Hz) para (**47**) y (**48**) corresponden al metileno H-3. El singulete en  $\delta$  2.058 para (**47**) y en  $\delta$  2.055 para (**48**) son asignables a los hidrógenos del metilo del grupo acetato que se encuentra unido al C-1. La descripción anterior establece el fragmento de la figura 4. El acoplamiento de los metilenos H-1, H-2 y H-3 se puede observar en el experimento  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (espectro 5a).

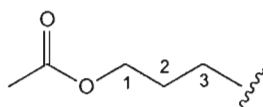


Figura 4 metilenos

El anillo bencénico tiene tres sustituyentes oxigenados; uno de ellos es un metoxilo que se observó en RMN  $^1\text{H}$  como una señal simple en  $\delta$  3.78 para el compuesto (47) y en  $\delta$  3.87 para el compuesto (48). El otro compuesto oxigenado es un éster, lo que se deduce por la presencia de una banda en  $1738\text{ cm}^{-1}$  en el IR (espectro 4) y por una señal múltiple en  $\delta$  2.69 para el compuesto (47) y en  $\delta$  2.88 para el compuesto (48), que corresponde a un metino  $\alpha$  al carbonilo del éster. El último sustituyente oxigenado sobre el benceno se trata de un hidroxilo, el cual se deduce por la banda observada en  $3411\text{ cm}^{-1}$  en el IR (espectro 4).

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (espectro 5) también se observa un triplete en  $\delta$  1.036 ( $J=7.5\text{ Hz}$ ) para la substancia (47) y en  $\delta$  1.039 ( $J=7.50\text{ Hz}$ ) para la substancia (48) asignados al metilo H-4' que se acopla con el metileno H-3', el cual aparece como un multiplete en  $\delta$  1.63. Se observa otro metilo que se presenta como un triplete a campo más bajo en  $\delta$  1.32 ( $J=7.2\text{ Hz}$ ) para (47) y en  $\delta$  1.31 ( $J=7.2\text{ Hz}$ ) para (48) que corresponde a H-5' que se encuentra a su vez acoplado con el metino H-2'  $\alpha$  al carbonilo del éster, que resuena como un multiplete en  $\delta$  2.69. Esta descripción establece al fragmento  $\alpha$ -metil-butirato como sustituyente. Ver figura 5.

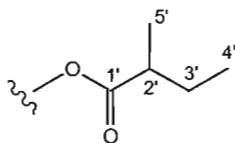
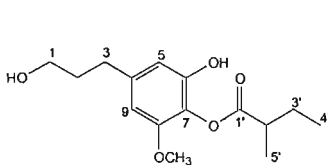


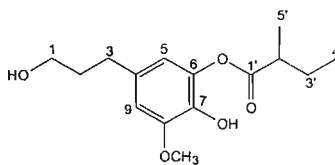
Figura 5  $\alpha$ -metil butirato

Los datos espectroscópicos de los fenilpropanoides obtenidos se compararon principalmente con los fenilpropanoides aislados de *Schkuhria schkuhrioides* [11, 24], ya que estructuralmente son muy similares.

A continuación en la tabla 13 se muestran los desplazamientos químicos de los fenilpropanoides (42) y (43) aislados de *Schkuhria schkuhrioides*, así como de sus derivados acetilados y de los compuestos (47) y (48).



(42)



(43)

Tabla 13. Desplazamientos químicos de fenilpropanoides

|                            | Compuestos              |                         |                        |                        |                        |                        |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                            | (47) <sup>a</sup>       | (48) <sup>b</sup>       | (42) <sup>a</sup>      | (43) <sup>b</sup>      | (42) <sup>ac</sup>     | (43) <sup>bc</sup>     |
| H-1                        | 4.095 <i>t</i><br>(6.6) | 4.087 <i>t</i><br>(6.6) | 3.68 <i>t</i><br>(6.4) | 3.67 <i>t</i><br>(6.4) | 4.11 <i>t</i><br>(6.4) | 4.11 <i>t</i><br>(6.4) |
| H-2                        | 1.93 <i>m</i>           | 1.93 <i>m</i>           | 1.87 <i>m</i>          | 1.87 <i>m</i>          | 1.96 <i>m</i>          | 1.96 <i>m</i>          |
| H-3                        | 2.60 <i>t</i><br>(7.2)  | 2.60 <i>t</i><br>(7.2)  | 2.63 <i>t</i><br>(7.6) | 2.63 <i>t</i><br>(7.6) | 2.66 <i>t</i><br>(6.7) | 2.66 <i>t</i><br>(6.7) |
| H-5                        | 6.35 <i>d</i><br>(1.5)  | 6.57 <i>d</i><br>(1.8)  | 6.36 <i>d</i><br>(1.5) | 6.60 <i>d</i><br>(1.5) | 6.61 <i>d</i><br>(1.8) | 6.66 <i>d</i><br>(1.8) |
| H-9                        | 6.45 <i>d</i><br>(1.8)  | 6.49 <i>d</i><br>(1.8)  | 6.45 <i>d</i><br>(1.5) | 6.50 <i>d</i><br>(1.8) | 6.66 <i>d</i><br>(1.8) | 6.59 <i>d</i>          |
| H-2'                       | 2.69 <i>m</i>           | 2.88 <i>m</i>           | 2.70 <i>m</i>          | 2.69 <i>m</i>          | 2.66 <i>m</i>          | 2.66 <i>m</i>          |
| H-3'                       | 1.63 <i>m</i>           | 1.63 <i>m</i>           | 1.63 <i>m</i>          | 1.63 <i>m</i>          | 1.59 <i>m</i>          | 1.60 <i>m</i>          |
| H-4'                       | 1.036 <i>t</i><br>(7.5) | 1.039 <i>t</i><br>(7.5) | 1.04 <i>t</i><br>(7.5) | 1.06 <i>t</i><br>(6.6) | 1.04 <i>t</i><br>(6.4) | 1.05 <i>t</i><br>(6.6) |
| H-5'                       | 1.32 <i>t</i><br>(7.2)  | 1.32 <i>t</i><br>(7.2)  | 1.32 <i>d</i><br>(7.2) | 1.31 <i>d</i><br>(7.2) | 1.30 <i>d</i><br>(6.9) | 1.28 <i>d</i><br>(6.9) |
| OCH <sub>3</sub>           | 3.78 <i>s</i>           | 3.87 <i>s</i>           | 3.78 <i>s</i>          | 3.88 <i>s</i>          | 3.80 <i>s</i>          | 3.82 <i>s</i>          |
| -Ac                        | 2.058 <i>s</i>          | 2.055 <i>s</i>          | —                      | —                      | 2.05 <i>s</i>          | 2.05 <i>s</i>          |
| -Ac<br>anillo<br>aromático |                         |                         |                        |                        | 2.24 <i>s</i>          | 2.25 <i>s</i>          |

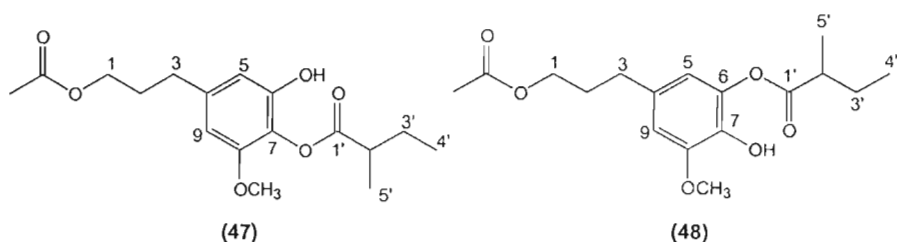
<sup>a</sup> compuesto mayoritario

<sup>b</sup> compuesto minoritario

<sup>c</sup> derivado acetilado

En la tabla se observa que la mayor diferencia en los desplazamientos químicos radica en los hidrógenos del C-1, ya que la señal para H-1 de los compuestos (47) y (48) resuenan a campo más bajo que la señal para (42) y (43), confirmando la presencia del acetato en la posición C-1 de los fenilpropanoides (47) y (48).

El análisis de resultados y la comparación con los datos espectroscópicos de la literatura [11, 24, 34-35] permitió establecer que los compuestos aislados son el 6-hidroxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y el 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48) que representan nuevas sustancias en la naturaleza.



#### Lactona C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ -hidroxi,14-acetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (49).

De la fracción M del extracto acetónico se aisló un aceite incoloro, el cual reveló como una sola mancha en CCF. Esta sustancia mostró en el IR (espectro 8) las absorciones características de hidroxilo (3492  $\text{cm}^{-1}$ ) y de carbonilo  $\gamma$ -lactona (1763  $\text{cm}^{-1}$ ).

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (espectro 9) presenta a campo bajo las señales características de una  $\alpha$ -metilén- $\gamma$ -lactona, las señales dobles de dobles se presentan por duplicado en  $\delta$  5.63,  $\delta$  5.97 y en  $\delta$  6.31 y  $\delta$  6.25, lo que hace suponer que se trata de una mezcla de dos lactonas. Para separar ambos compuestos se procedió a obtener el derivado acetilado. El análisis espectroscópico del producto acetilado (que será analizado posteriormente), ayudó a identificar las señales correspondientes a los hidrógenos del compuesto (49).

En el espectro 9 se observa una señal doble centrada en  $\delta$  6.31 (*dd*,  $J= 2.0, 0.6$  Hz) y otra en  $\delta$  5.98 (*dd*,  $J= 1.7, 0.9$  Hz) asignadas a los hidrógenos del metileno exocíclico característicos de una  $\gamma$ -lactona  $\alpha,\beta$ -insaturada correspondientes a H-13a y H-13b

respectivamente. Las señales dobles en  $\delta$  5.77 (*dd*,  $J= 18.0, 11.0$  Hz) que corresponden al hidrógeno vinílico H-1, sugieren el esqueleto de una elemanólida.

El doblete en  $\delta$  5.18 ( $J= 11.0$  Hz) corresponde al hidrógeno H-2a y en  $\delta$  5.12 ( $J= 18.0$  Hz) al hidrógeno H-2b que se acoplan con H-1 en disposición *cis* y en disposición *trans* respectivamente.

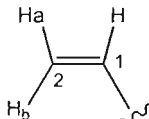


Figura 6 acoplamiento de hidrógenos vinílicos

La señal simple en  $\delta$  5.22 corresponde al hidrógeno vinílico H-3a y en  $\delta$  4.85 al hidrógeno vinílico H-3b. El doblete en  $\delta$  2.21 ( $J= 12.0$  Hz) corresponde a H-5 $\alpha$  acoplado en disposición *trans*-diaxial con H-6 $\beta$  que se presenta como una señal doble de doble en  $\delta$  3.87 ( $J= 12.0, 9.0$  Hz). En  $\delta$  2.94 ( $J= 9.0, 7.0, 2.0, 1.7$  Hz) se presenta una señal *dddd* asignable al hidrógeno H-7 $\alpha$ , que se encuentra acoplado en disposición *trans*-diaxial con H-6 $\beta$  ( $J= 9.0$  Hz) (ver figura 7), H-13a ( $J= 2.0$  Hz), H-13b ( $J= 1.7$  Hz) y con H-8 $\alpha$  que se presenta como una señal *ddd* en  $\delta$  4.75 ( $J= 7.0, 7.0, 5.0$  Hz), acoplado con H-9 $\beta$ .

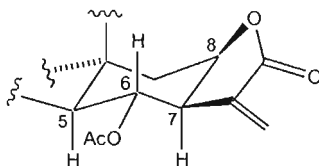


Figura 7 disposición *trans*-diaxial

Dos señales dobles de dobles en  $\delta$  2.15 ( $J= 15.0, 7.0$  Hz) y en  $\delta$  1.93 ( $J= 15.0, 5.0$  Hz) son asignables a los hidrógenos H-9 $\alpha$  y H-9 $\beta$  respectivamente. El doblete en  $\delta$  4.14 ( $J= 11.0$  Hz) se asigna para H-14a y en  $\delta$  3.95 ( $J= 11.0$  Hz) para H-14b. En  $\delta$  1.84 se presenta un singulete que corresponde al grupo metilo situado en la posición C-4. El singulete en  $\delta$  2.02 se asigna al grupo acetato ubicado en la posición C-14.

Las asignaciones realizadas se compararon con sustancias similares tales como eschkhuridina B (**36**) [22], y principalmente con la elemanólida aislada de *S. anthemoidea* (**30**) [20]. En la tabla 14 se muestran los desplazamientos químicos del compuesto (**30**) y del compuesto (**49**).

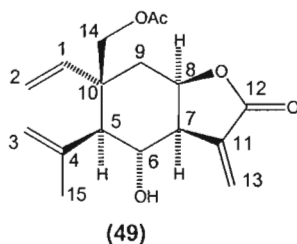
**Tabla 14.** Desplazamientos de RMN  $^1\text{H}$  del producto natural (**49**) y (**30**).

| Posición   | Compuesto ( <b>49</b> )<br>$\delta_{\text{H}}$ (ppm) <sup>a</sup> | Compuesto ( <b>30</b> )<br>$\delta_{\text{H}}$ (ppm) <sup>b</sup> |
|------------|---|---|
| 1          | 5.77 <i>dd</i> (18.0, 11.0)                                       | 5.78 <i>dd</i> (14.7, 10.5)                                       |
| 2a         | 5.18 <i>d</i> (11.0)  | 5.19 <i>d</i> (10.5)  |
| 2b         | 5.12 <i>d</i> (18.0)  | 5.12 <i>d</i> (14.7)  |
| 3a         | 5.22 <i>s</i> ancho   | 5.20 <i>s</i> ancho   |
| 3b         | 4.85 <i>s</i> ancho   | 4.85 <i>s</i> ancho   |
| 5 $\alpha$ | 2.21 <i>d</i> (12.0)  | 2.21 <i>d</i> (11.6)  |
| 6 $\beta$  | 3.87 <i>dd</i> (12.0, 9.0)  | 3.90 <i>dd</i> (11.6, 9.45)                                       |
| 7 $\alpha$ | 2.94 <i>dddd</i> (9.0, 7.0, 2.0, 1.7)                             | 2.95 <i>m</i> (9.45, 6.3, 2.1, 1.5)                               |
| 8 $\alpha$ | 4.75 <i>ddd</i> (7.0, 7.0, 5.0)                                   | 4.76 <i>ddd</i> (6.3, 6.3, 5.2)                                   |
| 9 $\alpha$ | 2.15 <i>dd</i> (15.0, 7.0)  | 2.15 <i>dd</i> (14.7, 6.3)  |
| 9 $\beta$  | 1.93 <i>dd</i> (15.0, 5.0)  | 1.93 <i>dd</i> (14.7, 5.2)  |
| 13a        | 6.31 <i>dd</i> (2.0, 0.6)   | 6.32 <i>dd</i> (2.1)  |
| 13b        | 5.98 <i>dd</i> (1.7, 0.9)   | 5.98 <i>dd</i> (1.5)  |
| 14a        | 4.14 <i>d</i> (11.0)  | 4.15 <i>d</i> (10.0)  |
| 14b        | 3.95 <i>d</i> (11.0)  | 3.95 <i>d</i> (10.0)  |
| 15 $\beta$ | 1.84 <i>s</i>   | 1.85 <i>s</i>   |
| OAc-14     | 2.02 <i>s</i>   | 2.03 <i>s</i>   |

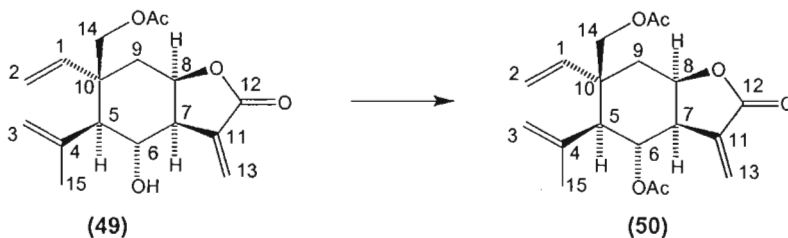
<sup>a</sup> 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>    <sup>b</sup> 270 MHz, CDCl<sub>3</sub>

La comparación de los datos espectroscópicos del compuesto (**49**) con los datos de la sustancia (**30**) aislada por Stewart y Mabry [20] sugieren que se trata del mismo producto natural. Mediante el experimento NOESY (figura 8) del producto acetilado (**50**) se confirmó la estructura elucidada para la elemanólida (**49**). Se comprueba que el cierre del anillo lactónico se da entre los carbonos 7 y 8 y no entre los carbonos 6 y 7 como en el caso del compuesto (**30**).

El análisis de los datos espectroscópicos y la comparación con los desplazamientos químicos de las sustancias (30) y (36) permitieron establecer que la estructura correcta es la del producto natural (49).



Producto derivado de C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ -hidroxi,14-acetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (49).



La acetilación de la fracción 39-55 (ver página 27) permitió la purificación de la sustancia (50) cuya elucidación estructural se describe a continuación.

La determinación estructural del compuesto (50) se realizó principalmente mediante el análisis de los resultados espectroscópicos de 2D NMR como g-COSY, NOESY, FLOCK y HETCOR. El análisis permitió llevar a cabo las asignaciones de las señales de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  (Tabla 15).



**Tabla 15.** Desplazamientos químicos de RMN<sup>1</sup>H y RMN<sup>13</sup>C del producto acetilado (**50**)

| Posición   | $\delta_H(\text{ppm})^a$        | $\delta_C(\text{ppm})^a$ | <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H g-COSY     | <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H NOESY |
|------------|---------------------------------|--------------------------|---|--------------------------------------|
| 1          | 5.76 <i>dd</i> (18.0, 11.0)     | 142.14                   | H-2 $\alpha$ , H-2 $\beta$                | —                                    |
| 2a         | 5.19 <i>d</i> (11.0)            | 114.46                   | H-1                                       | —                                    |
| 2b         | 5.13 <i>d</i> (18.0)            | —                        | H-1                                       | —                                    |
| 3a         | 5.04 <i>s</i>                   | 116.33                   | H-15, H-3b                                | H-3b, H-15                           |
| 3b         | 4.77 <i>s</i>                   | —                        | H-3a, H-15                                | H-3a, H-5 $\alpha$                   |
| 4          | —                               | 140.11                   | —   | —                                    |
| 5 $\alpha$ | 2.39 <i>d</i> (12.0)            | 54.03                    | H-6 $\beta$                               | H-7 $\alpha$ , H-3b                  |
| 6 $\beta$  | 5.41 <i>dd</i> (12.0, 9.0)      | 71.01                    | H-5 $\alpha$ , H-7 $\alpha$               | H-14b, H-3b                          |
| 7 $\alpha$ | 3.07 <i>ddd</i> (9.0, 6.0, 2.0) | 45.10                    | H-8 $\alpha$ , H-6 $\beta$ , H-13a, H-13b | H-5 $\alpha$ , H-8 $\alpha$          |
| 8 $\alpha$ | 4.73 <i>ddd</i> (7.0, 7.0, 5.0) | 74.98                    | H-7 $\alpha$ , H-9a, H-9b                 | H-7 $\alpha$ , H-9b                  |
| 9 $\alpha$ | 2.23 <i>dd</i> (15.0, 6.0)      | 32.82                    | H-9b, H-8 $\alpha$                        | H-9b                                 |
| 9 $\beta$  | 2.00 <i>dd</i> (15.0, 5.0)      | —                        | H-9a, H-8 $\alpha$                        | H-9a, H-5 $\alpha$ , H-8 $\alpha$    |
| 10         | —                               | 42.23                    | —   | —                                    |
| 11         | —                               | 136.24                   | —   | —                                    |
| 12         | —                               | 169.27                   | —   | —                                    |
| 13a        | 6.25 <i>d</i> (1.9)             | 123.81                   | H-7 $\alpha$ , H-13b                      | H-13b                                |
| 13b        | 5.63 <i>d</i> (1.60)            | —                        | H-7 $\alpha$ , H-13a                      | H-13a                                |
| 14a        | 4.20 <i>d</i> (11.00)           | 66.42                    | 66.42                                     | H-14b                                |
| 14b        | 4.00 <i>d</i> (11.00)           | —                        | H-14a                                     | H-14a, H-6 $\beta$                   |
| 15 $\beta$ | 1.76 <i>s</i>                   | 24.96                    | H-3a, H-3b                                | H-3a                                 |
| OAc-14     | 2.01 <i>s</i>                   | —                        | —   | —                                    |
| Oac-6      | 2.05                            | —                        | —   | —                                    |
| - CO       | —                               | 170.62                   | —   | —                                    |
| - CO       | —                               | 169.72                   | —   | —                                    |
| Me         | —                               | 20.86                    | —   | —                                    |
| Me         | —                               | 20.79                    | —   | —                                    |

<sup>a</sup> 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>

En el IR (Espectro 10) se observa una banda de  $\gamma$ -lactona- $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada en  $1768\text{ cm}^{-1}$ , una banda de acetato en  $1742\text{ cm}^{-1}$ . La fórmula molecular fue establecida como  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$  mediante el espectro de masas ( $M^+ : m/z$  348).

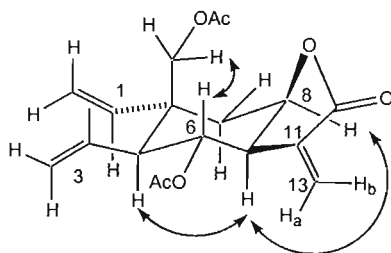
El análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 11) del compuesto (**50**) permitieron hacer las siguientes asignaciones: La señal doble en  $\delta$  6.25 ( $J= 1.9\text{ Hz}$ ) y en  $\delta$  5.63 ( $J= 1.6\text{ Hz}$ ) corresponden a los hidrógenos del metileno exocíclico H-13a y H-13b de la lactona. El doble de doble centrado en  $\delta$  5.76 ( $J= 18.0, 11.0\text{ Hz}$ ) corresponden al hidrógeno vinílico H-1 acoplado en posición *cis* con el hidrógeno vinílico H-2a y en posición *trans* con el hidrógeno H-2b, tales hidrógenos se presentan como señales dobles en  $\delta$  5.19 ( $J= 11.0\text{ Hz}$ ) y en  $\delta$  5.10 ( $J= 18.0\text{ Hz}$ ) respectivamente, ver figura 6.

El doble de doble en  $\delta$  5.41 ( $J= 2.0, 9.0\text{ Hz}$ ) se asignó al hidrógeno H-6 acoplado con los hidrógenos alílicos H-5 que se presenta como una señal doble en  $\delta$  2.39 ( $J_{5,6} = 12.0\text{ Hz}$ ) y con el H-7 en  $\delta$  3.07 ( $J_{6,7} = 9.0\text{ Hz}$ ) en disposición *trans-diaxial*, ver figura 7.

El singlete en  $\delta$  5.04 se asignó al hidrógeno vinílico H-3a y la señal simple en  $\delta$  4.77 corresponde al hidrógeno vinílico H-3b. La señal en  $\delta$  4.75 (*ddd*,  $J= 7.0, 7.0, 5.0\text{ Hz}$ ) se asignó al hidrógeno H-8 acoplado con el hidrógeno H-7 ( $J_{7,8} = 7.0\text{ Hz}$ ). El cierre del anillo lactónico se presenta entre el C-7 y el C-8 en disposición *cis*, ya que la constante de acoplamiento entre los hidrógenos H-7 y H-8 es menor que la constante de los hidrógenos H-7 y H-6. Mediante el experimento NOESY, se puede observar la correlación entre los hidrógenos H-7 y H-8 (Figura 8).

La señal doble en  $\delta$  4.20 ( $J= 11.0\text{ Hz}$ ) se asignó al H-14a y en  $\delta$  4.00 ( $J= 11.0\text{ Hz}$ ) al H-14b. En  $\delta$  3.07 se presenta una señal *dddd* ( $J= 9.0, 6.0, 2.0, 2.0\text{ Hz}$ ) que corresponde al H-7 acoplado con H-6 en disposición *trans-axial* ( $J_{6,7} = 9.0\text{ Hz}$ ) (ver figura 7), con H-8 en disposición *cis* ( $J_{7,8} 7.0\text{ Hz}$ ) y con los hidrógenos H-13a y H-13b. La señal doble en  $\delta$  2.39 ( $J= 12.0\text{ Hz}$ ) se asigna hidrógeno H-5 acoplado con H-6 en disposición *trans-axial*. La señal doble de doble en  $\delta$  2.23 ( $J= 15.0, 6.0\text{ Hz}$ ) y en  $\delta$  2.00 ( $J= 15.0, 5.0\text{ Hz}$ ) son asignables para H-9a y H-9b respectivamente. El singlete en  $\delta$  2.01 corresponde al acetato del C-14 y en  $\delta$  2.05 al acetato del C-6. La señal simple en  $\delta$  1.76 se asignó al grupo metilo situado en la posición CH<sub>3</sub>-15.

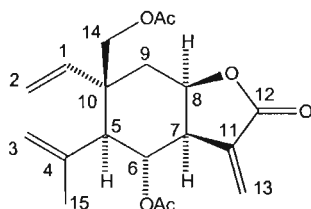
El experimento NOESY permitió conocer las interacciones de los hidrógenos a través del espacio, para determinar la estereoquímica del producto acetilado (**50**) como también la del producto natural (**49**). En el experimento se pueden observar las interacciones entre H-5 y H-7, entre H-7 y H-8 y entre H-14b y H-6 (Figura 4).



(50)

Figura 8. Interacciones NOESY

La comparación con los datos espectroscópicos de sustancias similares como eschkuhridina B [22] y una elemanólida obtenida por una transformación química [35] permitió determinar que el compuesto aislado es (**50**).



(50)

## VII. CONCLUSIONES

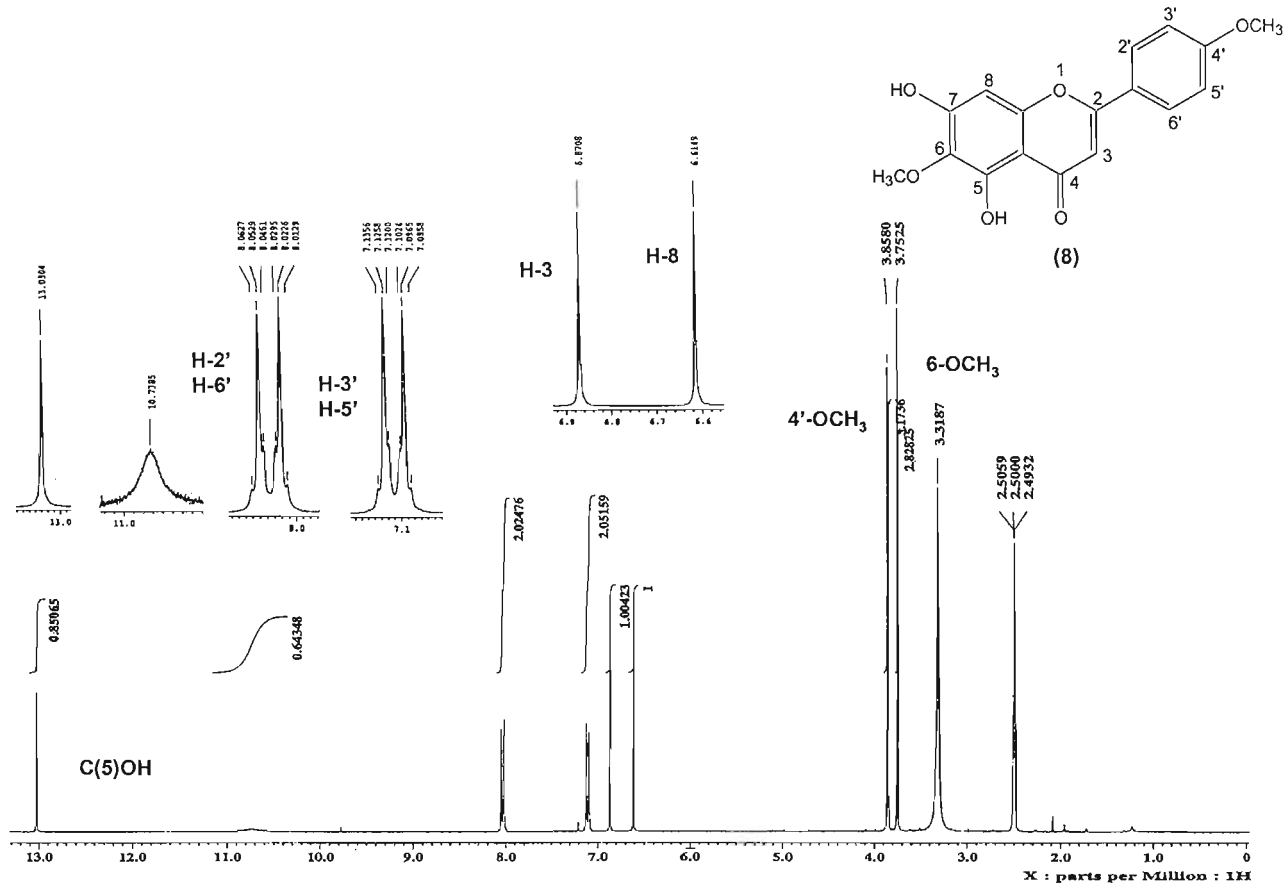
En este proyecto de investigación se logró el aislamiento y caracterización estructural de la flavona pectolinariigenina **8**, del 4- hidroxibenzaldehído **46**, de los fenilpropanoides **47** y **48**, de la lactona **49** así como su derivado acetilado **50**, mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas que permitió generar conocimiento referente a los productos naturales de la especie vegetal *Schkuhria pinnata*. Es importante mencionar, que los fenilpropanoides aislados no han sido reportados con anterioridad como productos naturales en la literatura.

La determinación estructural de la elemanólida permitió corregir la estructura (**30**) aislada y caracterizada previamente por Stewart y Mabry de *Schkuhria anthemoidea* var. *wislizenii*.

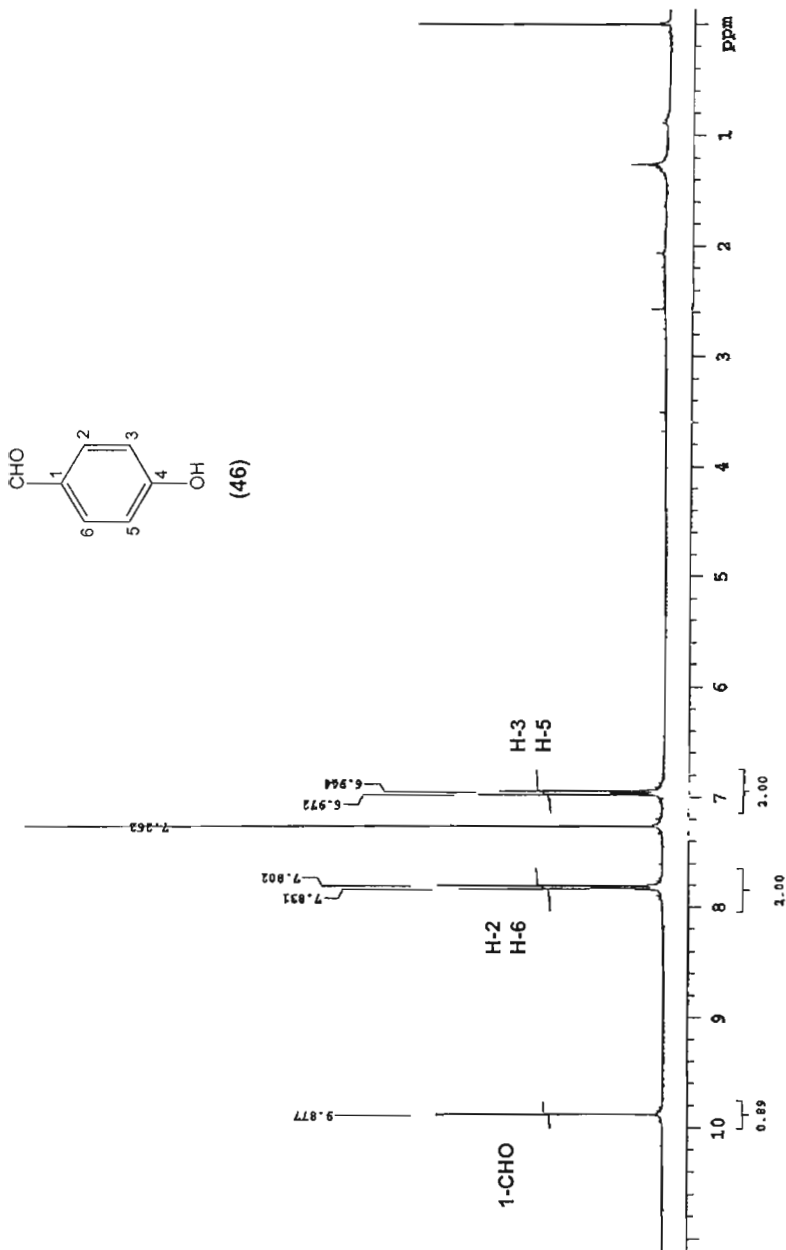
Actualmente se reconocen dos variedades para la especie *Schkuhria pinnata*: la variedad *wislizenii* y la variedad *pinnata*.

La comparación del contenido metabólico de esta especie con el informado en la literatura para las especies reagrupadas, proporciona evidencia de la diversidad estructural de los productos naturales que biosintetiza, reflejando así su polimorfismo, ya que se caracterizaron fenilpropanoides, flavonoides y elemanólidas.

## VIII. ESPECTROS

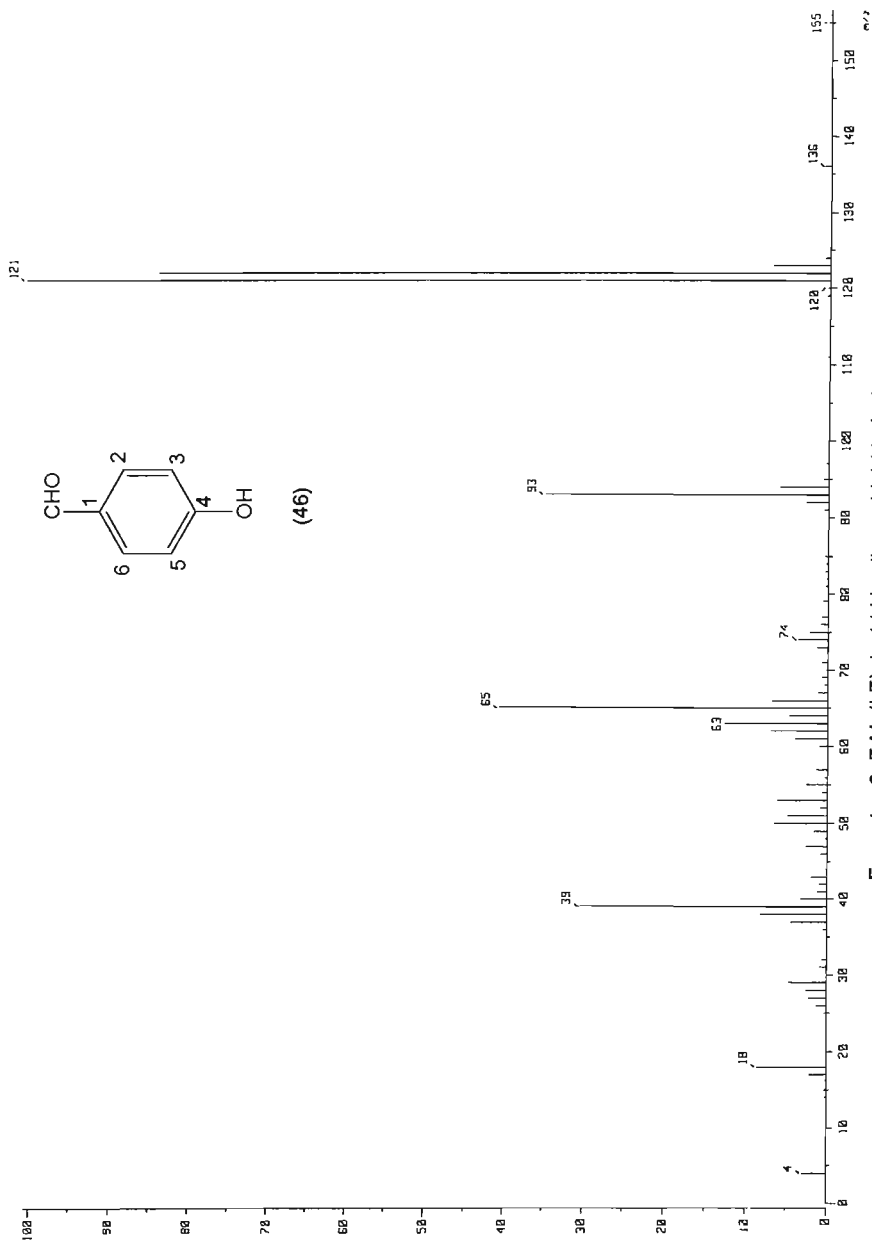


Espectro 1. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de pectolarigenina (8)

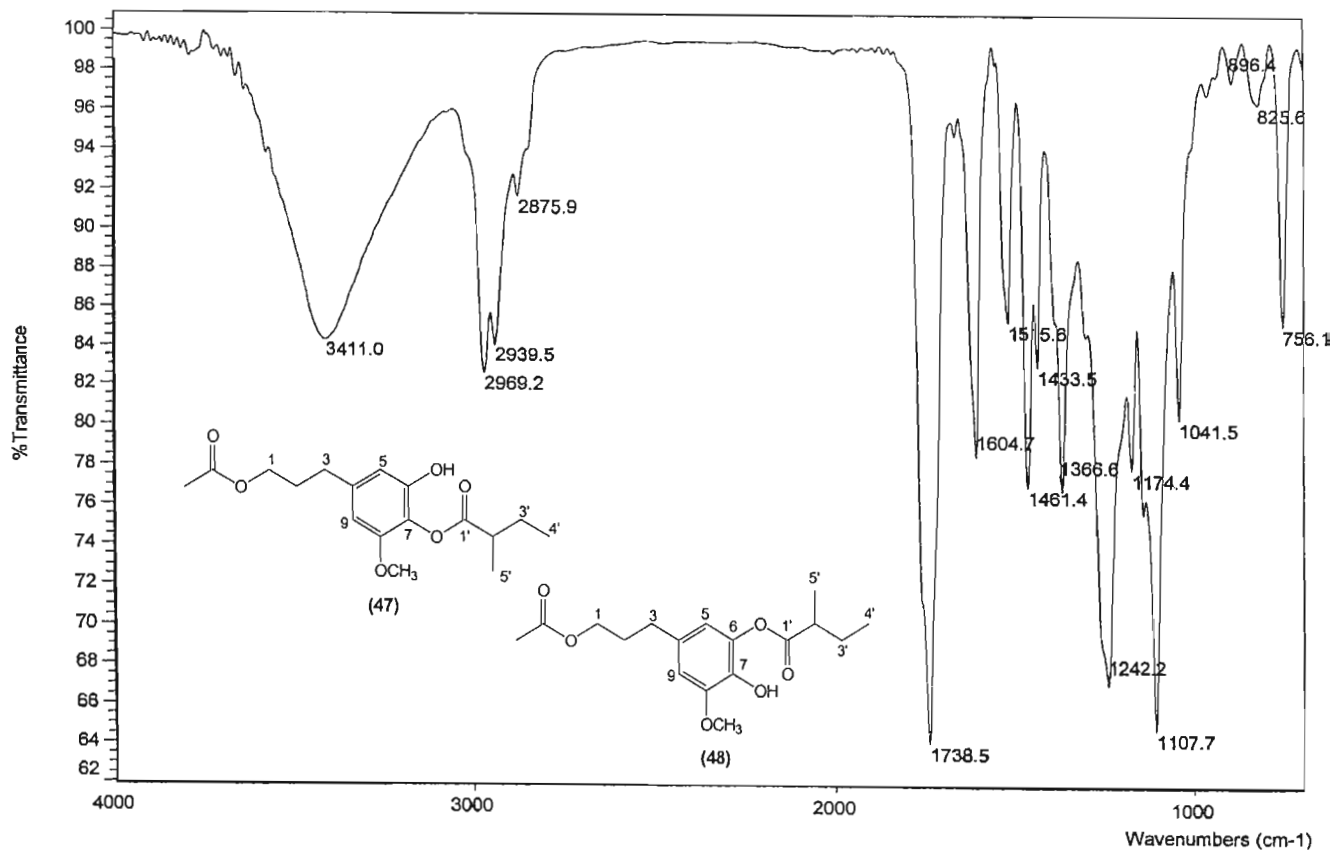


Espectro 2. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 4-hidroxibenzaldehido (46)

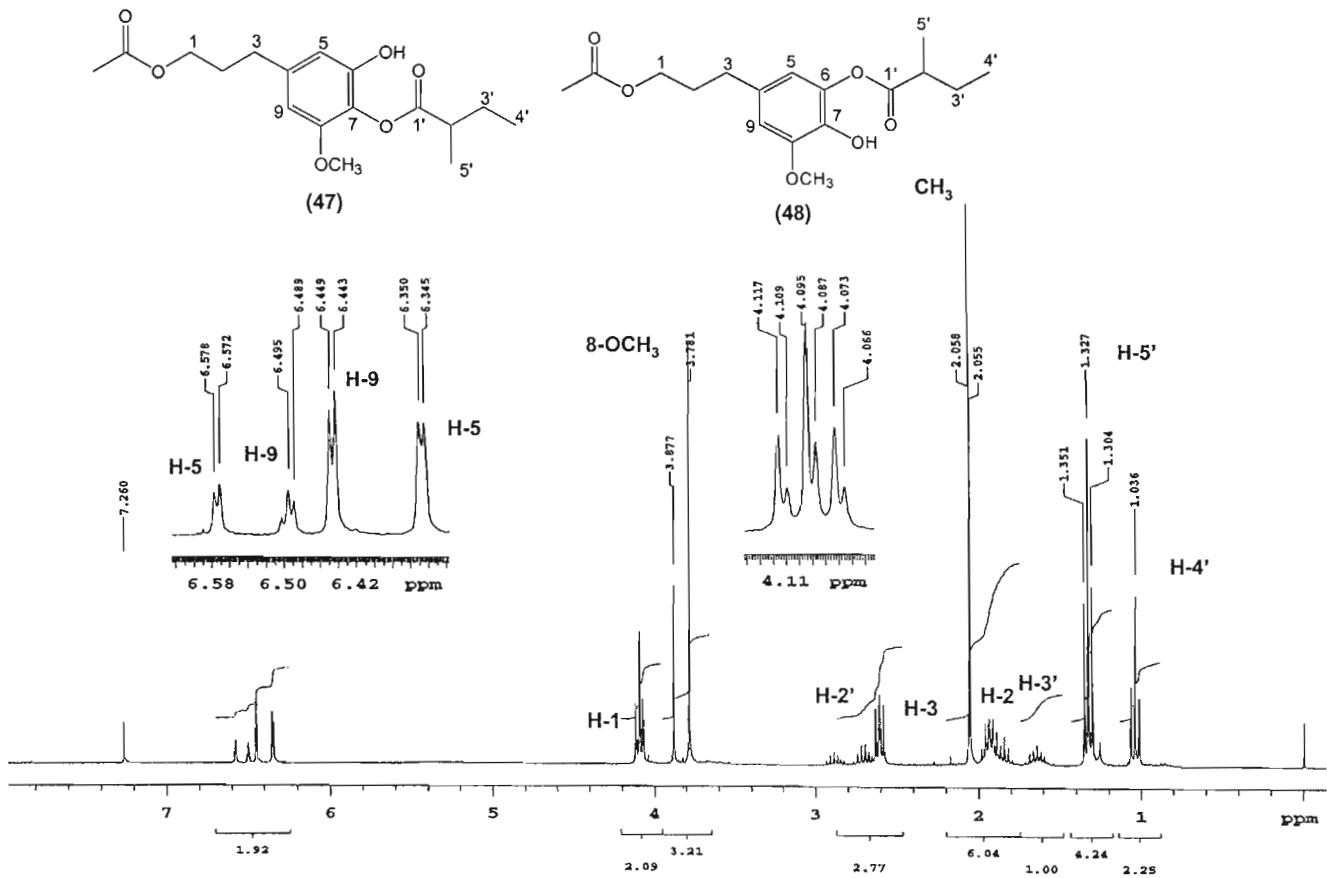




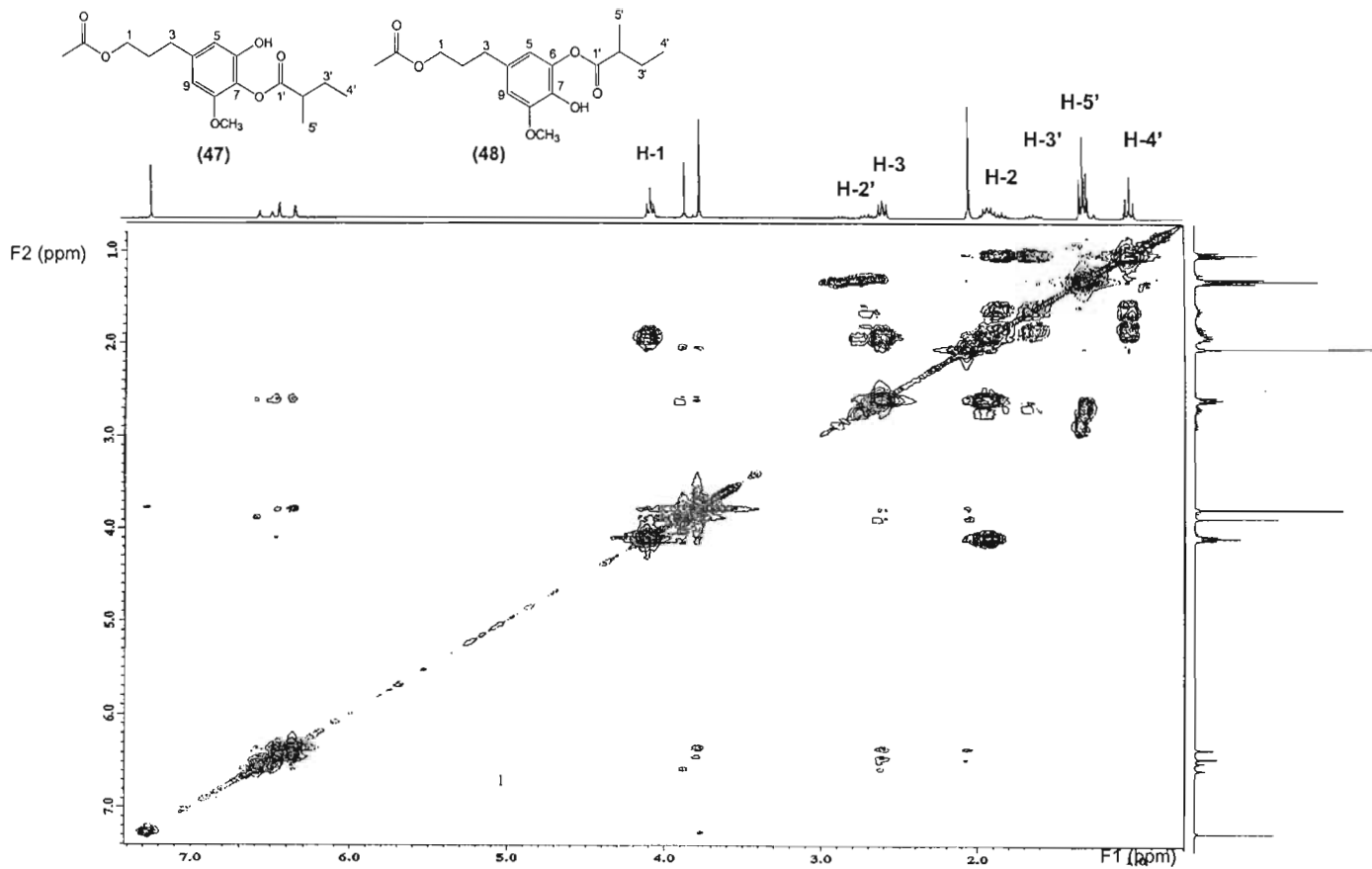
Espectro 3. E.M. (I.E) de 4-hidroxibenzaldehido (46)



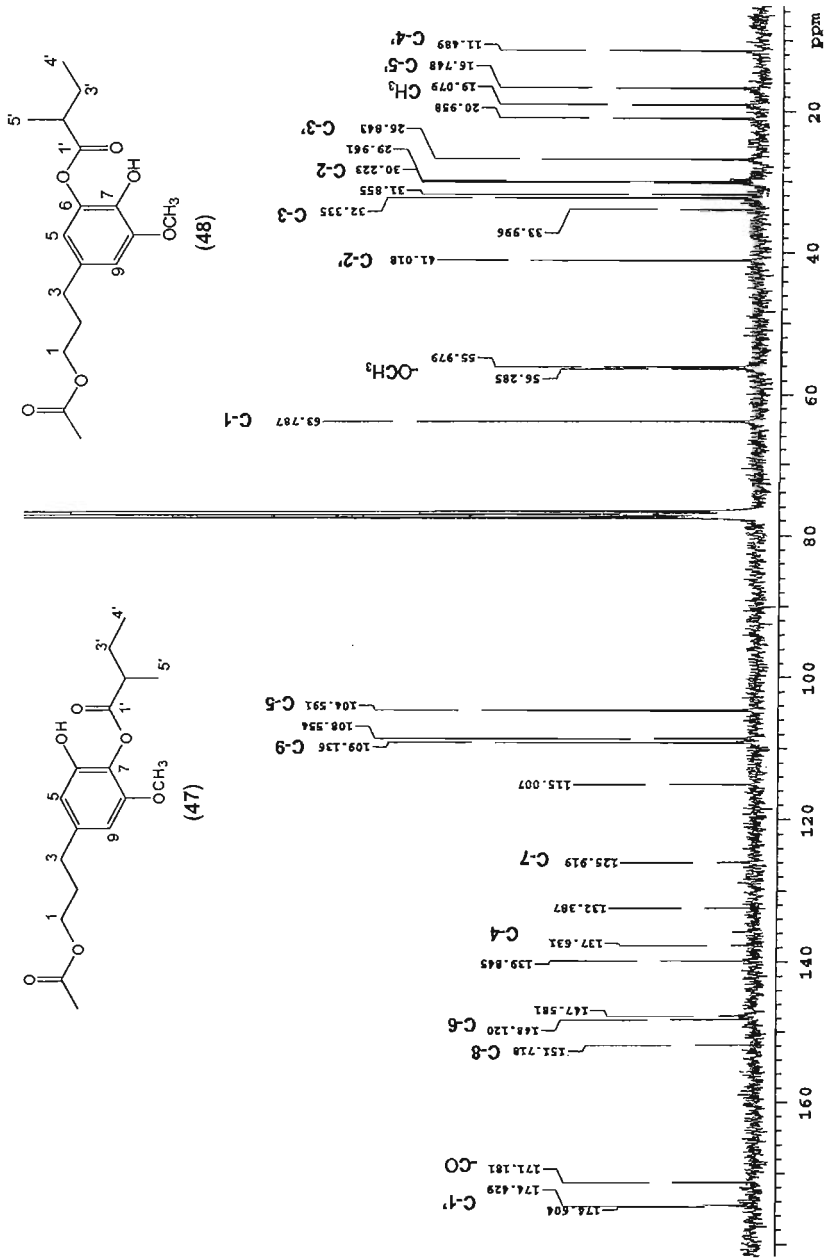
**Espectro 4.** I.R. (CHCl<sub>3</sub>) de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).



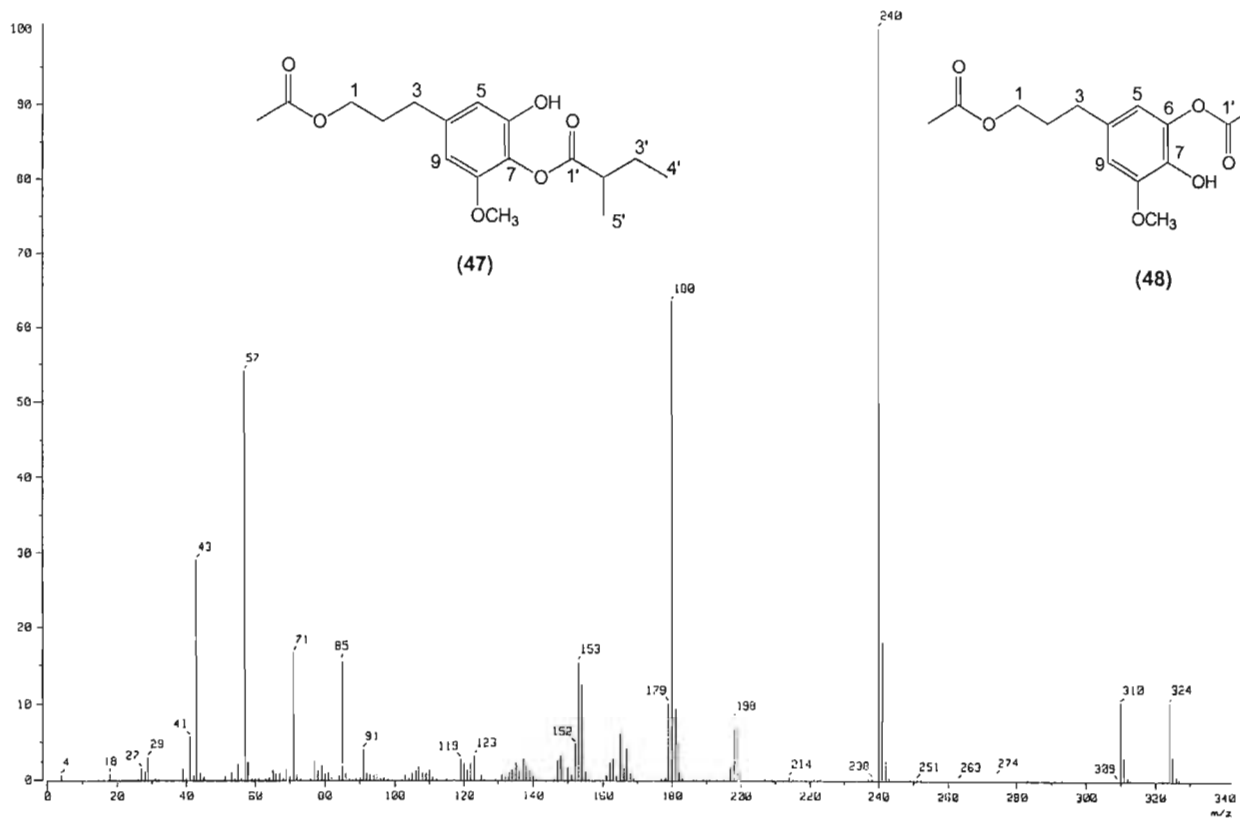
**Espectro 5.** RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).



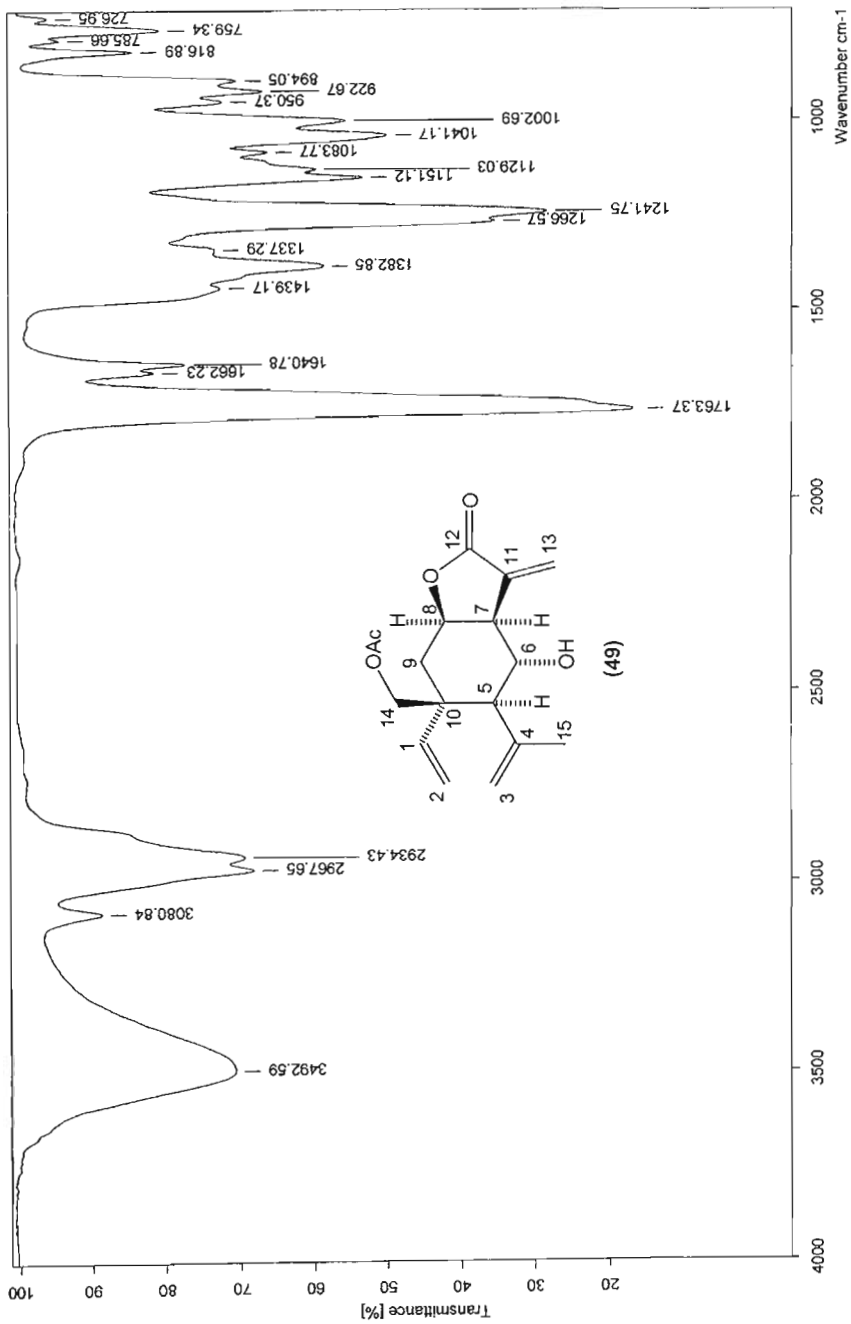
**Espectro 5a.** RMN<sup>1</sup>H-COSY (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).



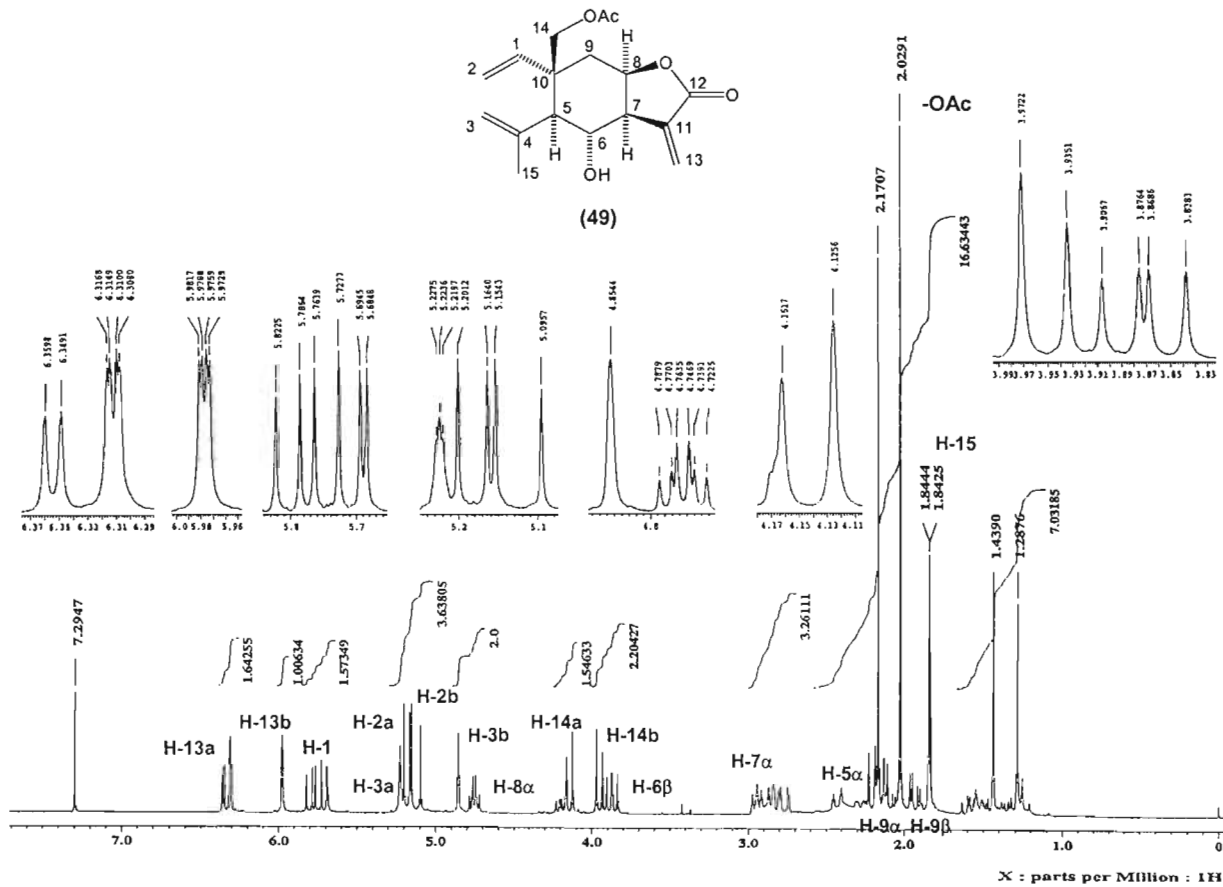
**Espectro 6.** RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (47) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (48).



**Espectro 7.** E.M. (I.E) de 6-hidroxi-8-metoxi-7-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (**47**) y 7-hidroxi-8-metoxi-6-(2'-metil-butiriloxi)-fenil-acetato de propilo (**48**).

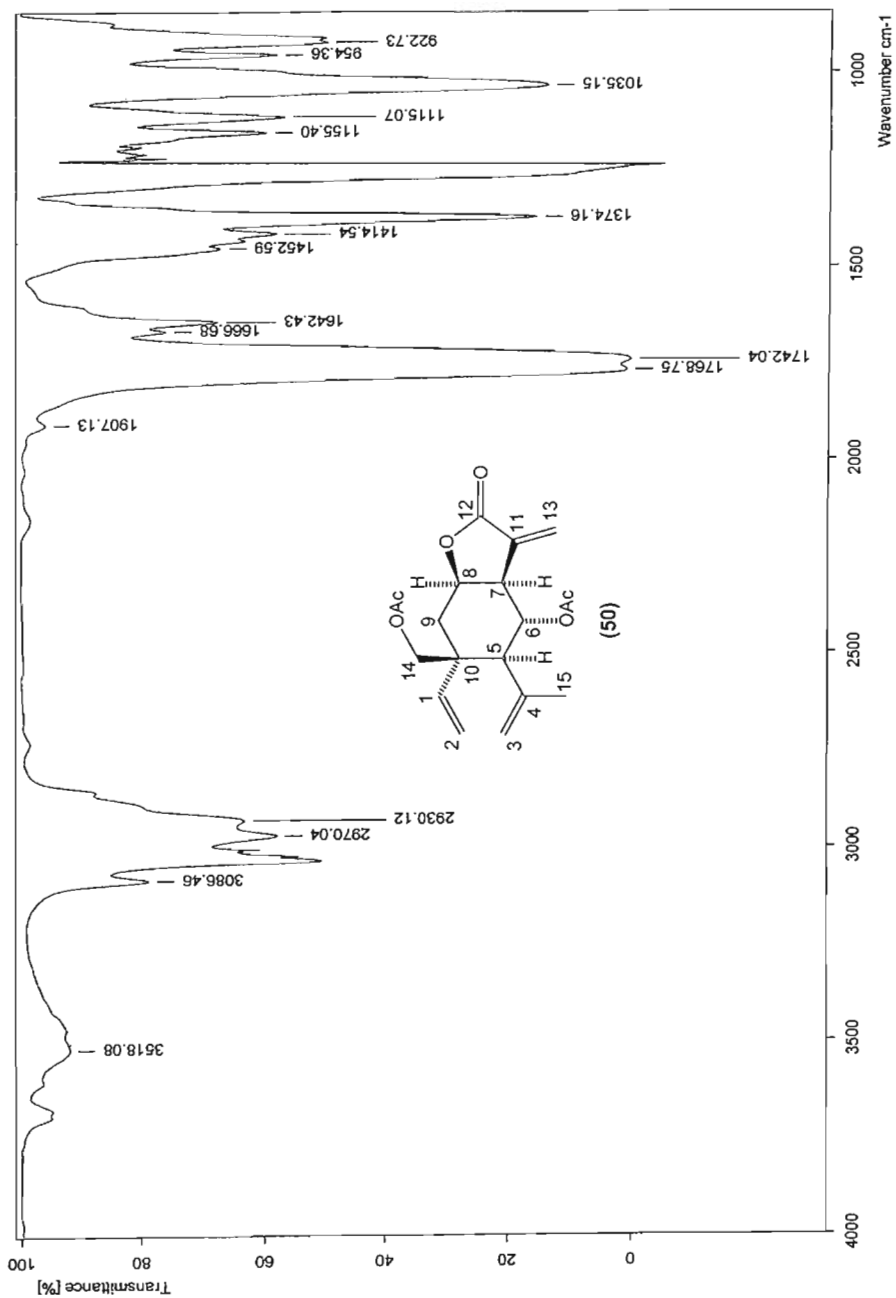


Espectro 8. I.R. (CDCl<sub>3</sub>) de C-14β, H-5α-6α-hidroxi, 14-acetoxi-H-8α-1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (49).

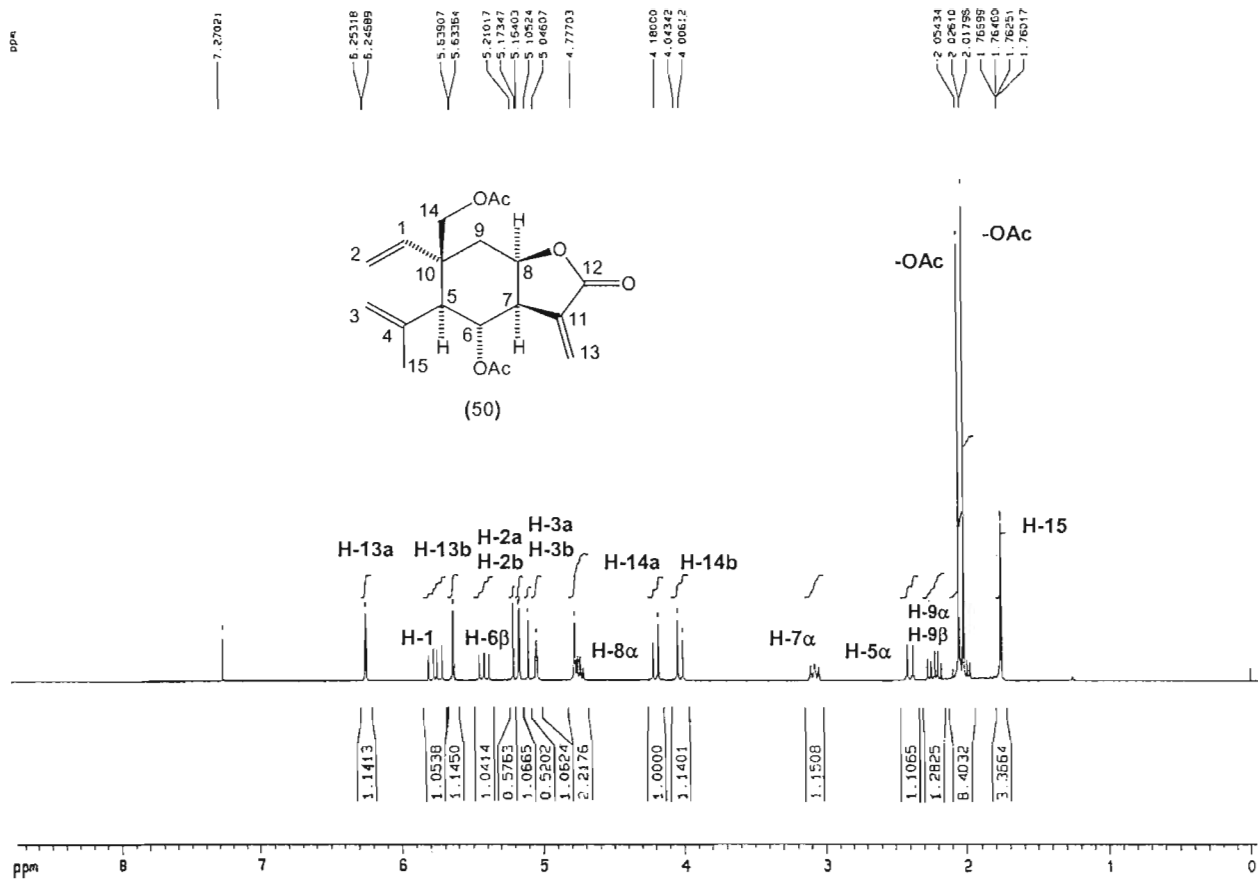


Espectro 9. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de C-14β, H-5α-6α-hidroxi, 14-acetoxi-H-8α-1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (49).

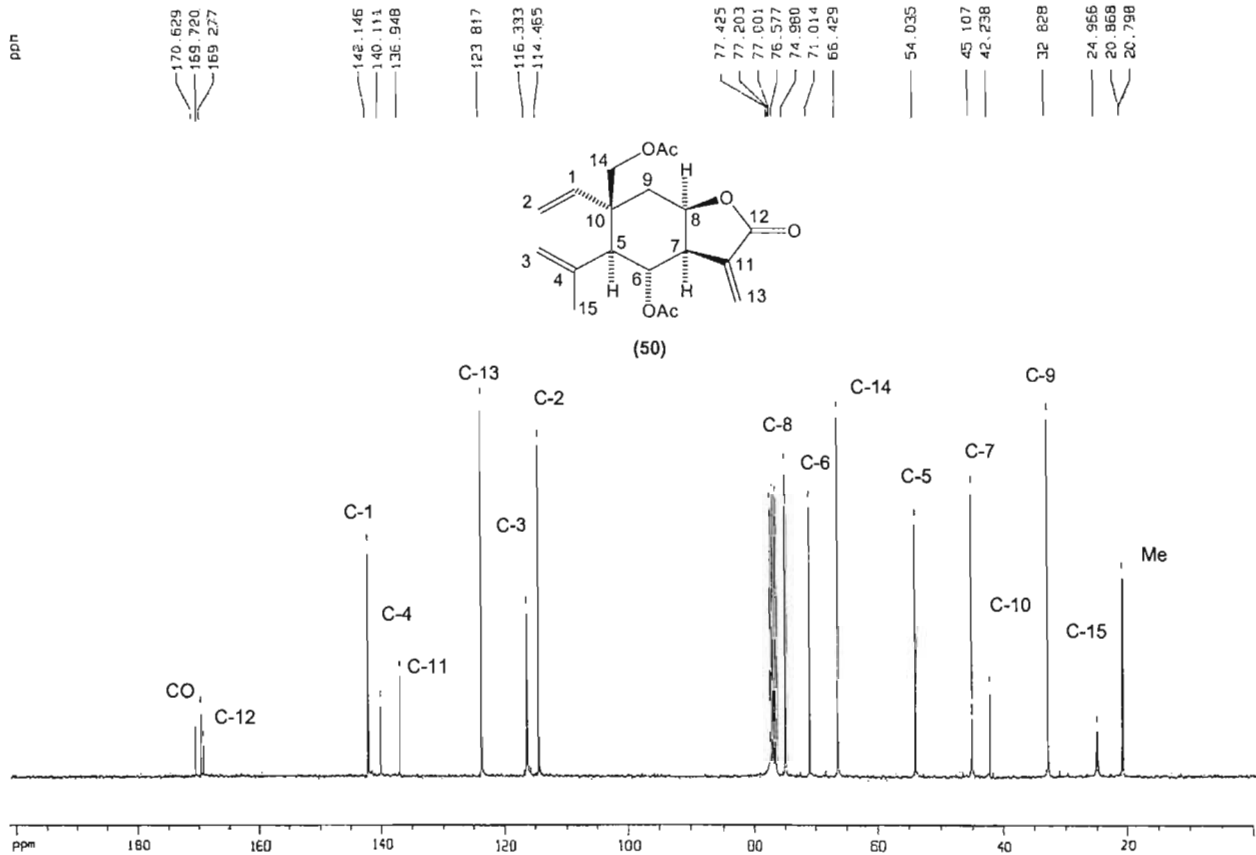




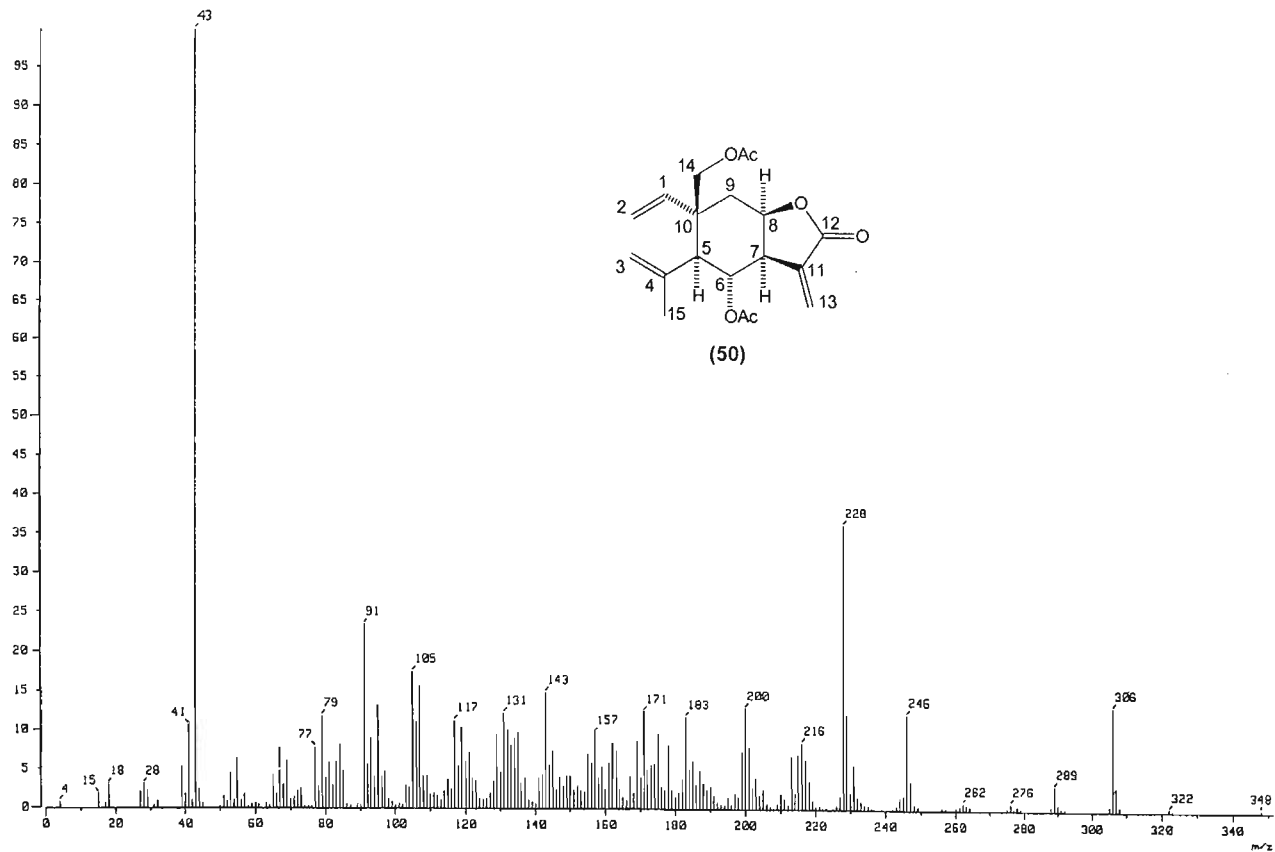
Espectro 10. I.R. (CHCl<sub>3</sub>) de C-14β, H-5α-6α, 14-diacetoxi-H-8α-1, 3, 11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (50).



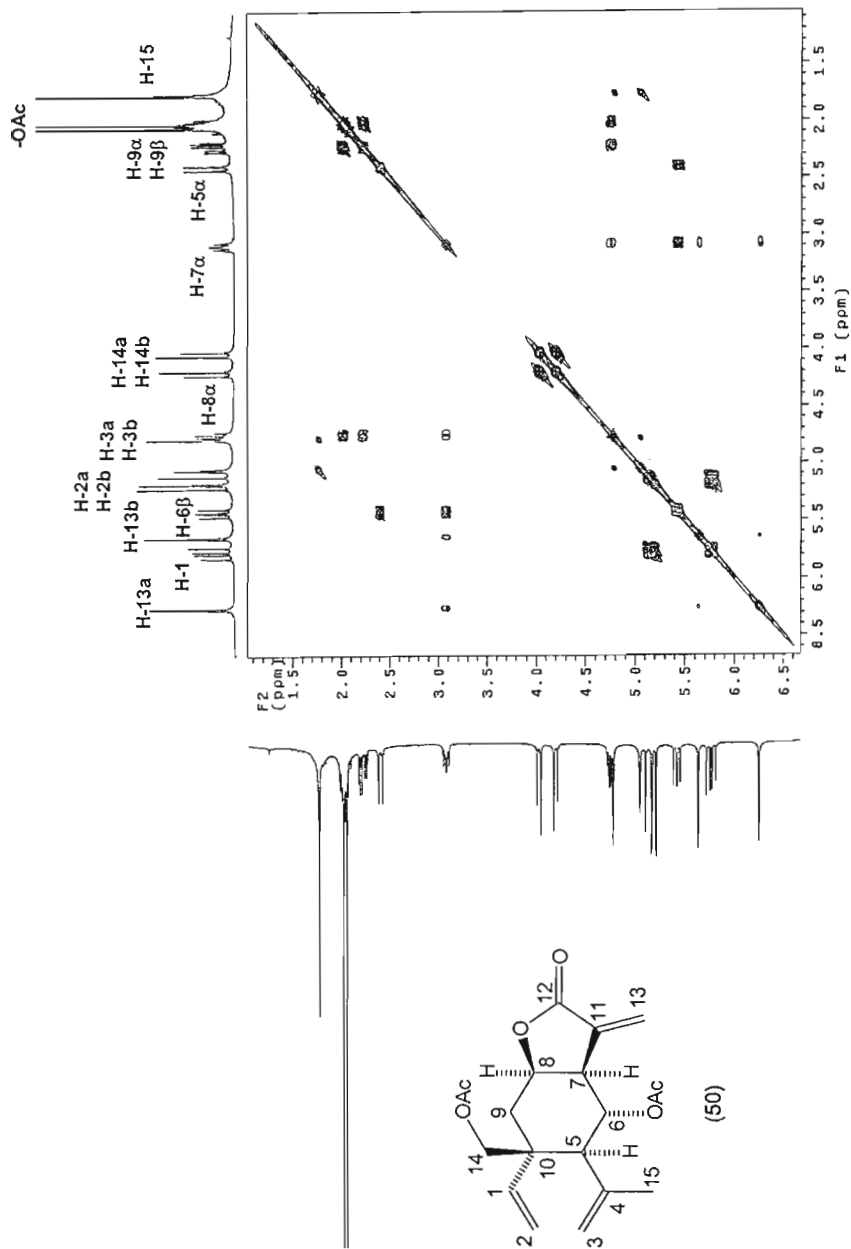
Espectro 11. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ ,14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8- $\delta$ lida (50).



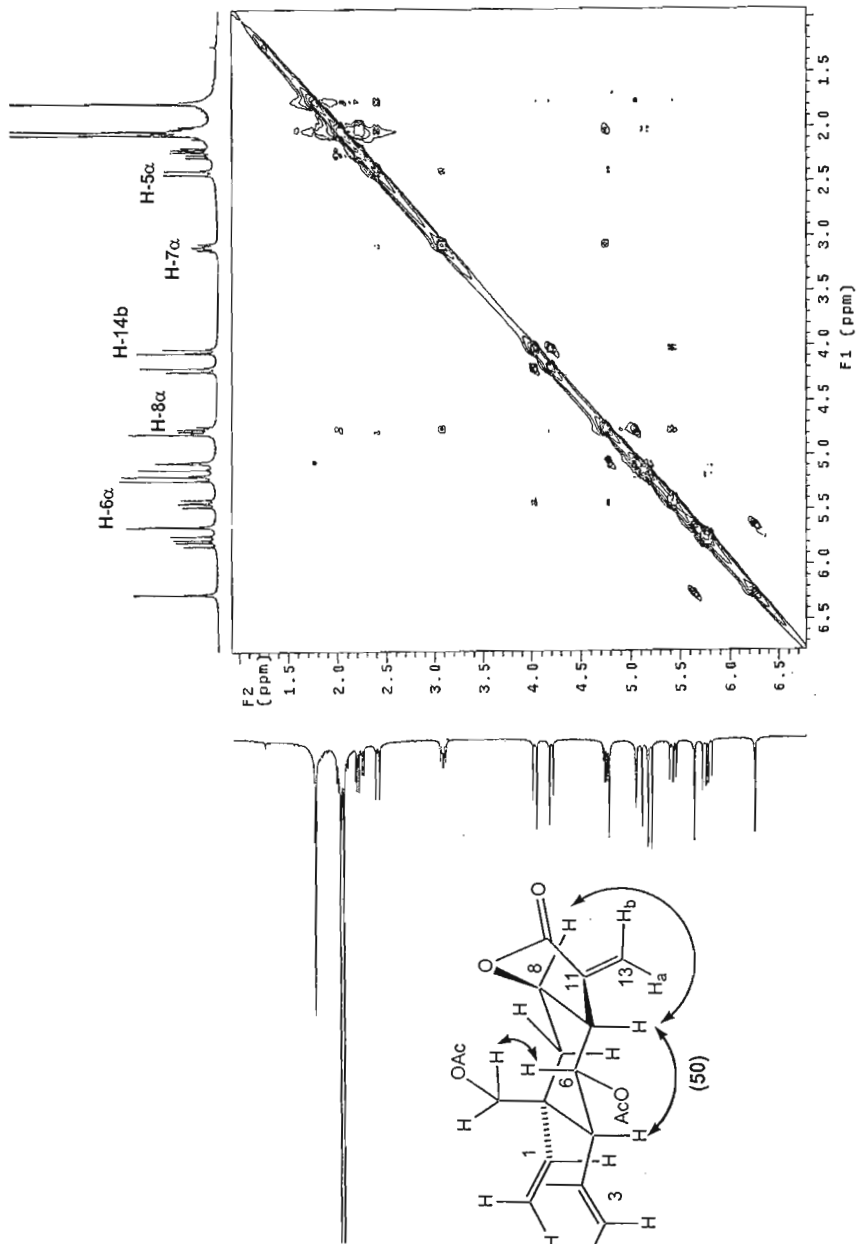
**Espectro 12.** RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ ,14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (50).



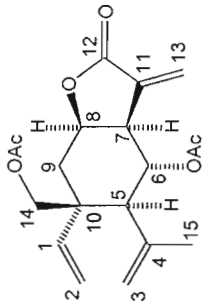
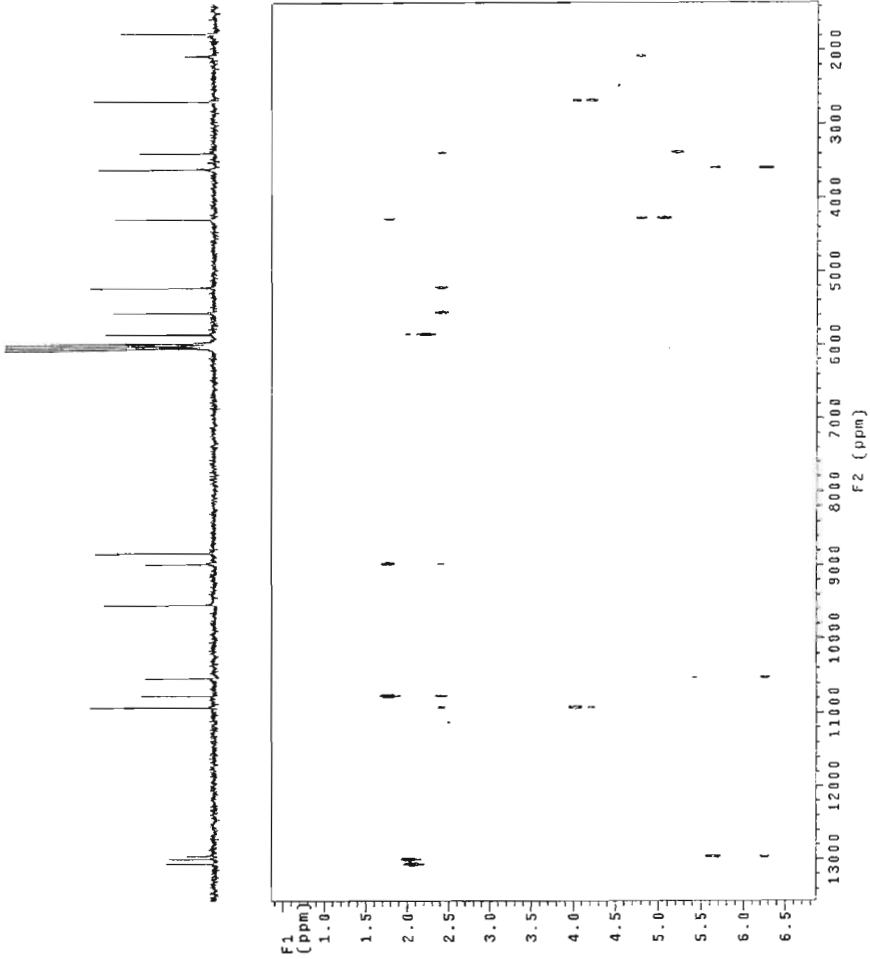
Espectro 13. E.M.( I.E) de C-14 $\beta$ ,H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ ,14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-ólida (50).



**Espectro 14.** RMN $^1\text{H}$ -COSY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de C-14 $\beta$ , H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ , 14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1, 3, 11(13)-elemantrien-12, 8-óida (50).



Espectro 15. RMN $^1\text{H}$ -NOESY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de C-14 $\beta$ , H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ , 14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8- $\delta$ lida (50).



(50)

Espectro 16. FLOCK (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de C-14 $\beta$ , H-5 $\alpha$ -6 $\alpha$ , 14-diacetoxi-H-8 $\alpha$ -1,3,11(13)-elemantrien-12, 8-óida (50).

## IX. BIBLIOGRAFÍA



1. Espinosa García, F. J.; Delgado, G. Relationship between ecology of plant defense and the prospection to secondary metabolites with potential medicinal or agricultural application *Rev. Latinoam. Quím* **1998**, *26*, 13-29.
2. Bye, R.; Linares, E.; Estrada, E. Biological Diversity of Medicinal Plants in México Plenum Press. *Recent Advances in Phytochemistry* **1995**, *29*, 65-82.
3. Ghazanfar, S. A. *Handbook of Arabian Medicinal Plants*. CRC Press. United States of America (1994). pp. 39-50.
4. Heinrich, M. Ethnopharmacology of Mexican Asteraceae (Compositae). *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1998**, *38*, 539-565.
5. Romo de Vivar, A. *Productos Naturales de la Flora Mexicana*. Limusa. México (1985). pp. 70-71.
6. Heiser, C. B.; Jr. Revision of the genus *Schkuhria*. *Ann. Mo. Bot. Gard.* **1945**, *32*, 265-278.
7. Espinosa García, F. J.; Sarukhán, J. *Manual de Malezas del Valle de México*. Fondo de Cultura Económica. México (1997). pp. 286-287.
8. Rydberg, P. A. *Tetracarpum*, *North American Flora*. **1914**, *34*, 44-47.
9. McVaugh, R. *Schkuhria*, *Fl. Novo-Galiciana*. **1984**, *12*, 794-799.
10. Turner, B. L. Taxonomy and Nomenclature of *Schkuhria pinnata* (Asteraceae, *Heleniae*). *Phytologia* **1995**, *79*, 364-368.
11. Tejeda, V.; Aislamiento, Determinación de la Estructura Molecular y Bioevaluación Preliminar de los Terpenoides y Compuestos Fenólicos Presentes en *Schkuhria schkuhrioides*. Tesis de maestría. UNAM (1995).

12. Bohlmann, F.; Zdero, C. Neue Nerolderivate und ein Neuartiges Dihydrozimtalkohol-Derivat aus *Schkuhria*-Arten. *Phytochemistry* **1977**, *16*, 780-781.
13. Bohlmann, F.; Jakupovic, J.; Robinson, H.; King, R. M. Neue Diterpen aus *Schkuhria*-Arten. *Phytochemistry* **1980**, *19*, 881-884.
14. Herz, W.; Govindan, S. V. Eucannabinolide and other Constituents of *Schkuhria virgata*. *Phytochemistry* **1980**, *19*, 1234-1236.
15. Bohlmann, F.; Zdero, C. A Heliangolide from *Schkuhria pinnata*. *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2431-2432.
16. Ganzer, J.; Jakupovic, J. Schkuhripinnatolides, unusual Sesquiterpen Lactones from *Schkuhria pinnata*. *Phytochemistry* **1990**, *29*, 535-539.
17. Pacciaroni, A. del V.; Sosa, V. E.; Espinar, L. A.; Oberti, J. C. Sesquiterpene Lactones from *Schkuhria pinnata*. *Phytochemistry* **1995**, *39*, 127-131.
18. Romo de Vivar, A.; Pérez, A. L.; Leon, C.; Delgado, G. 11,13-Dehydroeriolin, Schkuhrioidin and Schkuhriolid, Germacranolides from *Schkuhria* species. *Phytochemistry* **1982**, *21*, 2905-2908.
19. Pérez, A. L.; Mendoza, J. S.; Romo de Vivar, A. Germacranolides from *Schkuhria anthemoidea*. *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2911-2913.
20. Stewart, E.; Mabry, T. J. Sesquiterpene Lactones from *Schkuhria anthemoidea* var. *wislizenii*. *Phytochemistry* **1985**, *24*, 2731-2732.
21. Delgado, G.; Hernández, H.; Romo de Vivar, A. Structure of Elemanschkuhriolide. Melampolides as Possible Biogenetic Precursors of C<sub>14</sub>α, H<sub>5</sub>β Elemanolides. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2994-2996.

22. Delgado, G.; Guzmán, S.; Romo de Vivar, A. Schkuhridin A and Schkuhridin B, C<sub>14</sub>β, H<sub>5</sub>α- Elemanolides from *Schkuhria schkuhrioides*. *Phytochemistry* **1987**, *26*, 755-759.
23. Delgado, G.; Tejeda, V.; Salas, A.; Chávez, M. I.; Guzmán, S.; Bolaños, A.; Aguilar, M. I.; Navarro, V.; Villarreal, M. L. New Melampolides from *Schkuhria schkuhrioides*. *J. Nat. Prod.* **1988**, *61*, 1082-1085.
24. Delgado, G.; Tejeda, V. Acylated Phenyl Propanoids from *Schkuhria schkuhrioides*. *Nat. Prod. Lett.* **1998**, *12*, 17-22.
25. León, M; Aislamiento de la Estructura Molecular de Algunos Metabolitos Secundarios de las Partes Aéreas de *Schkuhria pinnata*. Tesis de licenciatura. UNAM (2004).
26. Targett, N.; Kilcoyne, J. P.; Green, B. Vacuum liquid chromatography: An Alternative to common chromatographic methods. *J. Org. Chem.* **1971**, *44*, 4962-4964.
27. Still, C.; Kahn, M.; Mitra, A. Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution. *J. Org. Chem* **1978**, *43*, 2923-2925.
28. Hase, T.; Ohtani, K.; Kasai, R.; Yamasaki, K; Pichansoonthon, Ch. Revised structure for Hortesin, a Flavonoid from *Millingtonia hortensis*. *Phytochemistry* **1945**, *40*, 287-290.
29. Farkas, L.; Nogradi, M.; Sudarsanam, V.; Herz, W. Constituents of *Iva* Species. V. Isolation, Structure, and Synthesis of Nevadensin, a New Flavone from *Iva nevadensis* M. E. Jones and *Iva acerosa* (Nutt.) Jackson. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3228-3232.
30. Imre, S.; Öztunc, A.; Wagner, H. Flavone und Anthrachinone aus den Blättern Von *Digitalis schischkinii*. *Phytochemistry* **1977**, *16*, 799-800.

31. Pouchert, Ch. *The Aldrich Library of NMR Spectra*. United States of America. 1983, 2, 110.
30. Pouchert, Ch.; Behnke, J. *The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra*. United States of America. 1993, 2, 943.
31. Bohlmann, F.; Zdero, C.; Fiedler, L.; Robinson, H.; King, R. A Labdane Derivate from *Chromolaena collina* and a p-Hydroxyacetophenone Derivative from *Stomatanthus corumbensis*. *Phytochemistry*, 1981, 20, 1141-1143.
32. Ma, Zhong.; Hano, Y.; Nomura, T.; Chen, Y. Alkaloids and phenylpropanoids from *Peganum nigellastrum*. *Phytochemistry*, 2000, 53, 1075-1078.
33. Bohlmann, F.; Rosendero, E.; King, R. ; Robinson, H. Neue Labdan- Derivate aus *Aristeguetia buddleaeifolia*. *Phytochemistry*, 1980, 19, 977-979.
34. Tschirtz, F.; Jakupovic, J. Diterpenes and other Constituents from *Relhania* Species. *Phytochemistry*, 1990, 29, 3173-3187.
35. Bohlmann, F.; Jakupovic, J.; Schuster, A. Germacranolides from *Perymenium klattianum* and *Pery meniopsis ovalifolia*. *Phytochemistry*, 1985, 24, 495-499.