

201.36



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"TRANSFORMACION DE LA GLAUCOLIDA-B CON
"TONSIL". (BENTONITA) ESTUDIO FITO-
QUÍMICO DE ALOE VERA"**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO
P R E S E N T A :
EDUARDO FAJARDO SOTELO**





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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

C O N T E N I D O.

	PAG.
I.-INTRODUCCION:-----	1
A.-ALOE VERA	
B.-GLAUCOLIDA-B	
II.-GENERALIDADES:-----	2
A.-GENERO ALOE	
B.-GENERO VERNONIA	
III.-PARTE TEORICA:-----	15
A.-ALOE VERA	
B.-GLAUCOLIDA-B	
IV.-PARTE EXPERIMENTAL:-----	27
A.-ALOE VERA	
B.-GLAUCOLIDA-B	
V.-ESPECTROS.-----	35
VI.-CONCLUSIONES.-----	63
VII.-BIBLIOGRAFIA.-----	64

I.- I N T R O D U C C I O N

A.- Desde tiempos inmemoriales las plantas han sido usadas para curar las enfermedades que padece el hombre. Lo - - cual ha motivado un sin número de estudios de la composición química de éstas.

Tal es el caso de la planta *Aloe vera* (Zábila) cuyas propiedades curativas se conocen desde la época en que existían los faraones y en los tiempos actuales se le siguen encontrando un número mayor de propiedades. El uso de la planta *Aloe vera* en el tratamiento de enfermedades como úlceras, dolores de riñón, quemaduras, diabetes, etc., hasta creerla - capaz de curar el cáncer ha motivado a los químicos orgánicos a su estudio.

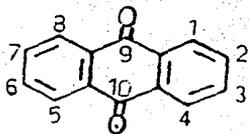
B.- Por otra parte algunas especies del género *Vernonia* - presentan propiedades farmacológicas, atribuidas a la presencia de lactonas sesquiterpénicas y que se ha demostrado *in vitro*, su acción en contra de células del carcinoma de la nasofaringe humana.

En ambos casos se ve la importancia de conocer los - constituyentes químicos o metabolitos de las plantas para -- así poder posteriormente sintetizarlos y obtenerlos en mayor escala o modificarlos.

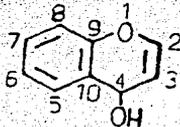
En el presente trabajo se describen los resultados - obtenidos de tratar de separar los constituyentes químicos - de *Aloe vera* de una muestra recolectada en el Estado de Hidalgo (Tula Hgo) a 2 Km del Tecnológico de Tula Hgo. Estudio que se realizó exclusivamente de la epidermis de las hojas de ésta planta. Así como el estudio de la glaucólida-Baislada de *Vernonia paniculata* que se transformó al tratar - de purificarla en una columna cromatográfica usando como adsorbente, tonsil (Bentonita) se obtuvo un producto cristalino cuya estructura se comprobó por reacciones químicas y datos - espectroscópicos.

II.- GENERALIDADES .

A.-El estudio químico de las plantas del género *Aloe* se inició desde el siglo pasado (1851) con el aislamiento de un producto cristalino inestable, amarillo-ámbar, que denominaron barbaloina, cuya estructura se logró establecer hasta mediados del siglo XX, lo que motivó a los químicos para hacer un estudio detallado de las especies de éste género, describiéndose posteriormente varias estructuras de las cuales el esqueleto base es el anillo de antraquinona ó antrona (I). También se han aislado otros compuestos con el anillo de antraquinona unida a un monosacárido mediante una unión carbono-carbono, por ejemplo el caso de la barbaloina. Siendo éste uno de los primeros compuestos en el cual se presenta este tipo de unión, que por su naturaleza requiere de condiciones drásticas para su hidrólisis. Otro tipo de compuestos aislados en estas plantas tienen como esqueleto base el flavonol y flavonol-D-glucósido, unidos por el C-1, de la D-Glucosa al C-4 del flavonol (II).



I

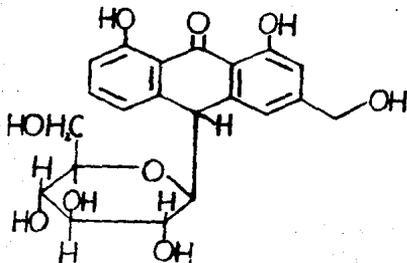


II

Después de una revisión detallada de la literatura, haré una breve descripción de los componentes químicos de las *Aloes*, que se han caracterizado hasta fechas recientes.

Antes de hacer esta descripción es conveniente indicar que a fines del siglo XIX y principios del siglo XX, -- las *Aloes* fueron nombradas de acuerdo a su origen geográfico. Así las *Aloes* que crecían en *Curazao* (Antillas), *Socotrine* y *Zanzibar* (Africa) fueron reconocidas como variedades, por lo que no debe extrañarnos la gran cantidad de variedades que se han descrito. En muchos casos a los componentes aislados, se les dió el nombre derivado de la variedad de que provienen, tal es el caso de la natoloína que proviene de la variedad *Natal*, Africa, que se ha demostrado que es en realidad la barbaloína, aislada de *Aloe Curazao*, *A. Cape*, *A. Ferox Mill*, *A. Perryi Baker* y varias especies más. A la barbaloína también se le conoce como Aloína debido a la forma empleada de obtención (formación del complejo de calcio), lo que ha creado una gran confusión en la descripción de estos compuestos, (en el transcurso de éste trabajo designaremos a éste compuesto como barbaloína)

Müllermann en 1952 logró establecer la estructura de la barbaloína, como III.

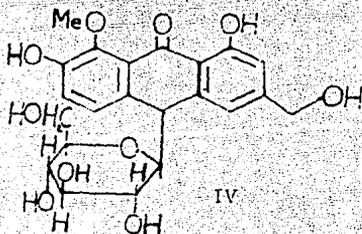


III

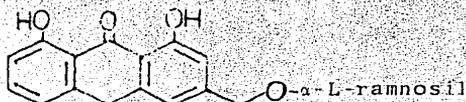
Siendo el caso de la barbaloina muy especial, por ser la primera en presentar una unión carbono-carbono-D-glucosido

Posteriormente Haynes, Henderson y Tyler aislaron de *Aloe macracantha* y *A. distans*, un nuevo compuesto, el cual no dió prueba positiva a la reacción de coloración con dimetil-p-nitrosoanilina que es característica para antronas, designán dola como homonataloína (IV) (de A. Natal).

Así la homonataloína es la 10-D-glucopiranosil-2-8-di-hidroxi-1-metoxi-6-metil-antrona.



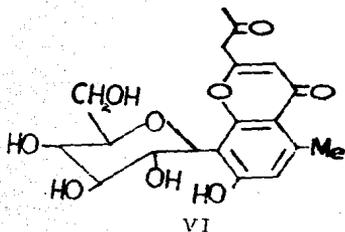
Hoerhammer, Wagner, Bittner, Boehme y Kreutzig estudiaron varias especies de *Aloe* de la provincia de Cape del sur de Africa y demostraron la existencia de dos nuevos glicósidos parecidos a la barbaloina (III) a las cuales las denominaron aloinosida A y Aloinosida B. Esta última, también fué aislada de *Aloe africanum* Mill por Van Oudtshoorn. Posteriormente estos investigadores demostraron que la Aloinosida B es una L-ramnosida-Barbaloina². Como se representa en (V)



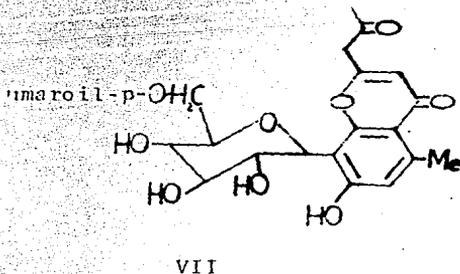
β -D-glucopiranosil

Por lo que la Aloinosida B es la barbaloina-11- α -L-ramnosida.

En 1970 Haynes aisló y caracterizó un nuevo derivado que nombró Aloesina (VI), de una *Aloe sp* siendo esta una, C-glicosil-cromona³.

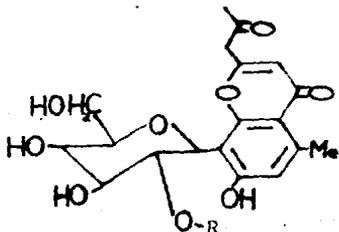


Por otro lado Wagner describió que había aislado dos C-glucosil cromonas, que llamó Aloeresina A y la Aloeresina B, resultando que ésta última no es más que la Aloesina (IV) caracterizada, previamente por Haynes y para Aloeresina A, propuso la fórmula VII⁴.



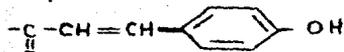
En 1974, Kenjil Makino, Akira Yagi y Itsuo Nishio describen dos nuevos ésteres de Aloesinas, que ais-

laron de las hojas frescas de *Aloe arborescens mill* variedad *Na talensis* Berger, y fueron establecidos como 2''-O-p-cumaroilaloesina (VIII) y 2''-O-feruloilaloesina (IX), mediante evidencias químicas y espectroscópicas. Siendo estos ésteres los primeros casos de compuestos 2''-O-acilados C-glucosilicos .

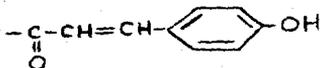


R

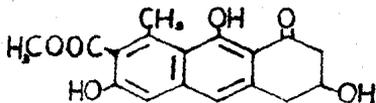
VIII: p-cumaroil



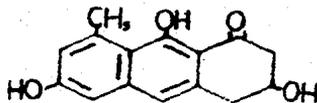
IX: feruloilo.



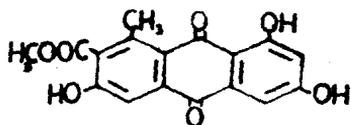
A partir de esta fecha los trabajos se intensificaron en búsqueda de otros componentes de éste tipo de plantas, encontrándose una gran variedad de derivados de cromonas así como de antronas. Describiéndose estructuras tales como las tetrahydroantronas, llamadas aloesaponol I (X), y aloesaponol II (XI), y otras antraquinonas, denominadas, aloesaponarina I (XII) y aloesaponarina II (XIII) .



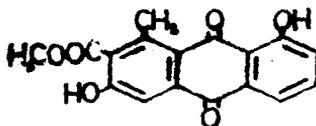
X



XI

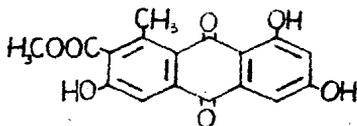


XII

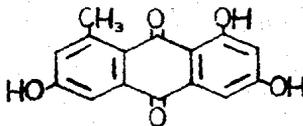


XIII

Estos compuestos fueron aislados de las raíces frescas de la *Aloe saponaria*, Haw. encontrándose además el éter metílico del ácido laccaico D (XIV) y la desoxiritolaccina (XV).⁶



XIV



XV

En 1982 P. Gramatica y colaboradores reportaron que el compuesto (VII), descrito por Wagner correspondía en realidad a la 2"-O_p-cumaroil aloesina (VIII) descrita en 1974 por Konji Makino, Akira Yagi e Itsuo Nishioka, - en base a los datos espectroscópicos y evidencias químicas que lograron obtener.

En un estudio reciente (1985) del latex seco de *Aloe cape*, se aisló una nueva sustancia, C-0-digluco-

da, la aloesina (XVI)⁷, que corresponde a la 7-0-glicopiranosida que tiene una unión C-O-glicopiranosilo, siendo éste tipo de unión novedoso. También se encontró aloesina (VI), así como 2'0-p-cumaroil aloesina (VIII) y la aloesona (XVII).

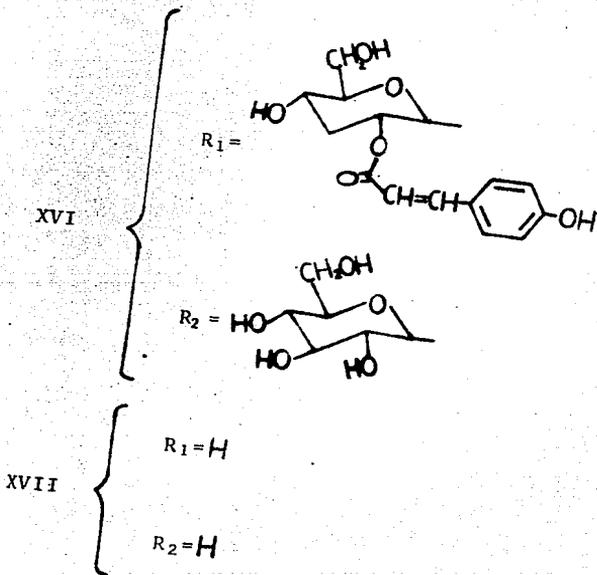
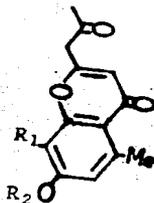
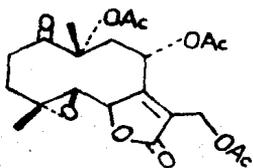


TABLA 1.- Propiedades Químicas de los compuestos aislados de plantas del género Aloe.

NOMBRE	FORMULA	PM	Pf. (°C)	ESTRUCTURA	COLOR
Barbaloina	$C_{21}H_{22}O_9$	418	148	CRISTALINA	amarillo-limón
Homonatalo ina	$C_{22}H_{24}O_9$	432	202-204	"	amarillo-pálido
Aloesina	$C_{19}H_{22}O_9$	358	143-144	"	amarillo-opáco
Aloesapo-- nol I	$C_{17}H_{16}O_6$	316	248-250	"	amarillo-opáco
Aloesapo-- nol II	$C_{15}H_{14}O_4$	258	242-245	"	amarillo-opáco
Aloesapona rina I	$C_{17}H_{12}O_6$	312	199-203	"	anaranjado
Aloesapona rina II	$C_{15}H_{19}O_4$	254	250-254	"	"
Eter metí- lico del - Acido Lac- caico D	$C_{17}H_{12}O_7$	328	270-275	"	"
Desoxieri- trolaccina	$C_{15}H_{19}O_5$	270	300	"	"
2"-O-p-cu- maroil alo esina.	$C_{28}H_{28}O_{11}$	540	156-162	"	indefinido
2"-O-feru- loil aloe- sina	$C_{29}H_{30}O_{12} \cdot H_2O$	588	153-156	"	"
Aloeresina C.	$C_{24}H_{38}O_{16} \cdot 4H_2O$	774	199-202	"	"

B.-En 1974 W.G.Padolina y colaboradores describen haber aislado y caracterizado mediante transformaciones químicas, datos espectroscópicos, una nueva lactona sesquiterpénica del tipo germacranolida que denominaron glaucolida-B y cuya estructura fué apoyada por un estudio cristalográfico de rayos-X y la establecieron como XVIII⁸. Siendo éste el mayor componente en la especie *baldwinni*, variedad *Torr* del género *Vernonia* (*compositae*), del sureste de los Estados Unidos. Como también quedó demostrado por el estudio hecho a más de 25 especies de *Vernonias*, del norte y sur de América, que el compuesto XVIII es de los más abundantes en ellas.



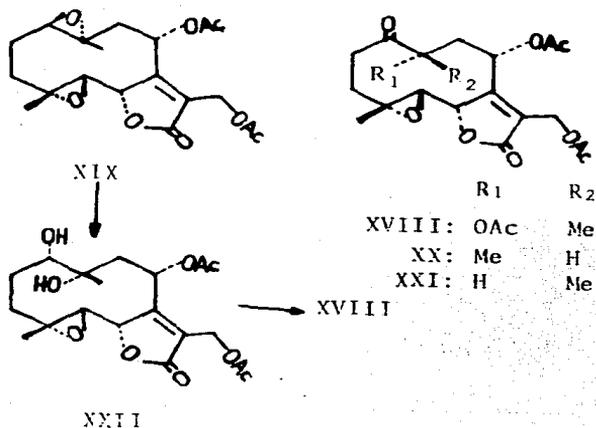
XVIII

La segunda parte de éste trabajo estará enfocada, al estudio de la transformación química de la glaucolida-B (XVIII), que se obtuvo de *Vernonia paniculata* de un lote de planta que se colectó en el Estado de Oaxaca.

Recientemente César A.N. Catalán et al.⁹, describen haber aislado la glaucolida-B, junto con una diepoxilactona a la que asignaron la fórmula XIX, de *Vernonia fulva*, estos dos componentes tienen Rfs. semejantes. Estos autores sugieren que el compuesto XIX es el precursor de la glaucolida-B, y de otros componentes de dicha planta (XX y XXI).

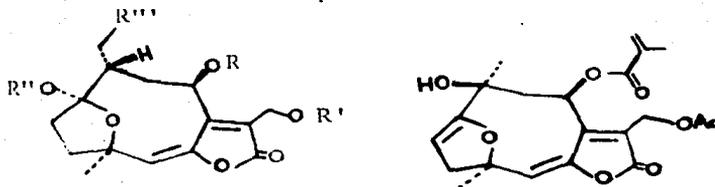
La formación de la glaucolida-B la proponen de acuerdo al mecanismo biogénético (esquema 1) que ocurre de la hidratación de la diepoxilactona, formando el diol XXII, ocurriendo posteriormente la oxidación y la acetilación biológica.

Esquema I

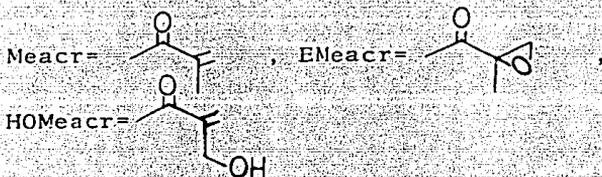


En 1978 Ferdinand Bohlmann describe el aislamiento de cinco compuestos cuyas fórmulas resultan no vedosas y están dadas como XXIII, XXIV, XXV, XXVI y XXVII, de varias especies de *Vernonias* del sur de Africa y que las denominó hirsutinólidos¹⁰. (esquema II).

Esquema II

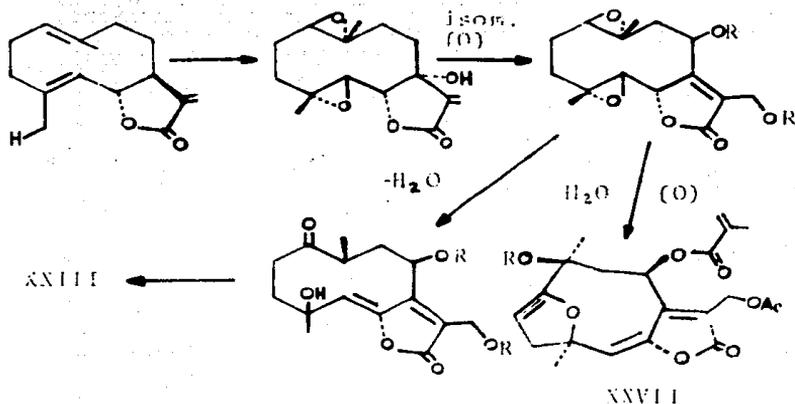


	XXIII	XXIV	XXV	XXVI
R	Meacr	HOMeacr	Meacr	EMeacr
R'	Ac	Ac	H	H
R''	H	H	H	H
R'''	H	H	H	H

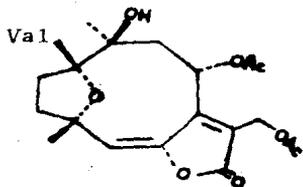


Describiendo en este mismo año el mecanismo biogénico por el cual supone se obtienen los hirsutíndidos, que es como sigue (esquema III).

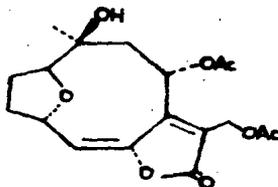
Esquema III



Es así como Bohlmann y colaboradores se dan a la búsqueda de más compuestos que presentarán este tipo de estructura, de los hirsutinólidos, viéndose pagado su esfuerzo al aislar dos nuevos hirsutinólidos, y que reportó en 1981, asignándoles las estructuras XXVIII y XXIX, que corresponden a dos lactonas sesqui-terpénicas, presentes en las raíces de *V.venosissima*-Sch. Bip. ex. Baker de las cuales la XXVIII, cuando se trata con anhídrido acético en caliente genera el compuesto XXIX¹¹.

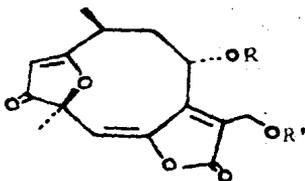


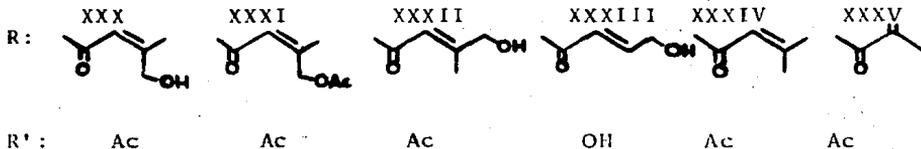
XXVIII



XXIX

En 1983 Bohlmann describe el aislamiento de otros seis hirsutinólidos, aislados de varias especies de *Vernonias* del sur de Africa, y que presentarán las estructuras XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV y XXXV¹².





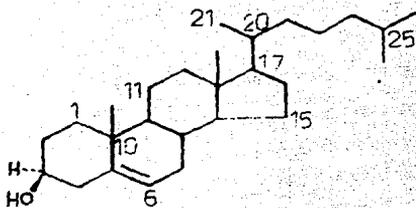
Los cuales se encuentran sustituidos en el oxígeno unido al C-8 y C-13; y algo que hace especial a estas moléculas, es que se trata de ceto-hirsutinólidos, con oxígeno unido al C-3

III.- PARTE TEORICA

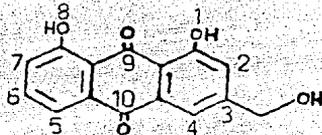
A.- El estudio fitoquímico de la planta *Aloe vera*, perteneciente a la familia de las *Liliáceas*, se inició con la recolección de la planta en las cercanías de la ciudad de Tula, Hgo. Del extracto metanólico de la epidermis de las hojas de zábila, al concentrarse a mínimo volumen quedó una solución acuosa que se extrajo con acetato de etilo. Quedando así dos fracciones que denominamos, la acuosa -- (A) y la orgánica (B). Después se trabajó la fracción orgánica B de la siguiente manera; se hizo una percolación por una columna con celita (tierra diatomea), eluyendo -- con hexano, AcOEt y acetona obteniéndose 3 extractos.

El extracto hexánico se fraccionó por una cromatografía (SiO_2) obteniéndose de las fracciones eluidas con Hex-AcOEt (90:10) un sólido amorfo que por CCF comparativa mostró el mismo Rf. 0.48, con un punto de descomposición de 113-114°C, y que se identificó como colesterol -- (I).

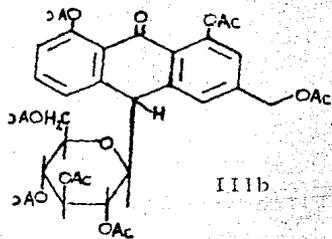
De las fracciones eluidas con Hex-AcOEt, 80:20 se aisló un sólido cristalino anaranjado con un punto de descomposición de 227-229°C; una $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ a 425 nm ($\log \epsilon = 3.49$) en el espectro de U.V. En IR presenta una banda ancha en 3320 cm^{-1} que indica la presencia de grupos hidroxilos, a 2920 cm^{-1} una banda aguda para C-H de tipo saturado a 1670 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} presenta una banda aguda debida a la vibración $\text{C}=\text{O}_{\alpha, \beta}$ insaturado; a 1500 cm^{-1} presenta una banda-media de vibración C-C de grupo aromático. En RMP presentó un singulete a 3.3 p.p.m que intercambia con D_2O , asignándose a un alcohol primario a 4.7 p.p.m existe un singulete que integra para 2 hidrógenos de metileno; a 7.27 p p.m se observa un doble de dobles de $J=7,3 \text{ Hz}$, que integra para 2H, hidrógenos unidos a C-2 y C-7; de 7.59-7.8 p.p.m se observó un multiplete que integra para 3 hidrógenos, unidos a C-6, C-5, C-4; de 10.9-10.95 p.p.m se presentan 2 singuletes que intercambian con D_2O y que inte-



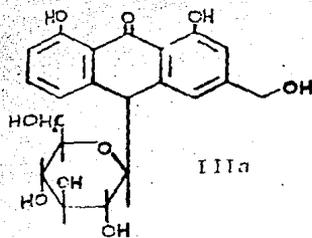
I



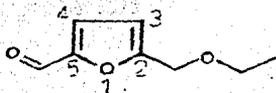
II



IIIb



IIIa



IV

Esquema I

gran para 2 hidrógenos de hidroxilos, los cuales se encuentran quelatados. El espectro de masas proporciona como ión molecular la fracción m/z de 270 y el pico base de m/z 241, la cual corresponde a la pérdida de un carbonilo y la subsecuente pérdida de un hidrógeno, figura a.

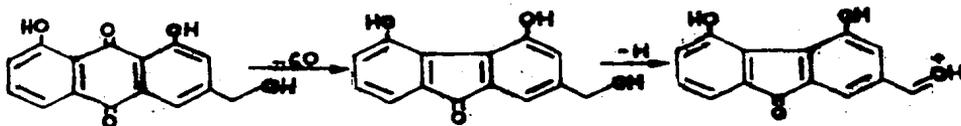


figura a

En base a los datos anteriores y comparando con algunos datos espectroscópicos descritos en la literatura y sin contar con una muestra original, se estableció que el compuesto aislado es la aloe-emodina (II) ver esquema 1.

El extracto de acetato de etilo de la fracción orgánica (B), se cromatografió; y de las fracciones eluidas con -- AcOEt (100%), se aisló un sólido amórfico, café amarillo con un punto de descomposición de 105-110°C comparando con datos reportados en la literatura de R_f y mezcla de disolventes¹³, se sugiere, que es la barbaloina (IIIa) de la cual no se encontraron datos de IR y RMP en la literatura, por lo que en éste trabajo se pensó en hacer su descripción. El IR presenta una banda ancha a 3880 cm^{-1} característica de hidroxilo; a 2920 cm^{-1} se observó una banda ancha propia de vibraciones C-H de tipo saturado; a 1715 cm^{-1} se observó una banda ancha debida a la vibración C=O, α , β no saturado; a 1635 cm^{-1} banda ancha debida a vibración C-C de tipo no saturado. En RMP presentó un singulete ancho en 3.5 p.p.m que intercambia con D_2O ; en 3.73 p.p.m se observó una banda ancha que al añadir D_2O se aclara, la cual se debe a los protones de los hidroxilos del azúcar. A 4.63 p.p.m existe un singulete que integra para 2H del metileno ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH}$); a 6.03 p.p.m se observa una señal doble de $J=3$ Hz que se atribuye al protón en C-4. De 6.62 a

7.55 p.p.m se observa una señal múltiple (5H) y que se asignaron a los demás hidrógenos aromáticos. A campo bajo (10.9 y -10.97) se observan dos singuletes que intercambian con D₂O y que integran para 2H, asignándose a los hidrógenos de hidroxilos en C-1 y C-6 los cuales se encuentran quelatados. La acetilación de la barbalofina con anhídrido acético y piridina produjo un aceite amarillo (producto III b); el cual en IR presenta una banda débil en 2920 cm⁻¹ debida a la vibración C-H de tipo saturado; en la zona de los carbonilos se observa una señal ancha que a 1755 cm⁻¹ indica la presencia de varios carbonilos de ester; una inflexión a 1745 cm⁻¹ probablemente de los acetatos sobre el anillo aromático y la inflexión a 1715 cm⁻¹ se atribuye al carbonilo de la acetona de seis miembros. A 1365 cm⁻¹ presenta una banda aguda debida a la vibración C-H de tipo saturado; a 1050 cm⁻¹ se observa una banda ancha característica de vibración C-O-C de éster. En la RMP se observan siete singuletes a 2.01, 2.07, 2.11, 2.15, 2.16, 2.35 y 2.4 p.p.m (H de metilo); se observa una señal múltiple de 3.5-5.15 p.p.m que se asignó a los protones de base hidroxilo de glucosa; a 5.26 p.p.m presenta un singulete que integra para dos hidrógenos del metileno bencílico Ar-CH₂-OAc; a 6.61 p.p.m un singulete ancho (1H) que se asignó a H-10. De 7.1-7.5 p.p.m. se observa una señal múltiple (3H) de C-4, C-5 y C-6; a 8.21 p.p.m señal doble de J=10Hz debida a H-2; en 8.8 p.p.m se observa una señal doble de J=8 Hz que se debe a H-7. En los extractos de acetato de etilo y acetona se logró aislar barbalofina (IIIa) en pequeñas cantidades.

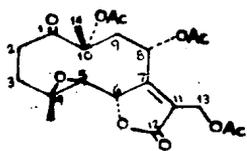
El extracto acuoso (A), se concentró por destilación al vacío y después se hidrolizó una parte (5g) con HCl conc. en ETOH al 24%, se calentó a reflujo una hora, después se neutralizó con una solución de hidróxido de potasio, y se extrajo con hexano. El extracto hexánico se cromatografió y se obtuvo un aceite amarillo en las fracciones eluidas de hexano (100%), el cual presentó en el IR, una banda ancha en 2980-cm⁻¹ característica de vibración C-H de tipo saturado; a 2875-cm⁻¹ una banda ancha de vibración C-H de aldehído. A 1680 - -cm⁻¹ se observa una banda aguda característica de carbonilo, -

a 1100 cm^{-1} se observa una banda ancha debida a la vibración C-O-C de éster. El espectro de RMP presenta una señal triple a 1.3 p.p.m de $J=8\text{ Hz}$ y un cuádruplete a 3.62 p.p.m de $J=7\text{ Hz}$ debida a metilo y metileno de R-O-CH₂-CH₃; un singulete a 4.55 p.p.m debida al metileno en la posición 2 del furano; señal doble en 6.52 p.p.m de $J=4\text{ Hz}$ debida al hidrógeno vinílico de C-3 y en 7.2 p.p.m señal doble de $J=4\text{ Hz}$ debida al hidrógeno de C-4. A 9.61 p.p.m se observa un singulete que integra para 1H, de aldehído. Por lo anterior, se establece que el compuesto obtenido es el éter etílico de 5-hidróximetil-2-furfuraldehído (IV), producto de transformación de los monosacárido por un ácido fuerte, lo que indica la riqueza de estos azúcares en la *Aloe vera*.

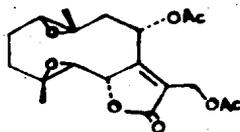
B.-Transformación de la glaucolida-B.

Un lote de *Vernonia paniculata*, que se recolectó en el Edo. de Oaxaca en agosto de 1982, se extrajo con hexano a temperatura ambiente en una columna de base porosa y después de eliminar el disolvente por destilación simple quedó como residuo un aceite café.** Del cual por CCF se observó que sólo había dos componentes mayoritarios con Rfs. muy semejantes y que se identificaron como la glaucolida-B (I) y el diepóxido (II) semejante al aislado por César A. N. Catalán et, al. de la *Vernonia fulva* ver esquema II. El aceite anterior se disolvió en CHCl₃ y se percoló a través de una columna con tonsil, en las fracciones eluidas con CHCl₃ se obtuvo un aceite café claro. Al cambiar a AcOEt se obtuvo en la últimas fracciones un sólido que se purificó por cristalización con hexano-acetona hasta un punto de fusión constante de $140-142^{\circ}\text{C}$. El espectro de IR muestra la presencia del grupo hidroxilo (libre), a 3600 cm^{-1} ; a 3450 cm^{-1} una banda ancha de hidroxilo (asoc.). En 3000 cm^{-1} una banda ancha de vibración C-H saturado; a 1770 cm^{-1} se observa la banda característica de C=O de γ -lactona α,β no saturada. A 1750 cm^{-1} la banda de los carbonilos de éster; banda ancha a 1375 cm^{-1} de vibración C-O de éster. La

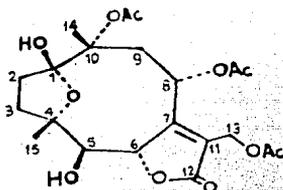
** Se agradece al Dr. Alfredo Ortega H. y a la M. en C. Emma Maldonado el habernos proporcionado el extracto original y su participación en la elaboración de este trabajo.



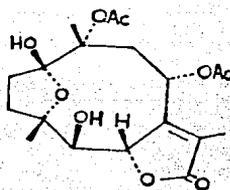
I



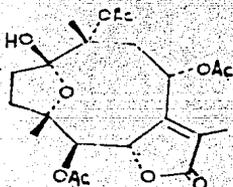
II



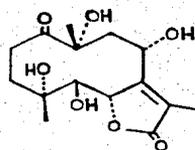
III



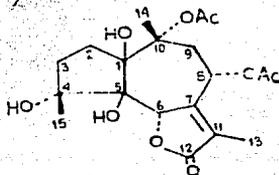
IV



V



VI

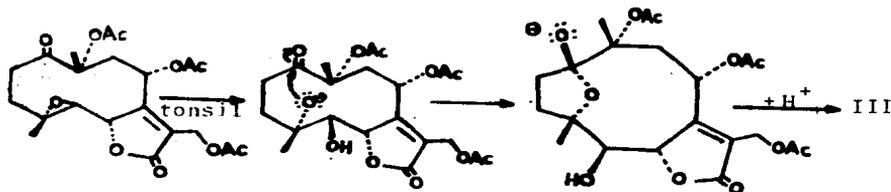


VII

Esquema II

RMP muestra en 1.5 p.p.m y en 1.62 p.p.m los singuletes debidos a los metilos unidos a C-4 y C-10; en 2.02, 2.06 y 2.1 p.p.m 3-singuletes debidos a los metilos de 3 acetatos. A 3.48 p.p.m se observa una señal doble de $J=10$ Hz del hidrógeno unidos a C-5; una señal doble a 4.81 p.p.m de $J=10$ Hz debida a los hidrógenos de C-13. Se observa una señal doble a 5.08 p.p.m de $J=10$ Hz asignada al H-6. Al llevar a cabo experimentos de doble irradiación, se estableció la relación existente entre H-5 y H-6, y de acuerdo a su constante de acoplamiento guardan una posición axial-axial ($J=10$ Hz). De acuerdo a lo anterior al producto de transformación de la glaucolida-B (I) al paso por tonsil, se le asignó la estructura III, y cuya transformación se puede explicar de acuerdo al siguiente mecanismo (esquema III), está descrito en la literatura¹⁴ que el tonsil (tierra bentonita) provoca la apertura de epóxidos para formar dioles vicinales -- una vez abierto el anillo de seis miembros, el hidróxido vecino al grupo carbonilo produce su hemiacetilación como se representa en el esquema III;

Esquema III



observándose que el hidroxilo en C-5 mantiene su arreglo espacial. Para apoyar la estructura propuesta para el producto de transformación se hizo el espectro de ^{13}C -RMN.

La asignación hecha a cada átomo de carbono como se observa en la tabla 2, está de acuerdo a lo propuesto, no se observa señal correspondiente al carbonilo de cetona (aproximadamente a 210 p.p.m) pero si se observan dos señales, una a 168.869 p.p.m (s) que se atribuyó a C-7 y la de 123.307 p.p.m -

(s) de C-12 que forman la doble ligadura C=C. La señal simple a 109.065 p.p.m es debida a C-1, lo que explica el hemiacetal, las demás señales están de acuerdo con la estructura propuesta. Para establecer de qué producto de la mezcla inicial se obtiene III, se percoló por tonsil una parte del aceite original y se eluyó con hexano, luego con CH_2Cl_2 , obteniéndose en éstas fracciones, casi pura la glaucolida-B, comprobándose por análisis espectroscópicos de RMP. Para lo cual se disolvieron 205 mg de I en AcOE y se puso en una columna con tonsil por 10 días, después de lo cual se obtuvo el sólido que cristalizó con hexano-acetona que por su punto de fusión, CCF comparativa (hexano-AcOE 1:1) y análisis espectroscópicos se comprobó que se trata del producto III. Asumiendo con esto que el producto de transformación proviene de la glaucolida-B y no del diepóxido II.

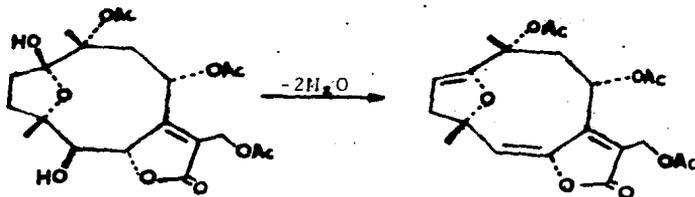
Por otro lado, se realizaron una serie de reacciones químicas para aclarar la estructura del compuesto de transformación de la glaucolida-B.

Se hicieron varios intentos de deshidratación de la molécula (tratamientos con SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$, fusión en KHSO_4) con el fin de llevarla a un derivado del tipo de los hirsutinóidos (esquema IV) que describe Bohlmann y que tienen este tipo de plantas.

Tabla 2. Datos de ^{13}C -RMN.

P.P.M.	No. de C	P.P.M.	
171.625	0 R-C(=O)-CH ₃	68.616	----- C-5
171.299		55.870	----- C-13
170.389		41.564	----- C-9
169.869	----- C-11	34.801	----- C-2
168.698	----- C-7	34.02	----- C-3
123.307	----- C-12	22.313	} -CH ₃
109.065	----- C-1	22.053	
87.019	----- C-4	21.017	
86.629	----- C-10	20.752	
82.272	----- C-6	17.696	
76.159	----- C-8		

Esquema IV

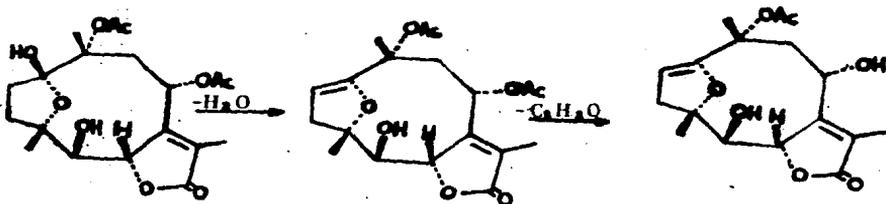


Pero no se obtuvieron compuestos de éste tipo, en las reacciones hechas se recuperó el producto original. Este comportamiento se explica de la siguiente manera; al construir la molécula (III) usando los modelos Dreiding se observó que el OH en --C-5 es sin con respecto a H-6 (se sabe que deben ser anti para poder provocar la salida de la molécula de agua). El hidroxilo en C-1 tampoco puede salir fácilmente porque se observa una protección por parte del metilo en C-10.

Se hizo la hidrogenación del producto III, obteniendo resultados satisfactorios (85%) al usar Pd/C al 10% en ETOH, pues cuando se usó PtO₂ se obtuvo una mezcla de productos. El producto sólido obtenido con Pd/C 10% dió un punto de fusión de 95-97° C. Los datos de IR muestran en 3600 cm⁻¹ una banda aguda de hidroxilo libre; y en 3400 cm⁻¹ presenta una banda ancha debida al hidroxilo asociado. A 2950 cm⁻¹ se observa una banda ancha debida a la vibración C-H saturado. La banda característica de vibración C=O aparece a 1750 cm⁻¹ y en 1225 cm⁻¹ la banda debida a la vibración C-O-C de éter. El espectro de RMP muestra 2 señales simples a 1.48, 1.61 (metilo, C-4, C-10) y 1.91 p.p.m una señal doble (ancha), se atribuyó al metilo vinílico. Esto indica que hubo una hidrogenólisis perdiéndose el grupo acetilo en C-13. Dos señales a 2.0 y 2.06 p.p.m que se asignaron a los hidrógenos de metilos de los 2 acetatos; a 3.46 p.p.m presenta una señal doble de J=10 Hz que se asignó al H-5, en 4.96 p.p.m presenta una señal doble de J=10 Hz debida a H-6. Como es de esperar no se

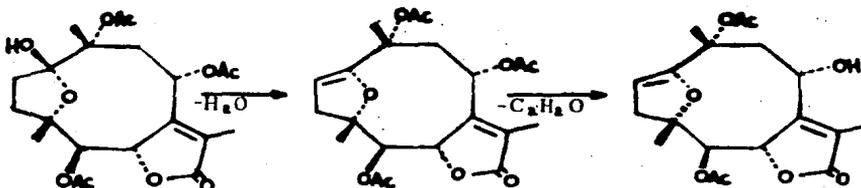
observa la señal de metileno en C-13; la señal doble de dobles a 5.81 p.p.m ($J=8,4$ Hz) se asignó a H-8. El espectro de masas (IQ) proporcionan los siguientes picos, el $M^+ + 1$ en 399 m/z (100%), el pico m/z 381 que corresponde a la pérdida de una molécula de agua y posteriormente un pico m/z 339 debida a la pérdida de una cetena ($CH_2=C=O$), figura b. En base a estos datos se estableció la estructura IV para el producto de hidrogenólisis

figura b



Posteriormente el producto de hidrogenación se acetiló en la forma usual y se obtuvo un aceite, del cual se cristalizó (hexano-acetona) un producto con un punto de descomposición de 65-67°C. Y que mostró en IR la banda característica de hidroxilo a 3400 cm^{-1} . Presenta una banda ancha debida a la vibración C-H de tipo saturado; a 1760 cm^{-1} presenta una banda ancha debida al carbonilo de la γ -lactona α, β no-saturado; se observa una banda ancha de 1740 cm^{-1} que se asignó a la vibración C=O de éster, y en 1370 cm^{-1} una banda aguda característica de vibración C-H de tipo saturado. El espectro de RMP proporciona una señal simple en 1.53 p.p.m que se asignó a 3H del metilo vinílico. En las regiones de 2.01, 2.05 y 2.11 p.p.m aparecen 3 singuletes de los hidrógenos de los 3 acetatos. A 2.53 p.p.m presenta una señal doble de $J=4$ Hz que se asignó a H-3. En 4.95 p.p.m se observa una señal simple ancha que integra para 2H que se atribuyó a H-5 y H-6. A 5.86 p.p.m presenta un doble de dobles de $J=6,4$ Hz de H-8. El espectro de masas (IQ) proporcionan el $M^+ + 1$ a 441 m/z y un pico a 423 m/z que corresponde a la pérdida de una molécula de agua y otro pico a 381 m/z que corresponde a la pérdida de una molécula de cetena ($CH_2=C=O$), figura c.

figura c



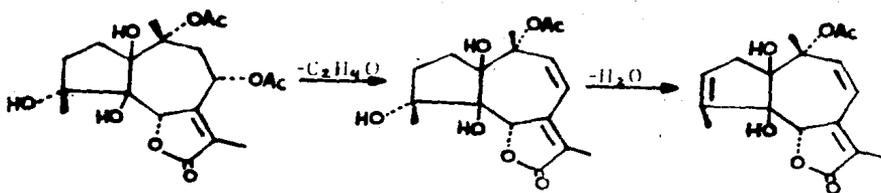
El producto obtenido fué el monoacetilado en C-5 (V) y da evidencia del efecto pantalla del grupo acetilo en C-10 sobre el grupo hidroxilo en C-1.

Para establecer la existencia del grupo hemiacetalico se hizo la hidrólisis del producto IV con HCl conc. a temperatura ambiente (24 hrs), se obtuvo un aceite amarillo (VI) que en el espectro de IR presenta la banda característica de hidroxilo libre a 3588 cm^{-1} ; y en 3005 cm^{-1} la banda de vibración C-H de tipo saturado. A 1756 cm^{-1} se observa una banda que se asignó a la vibración del carbonilo de la γ -lactona α, β no saturada. En 1153 cm^{-1} aparece la banda debida a la vibración C-O de la γ -lactona. En la RMP se observa 2 singuletes a 1.33, 1.38 p.p.m que corresponden a los hidrógenos de los metilos unidos a C-10 y C-4 así como un singulete ancho a 1.81 debido a los hidrógenos del metilo vinílico. A 4.11 p.p.m se observa una señal doble de $J=10\text{ Hz}$ que se le atribuyó a H-5; presenta en 5.0 p.p.m una señal doble de $J=10\text{ Hz}$ que se le asignó al H-6 y una señal triple de $J=8\text{ Hz}$ en 5.15 p.p.m que se atribuyó a H-8. Proponiéndose la fórmula VI; además se observa una señal múltiple en la región 2-2.5 p.p.m debidas probablemente a los hidrógenos α a carbonilo (H-2).

El producto IV se fundió a una temperatura de 190°C en un tubo abierto y se cristalizó (hexano-acetona) un sólido con un punto de descomposición de $156-158^\circ\text{C}$. En el espectro de IR presentó una banda ancha a 3560 cm^{-1} a-

signándose a hidroxilo asociado. A 2920 cm^{-1} se observó una banda aguda que se atribuyó a la vibración C-H de tipo saturado. La banda debida al C=O de la γ -lactona $\alpha,8$ no saturada, se observó en 1740 cm^{-1} . A 1370 cm^{-1} presentó una banda aguda debida a C-H de metilo a 1240 cm^{-1} la banda debida a la vibración C-O-C. El espectro de RMP dejó ver 3 singuletes a 1.3, 1.65 y 1.98 p.p.m debidos a los hidrógenos de metilo. Se observaron a 2.02 y 2.03 p.p.m -- 2 singuletes que se le asignaron a los hidrógenos de éster. A 3.3 p.p.m se observa una señal doble de dobles de $J=16$, 2 Hz que al hacerle una segunda irradiación altera la señal de H-8. En 4.28 p.p.m aparece un singulete atribuido al H-6. Presenta además una señal doble de dobles de $J=3$, 2 Hz en 5.75 p.p.m que se asignó a H-8, y que al hacerle una segunda irradiación altera la señal de H-9 traduciéndola a un único doblete de $J=16\text{ Hz}$, el cual corresponde al gem de C-9. En base a lo anterior se propone la fórmula VII, para el producto de pirólisis. El espectro de masas (IQ) confirmó la estructura propuesta ya que presenta el $M^{+}+1$ en 399 m/z y un pico de 339 m/z que corresponde a la pérdida de un $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$, y un pico en 321 m/z debido a la pérdida de una molécula de agua, figura d.

figura d



IV.- PARTE EXPERIMENTAL

A.- La *Aloe vera* fué recolectada en el Estado de Hgo. a 2 Km del Tecnológico de Tula, Hgo., en el mes de junio-- de 1985. A las hojas de ésta planta, se le quitó la epidermis (10.73 Kg), y estas fueron extraídas con MeOH a temperatura ambiente durante una semana. Transcurrido éste tiempo se concentró el disolvente, por medio de una destilación simple, obteniéndose una solución acuosa (extracto A), que se extrajo con AcOEt (extracto B).

El extracto orgánico (B) obtenido, pesó 22.1 g, se percoló en una columna con celita (tierra diátomea) y se eluyó con hexano, AcOEt y acetona; se concentraron por destilación al vacío y se obtuvo del extracto hexánico - 9.1 g, del extracto AcOEt 7.69 g y del acetónico 6.3 g.

Los puntos de fusión no están corregidos, en la purificación de los compuestos por cromatografía en columna, se empleó gel de sílice 60,0.063-0.2 mm, Merck 70-230 mallas, en éste trabajo se le nombrará sílice. El progreso de las reacciones, así como la pureza de los productos se siguió por cromatografía en capa fina (CCF), Merck F--254 (0.25 mm, cortadas en piezas de 2.5x5 cm), las cromatoplasmas se revelaron con una lámpara de U.V. de longitud de onda corta Mineralight UVS-25 de ultraviolet products- y/o sulfato cérico al 1% en H₂SO₄, 2N.

Los espectros de resonancia magnética protónica (RMP), fueron determinados en un espectrofotómetro analítico Varian FT-80A, los desplazamientos químicos están dados en ppm (δ), referidos al tetrametil silano (TMS) como referencia interna, las constantes de acoplamiento están dadas en Hertz (Hz), utilizando CDCl₃ como solventes a menos que se indique lo contrario.

Los espectros en el infrarrojo (IR), fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 283B o el Nicolet Ft-5SX. Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro Hewlitt-Packard 5985-B. Los espectros de U.V. se determinaron en un aparato Perkin-Elmer 552.

Extracto hexánico. - La fracción hexánica se cromatografió en una columna con sílice (40:1), siguiendo la purificación mediante CCF.

En las fracciones eluidas con Hex-ACOET (95:5) se aisló un sólido de color blanco con p.f. 113-114°C, que le corresponden los siguientes espectros, espectro 1, (IR), 2 (RMP), 3 (EM), el cual se comprobó por CCF comparativa que es el colesterol, R.F. 0.48 (8:2 hex-AcOEt), I.

En las fracciones eluidas con hex-AcOEt (80:20) - se obtuvo un sólido de color naranja con p.f. 227-229°C, - (II) que mostró los siguiente datos espectroscópicos.

U.V. $\lambda_{\text{MeOH}}^{\text{max}}$ μ (log ϵ) a, 250 (3.79), b, 425 - -
(3.49) c, 285 (3.47) d, -
224 (2.66) espectro 4

IR (nujol) cm^{-1} : 3320 (banda ancha, OH); 2920 (banda aguda, C-H saturado); 1670 - -
(banda aguda, C=O $_{\alpha, \beta}$ no sat.); -
1645 (banda fuerte C=O), 1500 - -
banda fuerte C=O), 1500 (banda -
media C-C aromático) espectro 5.

RMP, δ : 3.3 (s, intercambia con D₂O, OH); 4.7 (s, 2H)
7.22 (dd, J=7, 3 Hz, 2H). 7.3 (d, J=3 -
Hz, 1H); 7.59-7.80 (m, 3H); 10.95 -
(2s, que desaparece al añadir D₂O,
2,OH). espectro 6.

EM, m/z (int. relativa): M^+ , 270 (100%), 24-(M^+ -28)
 (14.5%), 241 (M^+ , -1) (85.9%) 213 (M^+ , -28)
 121(M^+ , -64). espectro 7.

Extracto de acetato de etilo (obtención de la --
 barbaloina): Esta fracción se separó por cromatografía
 en una columna con sílice (40:1), se siguió la purifica
 ción mediante CCF.

En las fracciones eluidas con AcOEt, se obtuvo -
 un sólido café-amarillo (IIIa), que se hidrataba fácil--
 mente, con p.f. de 105-110°C, dificultándose su purifi
 ción, el resultado de los análisis espectroscópicos --
 fué el siguiente:

IR (Nujol) cm^{-1} : 3880 (banda ancha, OH); 2920 (ban
 da ancha, C-H saturado); 1715 -
 (banda ancha, C=O); 1635 (banda-
 ancha, C-C no saturado), espec
 tro 8.

RMP, δ : 3.5 (s, ancho, intercambia con D_2O , OH); -
 3.70-3.85 (m, intercambia con D_2O , 4H)
 4.63 (s, 2H); 6.03 (d, J=3, 1H); 6.62-
 7.40 (m, 5H); 10.9-10.97 (2s, inter-
 cambia) con D_2O , 2, OH). espectro 9

Acetilación de la barbaloina: El producto ante
 rior (1g) se disolvió en piridina (2ml) y se añadió --
 anhídrido acético (3ml), se calentó con vapor por 3 hr
 se siguió el transcurso de la reacción mediante CCF, y
 se trabajó en la forma usual. El aceite resultante se
 purificó mediante cromatografía en placa preparativa -
 (AcOEt-MeOH, 8:2), Rf=0.49, (IIIb).

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 2920 (banda débil, C-H saturado)
 1577, 1745 (banda ancha C=O de éster);
 1715 (hombro, C=O conjugado); 1365 --
 (banda aguda, C-H saturado); 1050 (ban
 da ancha, C-O-C de éster). espectro -
 10.

RMP, δ : 2.01, 2.07, 2.11, 2.15, 2.16, 2.35, 2.4 -
 (s, 21H); 4.72-5.15 (m, 5H, base glucosa);
 5.26 (s, 2H); 6.61 (s, ancho, 1H); 7.1-7.5
 (m, 3H); 8.21 (d, J=10 Hz, 1H); 8.8 (d, J=8,
 1H), espectro 11

Extracto acetónico: Se encontró que éste extrac-
 to contiene también la barbaloina (compuesto anterior),
 empleándose el mismo procedimiento del extracto de AcOEt
 obteniéndose en las fracciones eluidas con AcOEt-MeOH
 (10:90). Pero no se pudo aislar ningún otro componente-
 en forma homogénea y en cantidades apreciables.

Extracto acuoso (A): El extracto acuoso (A), se
 concentro *in vacuo* y se obtuvo una masa de aproxima-
 damente 50g, se tomaron 5g de la masa anterior, y se di-
 solvieron en una solución al 24% (V/v) HCl en ETOH, se
 calentó en vapor durante 1 hr. se neutralizó con KOH al
 10%, a la solución obtenida se le lavó con hexano roma-
 tografiando las fracciones hexánicas en una columna con
 sílice. y eluyendo de menor a mayor polaridad.

De las fracciones eluidas con hexano se obtuvo
 un aceite (IV) de color amarillo, que dió los si-
 guientes resultados en el análisis espectroscópico:

IR (CHCl₃), cm⁻¹: 2980 (banda aguda, C-H sat); --
 2875 (banda ancha C-H de aldehído); 1680 (ban-
 da aguda, C=O); 1100 (banda ancha C-O-C) es-
 pectro 12

RMP, δ : 1.3 (t, J=8, 3H); 3.62 (c, J=7, 2H); 4.55 --
 (s, 2H); 6.52 (d, J=4, 1H); 7.2 (d, J=4, 1H); 9.61
 (s, 1H). espectro 13.

B. *Vernonia paniculata*:

La *Vernonia paniculata* fué recolectada en el Estado de Oaxaca en el mes de agosto de 1982. La planta seca se cortó en trazos pequeños, poniéndose en una columna -- con base porosa y se extrajo con hexano, el cual se concentró mediante destilación simple. El extracto obtenido es un aceite café claro (contiene la glaucólida-B y el -- diepóxido VO-5, comprobado por análisis espectroscópicos; espectro 14).

Obtención del producto III:

50 g del extracto anterior, se disolvieron en -- CHCl_3 y se percolaron por tonsil* (aproximadamente 200g). Las fracciones CHCl_3 de 200 ml se reunieron y evaporaron, se obtuvo un aceite café claro, luego se cambió el disolvente por AcOEt y en las últimas fracciones eludidas con -- este disolvente cristalizó un producto que se purificó -- con hexano - acetona, hasta pf. constante, (140-142°C). - cuyos datos espectroscópicos son los siguientes.:

IR (CHCl_3) cm^{-1} : 3600 (banda aguda, OH libre); 3450 (banda ancha, OH asociado); 3000 (banda ancha, C-H sat.); 1770 (banda ancha, C=O de anillo de cinco, α, β insat); 1750 (banda ancha, C=O éster); 1075 (banda ancha C-O éter); 1375 (banda ancha, C-O, alcohol primario); 1225 (banda ancha, C-O de éter) espectro 15

RMP δ : 1.48 (s, 3H); 2.06 (2 s, 9H); 3.48 (d, J=10, 1H) 1.91 (s, 3H); 4.96 (d, J=10, 1H); 5.81 - (t, J=4, 1H) .. espectro 16

RMP- ^{13}C (tabla I). espectro 17

Hidrogenación del producto III: Se pusieron 200 mg de III, y se hidrogenaron con Pd/C al 10% (200 mg) previamente hidrogenados, disueltos en 10 ml de EtOH, absorbiendo aproximadamente 17 ml de H₂ ($7.02 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.4 \text{ mg}$). La solución se filtró por papel, se eliminó el disolvente y cristalizó un producto que se purificó por cristalizaciones sucesivas de hex/acetona hasta pf.95-97; (IV).

IR (CHCl₃) cm⁻¹: 3600 (banda aguda, OH libre); -
3400 (banda ancha, OH asociados);
2950 (banda ancha, C-H saturado)
1750 (banda ancha, C=O);
1225 (banda ancha C-O-C éter). es
pectro 18.

RMP, δ : 1.48 (s, 3H); 1.61 (s, 3H); 1.91 (s, 3H); 2.0 (s, 3H); 2.06 (s, 3H); 2.51 (d, J=4, 1H); 2.7 (d, J=4 1H); 2.9 (s, ancha intercambia con D₂O, OH); 3.46 (d, J=10, 1H); 4.03 (s, ancho intercambia con D₂O, OH) 4.96 (d, J=10, 1H); 5.81 (dd, J=8, 4, 1H). espectro 19.

EM: M⁺+1, 399 m/e (100); 381 (M⁺-18) m/e, 339 (M⁺, -18) m/e; 279 (M⁺-42) m/e; 261 (M⁺, -18) m/e; 243 (M⁺, 18) m/e espectro 20.

*La tierra bentonita o tonsil (nombre comercial de la arcilla mexicana) es un hidrosilicato de aluminio. La proporción de ácido silícico a alúmina es de 4:1, el aluminio puede estar reemplazado en parte por el hierro y en parte por el magnesio.

La composición aproximada de la bentonita utilizada en este trabajo que corresponde a la bentonita en territorio mexicano, es la siguiente: 72.5% SiO₂, 1.5% MgO, 14% Al₂O₃, 0.8% CaO, 4% Fe₂O₃, 7.2% pérdida por calcinación, -- 7-12% humedad, con un pH = 3.21

Acetilación del producto de hidrogenación (IV):

Se disolvieron 20 mg del producto de hidrogenación en 0.5 ml de piridina y se añadió 0.5 ml de anhídrido acético se dejó a temperatura ambiente durante 20 hr. y se -- trabajaron en la forma usual; del aceite obtenido se cristalizó (hexano-acetona), un sólido blanco con pf.65-67°C - (V)

IR (CHCl₃) cm⁻¹: 3400 (banda ancha, OH); 2950 (banda ancha, C-H sat); 1760 (banda ancha, C=O α β insat); 1740 (banda ancha carbono de éster); 1370 (banda aguda, C-H sat) espectro 21

RMP; δ: 1.53 (s, 3H); 1.61 (s, 3H); 1.9 (s, 3H); 2.01 (s, 3H); 2.05 (s, 3H); 2.11 (s, 3H); 2.53 (d, J=4, 2H); 4.95 (s, 2H); 5.86 (dd, J=6, 4, 1H); espectro 22.

EM (I.Q): M⁺+1, 441 (13.4%); 423 (M⁺, -18) m/z (43.9%); 381 (M⁺, -42) (100%) m/z; 363 (M⁺, -18) (24%) m/z; 321 (M⁺, -42) (85%) m/z (M⁺, -18 (10.9%) m/z. espectro 23.

Hidrólisis del producto de hidrogenación IV :

Se pusieron 23 mg del producto de hidrogenación en 0.17 ml de MeOH absoluto más 1 ml de HCl conc., la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (24 hr), siguiendo el transcurso de la misma mediante CCF, se concentró a vacío y se separó mediante CCF-preparativa (AcOEt-hex, 9:1, - Rf.4.8), un aceite amarillo (VI).

IR (CHCl₃) cm⁻¹: 3588.9 (banda ancha, OH libre); - 3005 (banda aguda, C-H sat); 2927 (banda aguda, C-H sat); 2933 (banda aguda, C-H sat); 1756.6 (banda ancha, -CO-O, - α, β insat. anillo de 5 miembros); 1153. - (banda aguda de éter); espectro 24

RMN, δ : 1.33 (s, 3H); 1.38 (s, 3H); 1.81 (d, J=2, 3H);
5 (d, J=10, 1H); 5.15 (t, J=8, 1H); espectro-
25.

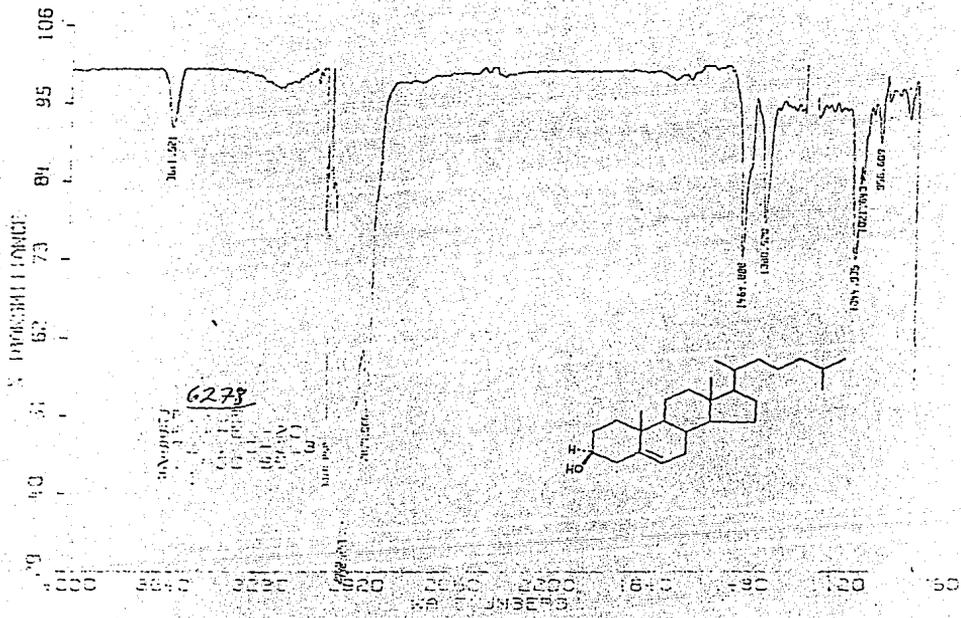
Pirólisis del producto de hidrogenación (IV): El producto de hidrogenación (IV) 40 mg, se calentó en un tubo durante 2 hr a presión ordinaria, hasta una temperatura de 190°C destilando un aceite del cual se cristalizó (hexano-acetona) un sólido blanco con pf 156-158°C (VII).

IR (CHCl₃), cm⁻¹: 3560 (banda ancha, OH asoc.); --
2920 (banda aguda C-H sat.); 1750 (banda ancha C=O de éster); 1740 (banda ancha, C=O de lactona α, β no sat.); 1370 (banda aguda, CH₃-); 1240 (banda ancha C-O C-O-C). espectro 26

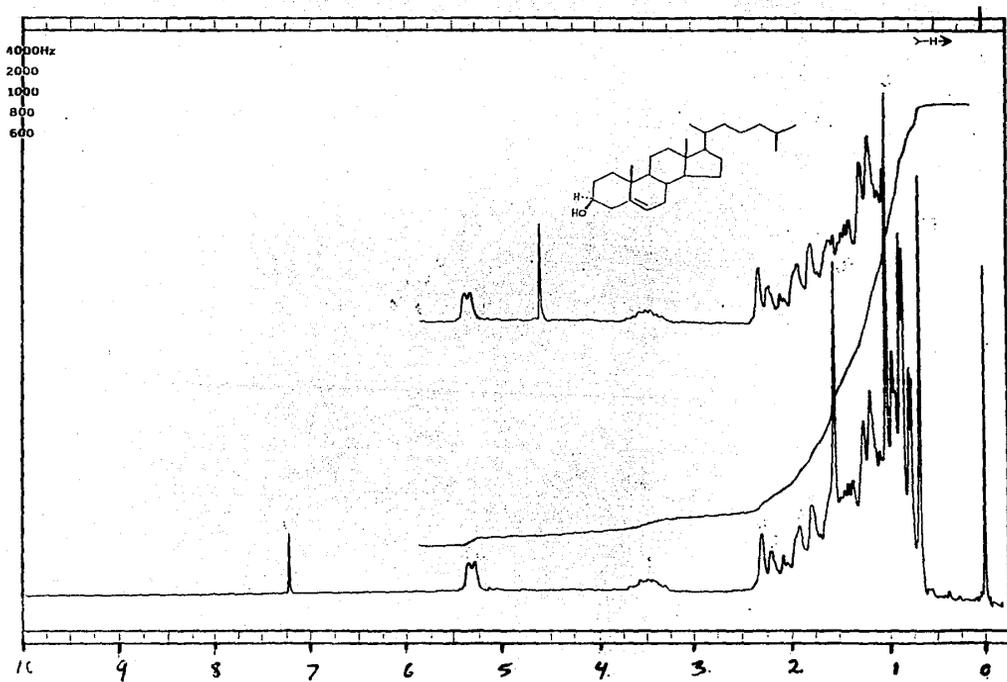
RMP, δ : 1.3 (s, 3H); 1.65 (s, 3H); 1.98 (s, 3H); 2.02 (s, 3H éster); 2.03 (s, 3H éster); 3.3 (dd, J=16, 2H, 1H); 4.28 (s, 1H); 5.75 (dd, J=3, 2 Hz 1H) espectro 27

EM, (IQ) m/z: M⁺, +1 399 (68.2%), 339 (M⁺-60) (46.3%)
321 (M⁺-18) (55.7%); 261 (M⁺-60) (100%). espec-
tro 28.

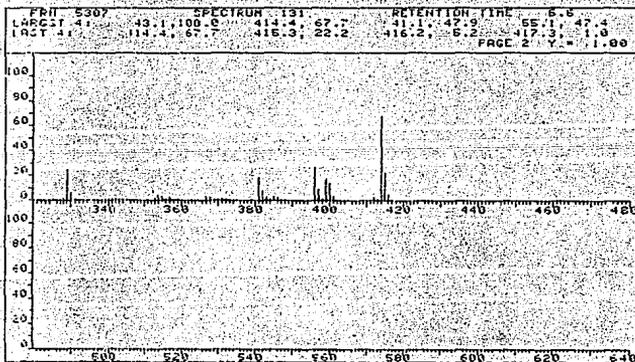
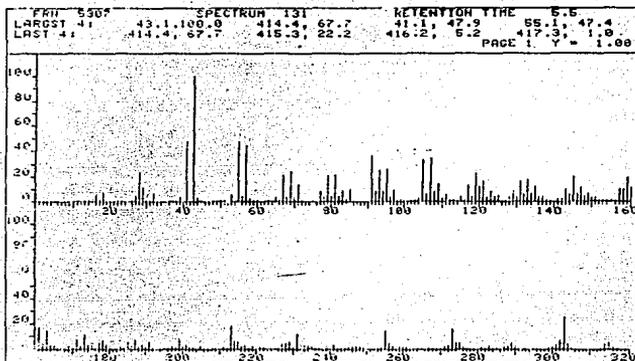
**TESIS CON
FALLAS DE ORIGEN**



Espectro 1



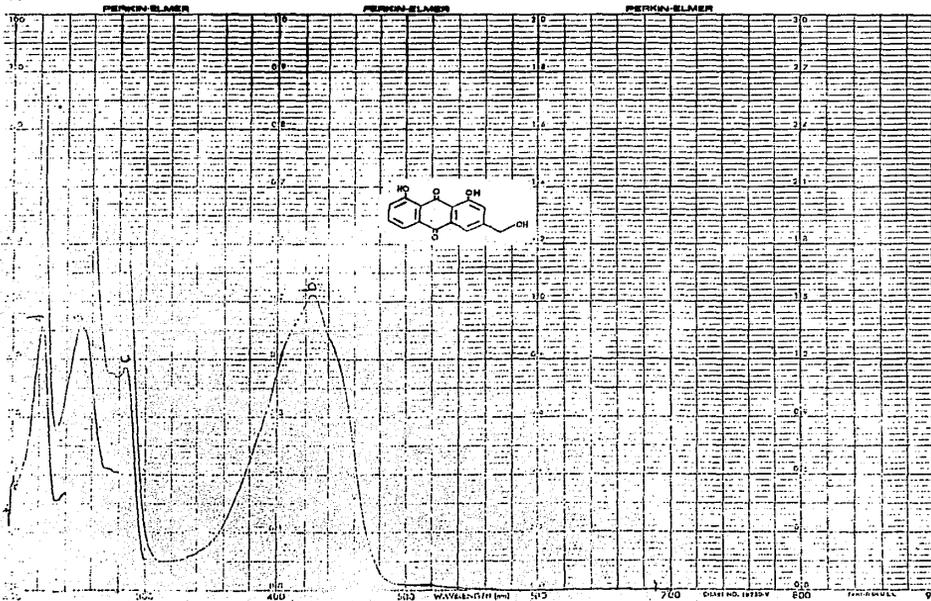
Espectro 2



Espectro 3

Espectro 4

38

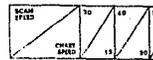


PERKIN-ELA

SPECTRUM NO. 1232
 SAMPLE Sol 26-Hen
U. Siminca
 CONCENTRATION — 0 —
 PATHLENGTH 10mm OTHER — 2 —
 SOLVENT Meth
 ACCESSORY —
 REFERENCE Meth
 EQUALIZER 5.03/5.2
C = .88 ml/5.2 d = .

BANDS	
Φ-1979E	0.24 0.32

SCANS PER MINUTATION			
A	B	C	D
1	2	1	0.2
100	30	30	30

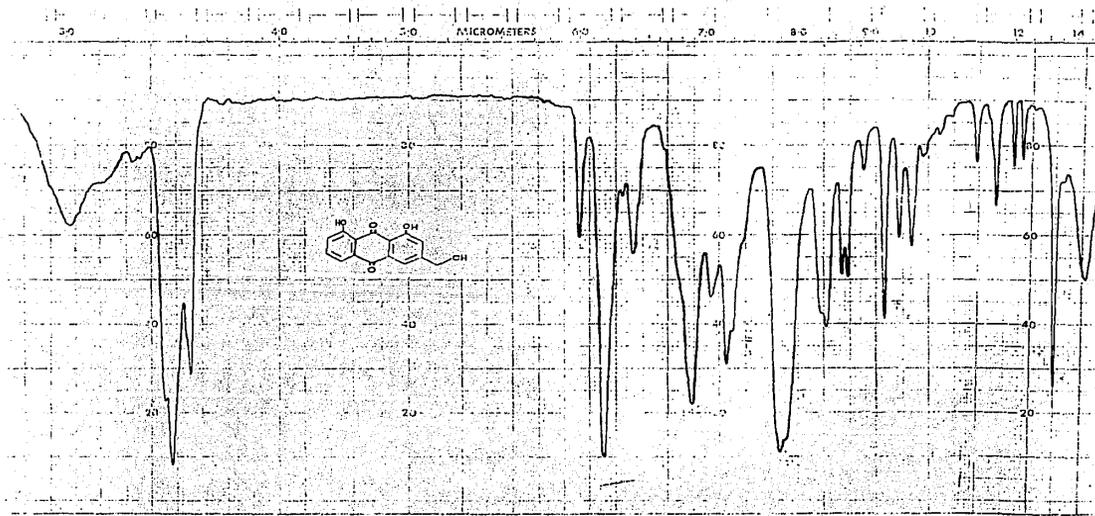


RESPONSE FAST PHASE

BANDPASS (nm)

ZERO SUPPRESSION ON

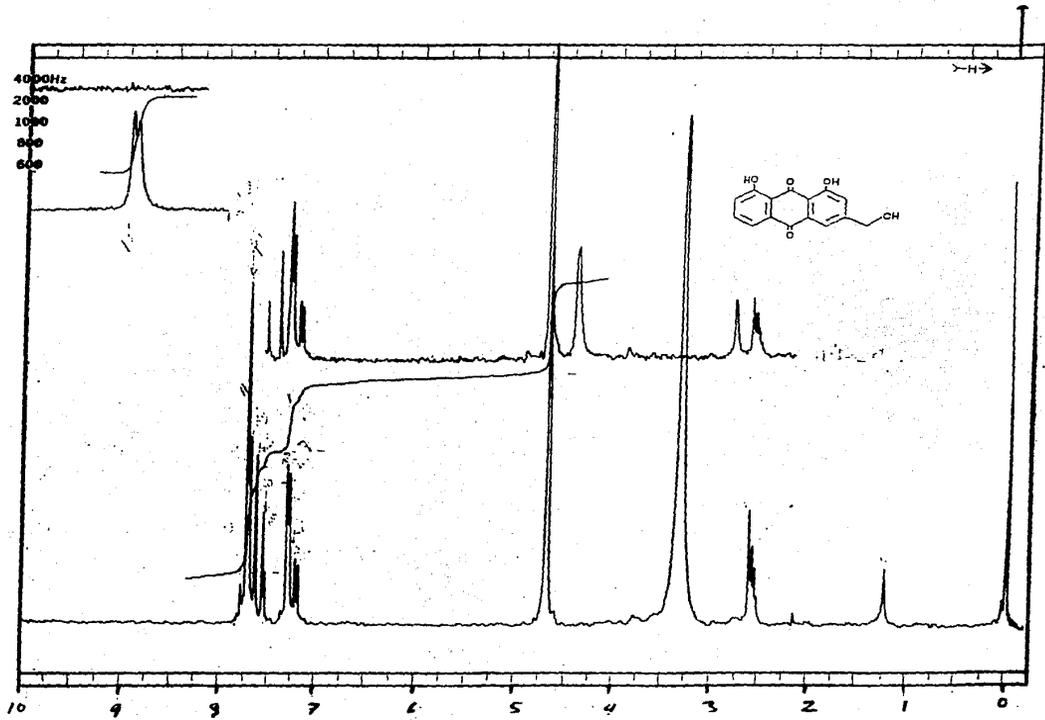
DATE 5-8-55 OPERATOR J

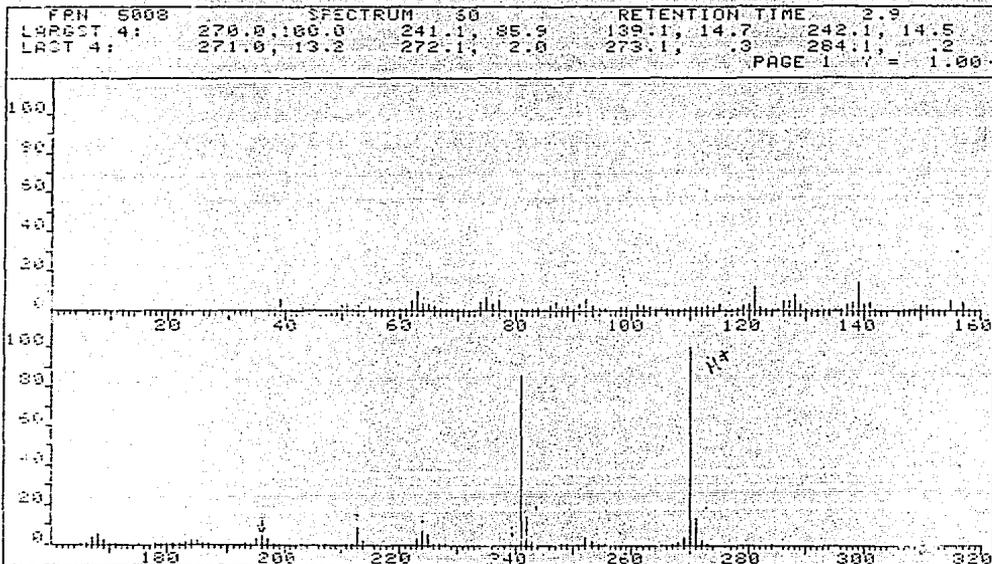


WAVENUMBER (CM⁻¹)	3000	2400	2000	1600	1500	1000	800
REMARKS							
SOLVENT							
CHCIL HEAD							
CELL PATH							
REFERENCE							
PREP. MTH							
EXPT. TIME							
LOW LIMIT							
WAVENUMBER (CM⁻¹)							
COORDINATE							
SCALING							
WAVELENGTH							
SCALING CHOICE							

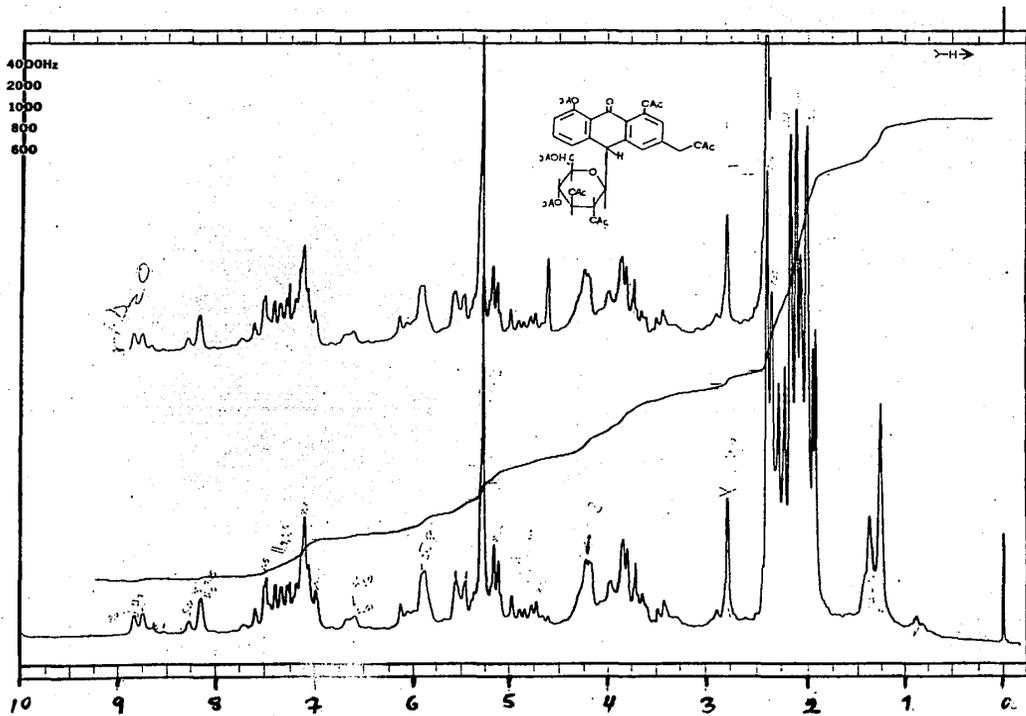
Espectro 6

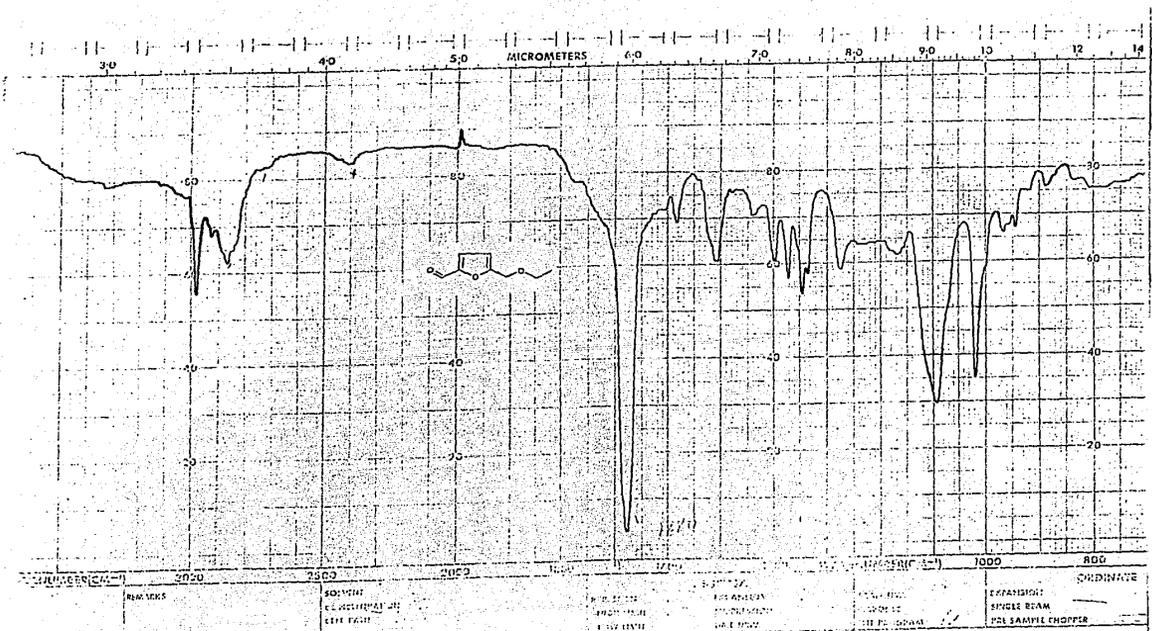
40



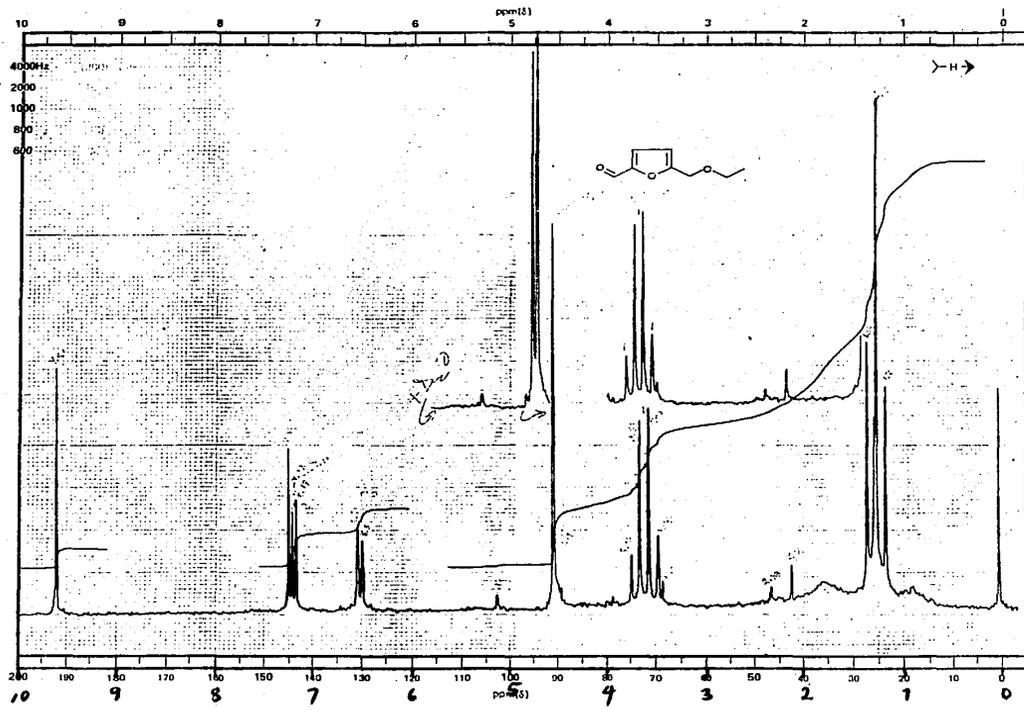


Espectro 7

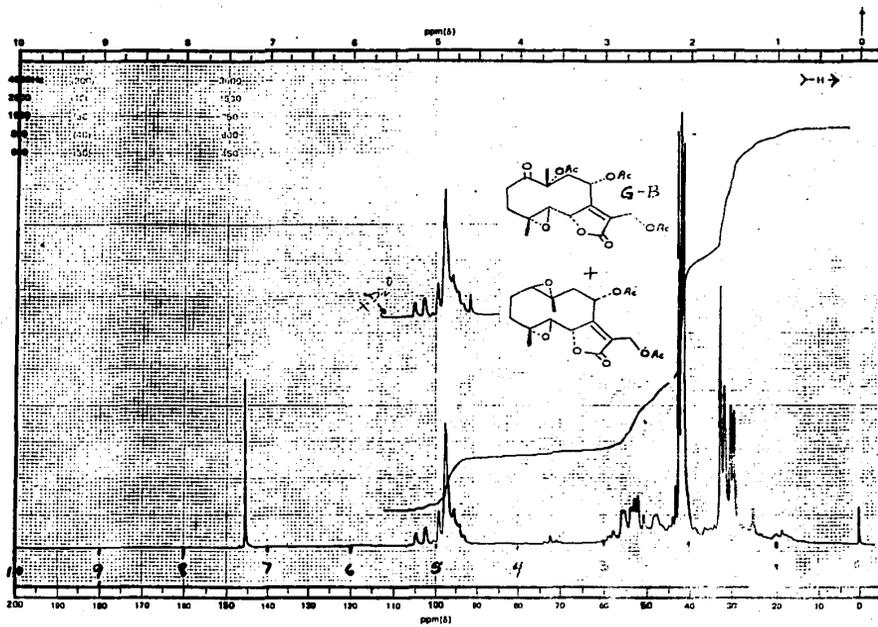




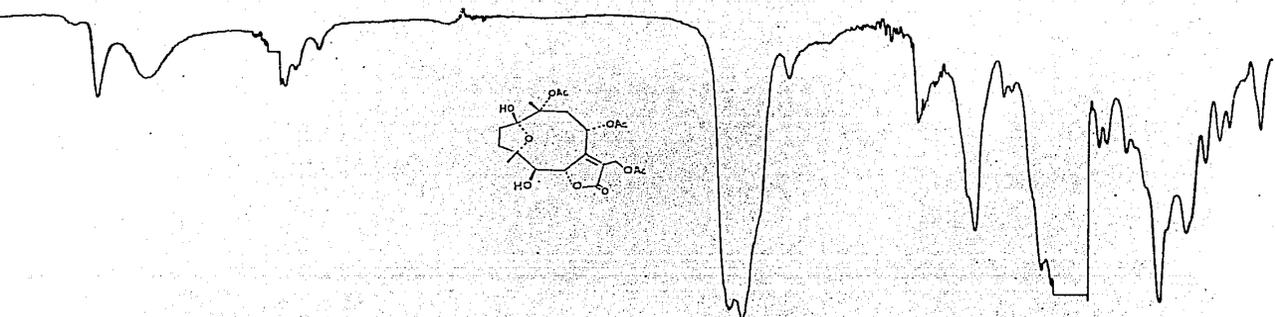
Espectro 12



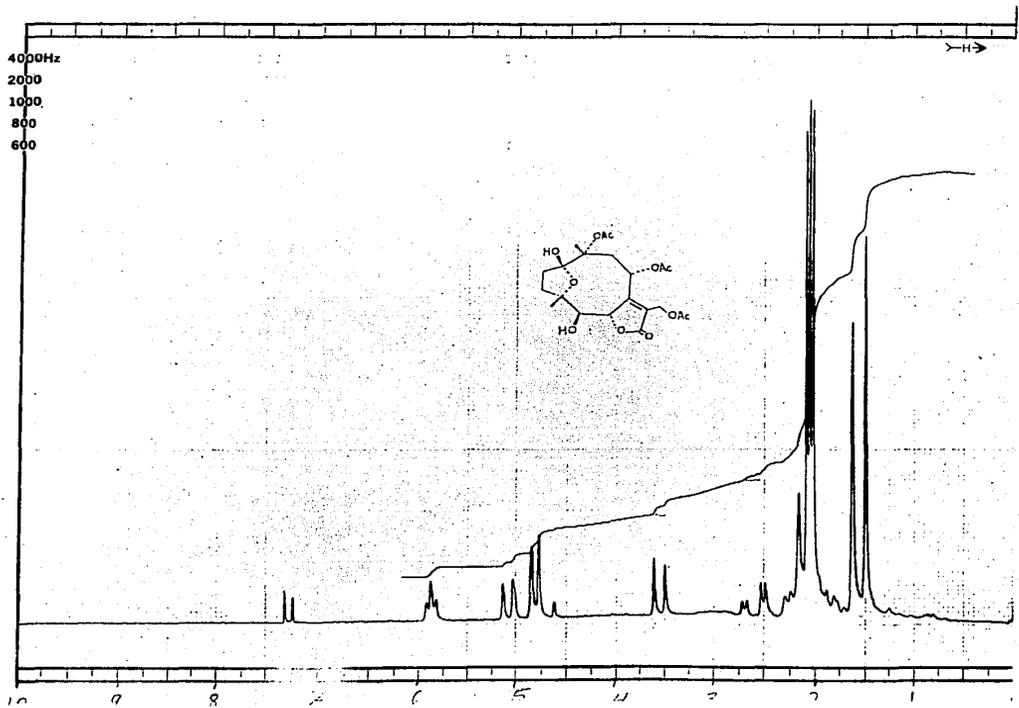
Espectro 13



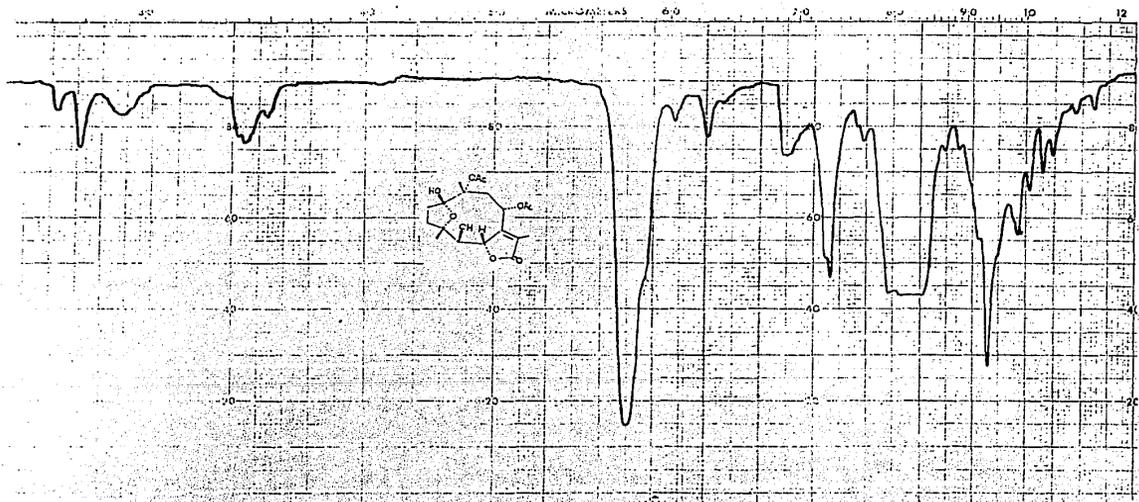
Espectro 14



Espectro 15

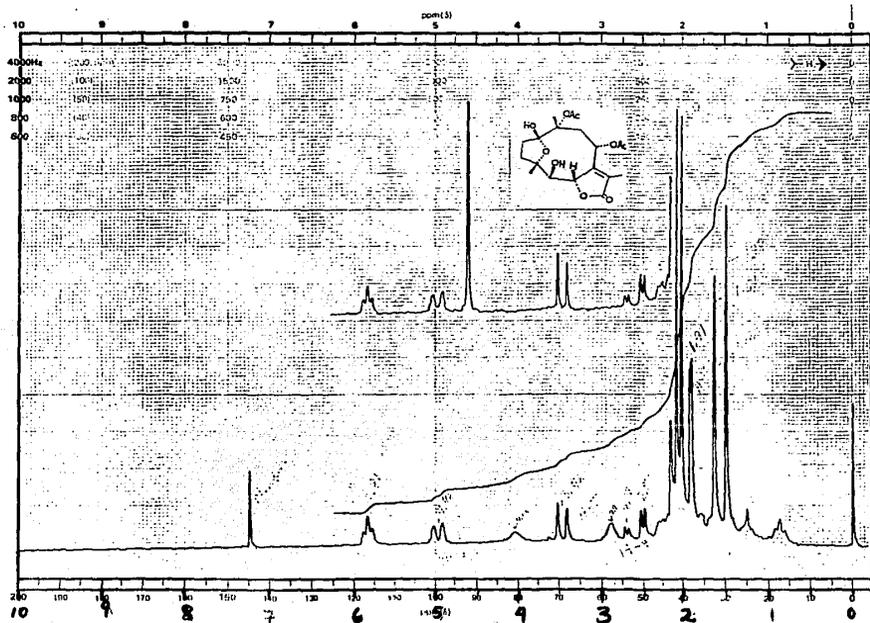


Espectro 16

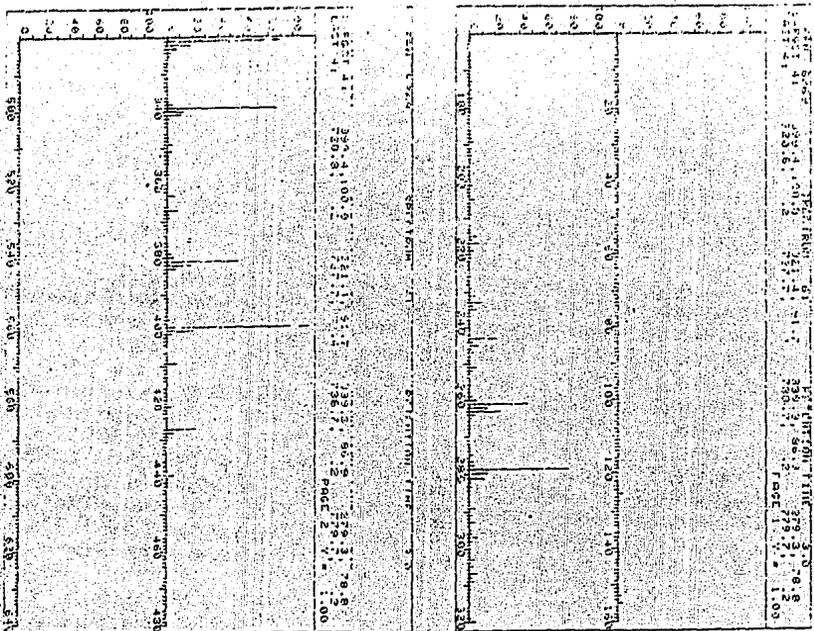


WAVENUMBER (CM ⁻¹)	2500	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	
SOLVENT	CH ₂ CL ₂		H ₂ O		H ₂ O		H ₂ O		H ₂ O	
CONCENTRATION	0.5%		0.5%		0.5%		0.5%		0.5%	
CELL PATH	0.5 cm		0.5 cm		0.5 cm		0.5 cm		0.5 cm	
REFERENCE	KBr		KBr		KBr		KBr		KBr	
WAVENUMBER (CM ⁻¹)	2500		2000		1800		1600		1400	
ABSCISSA	2500		2000		1800		1600		1400	
WAVENUMBER (CM ⁻¹)	2500		2000		1800		1600		1400	
ORF	ORF		ORF		ORF		ORF		ORF	

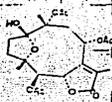
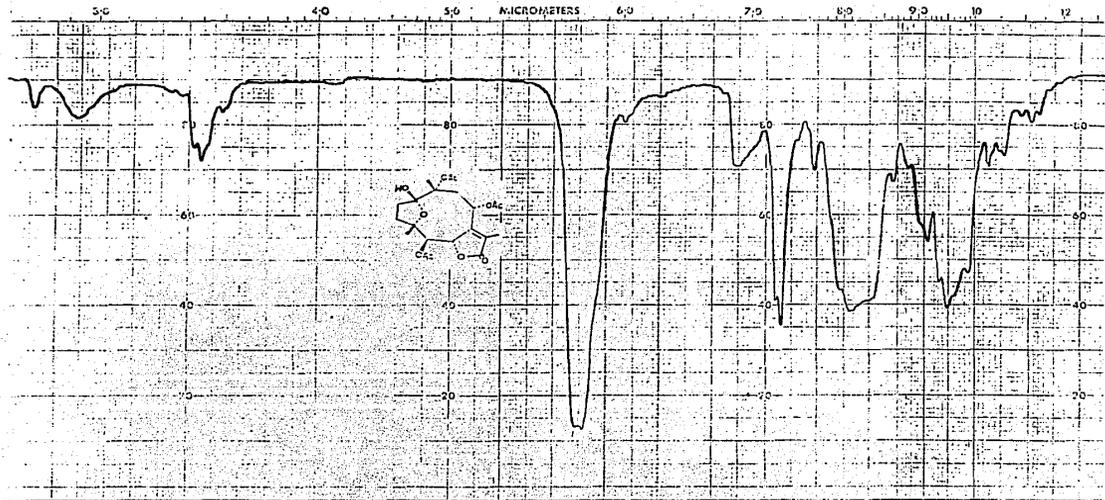
Espectro 18



Espectro 19

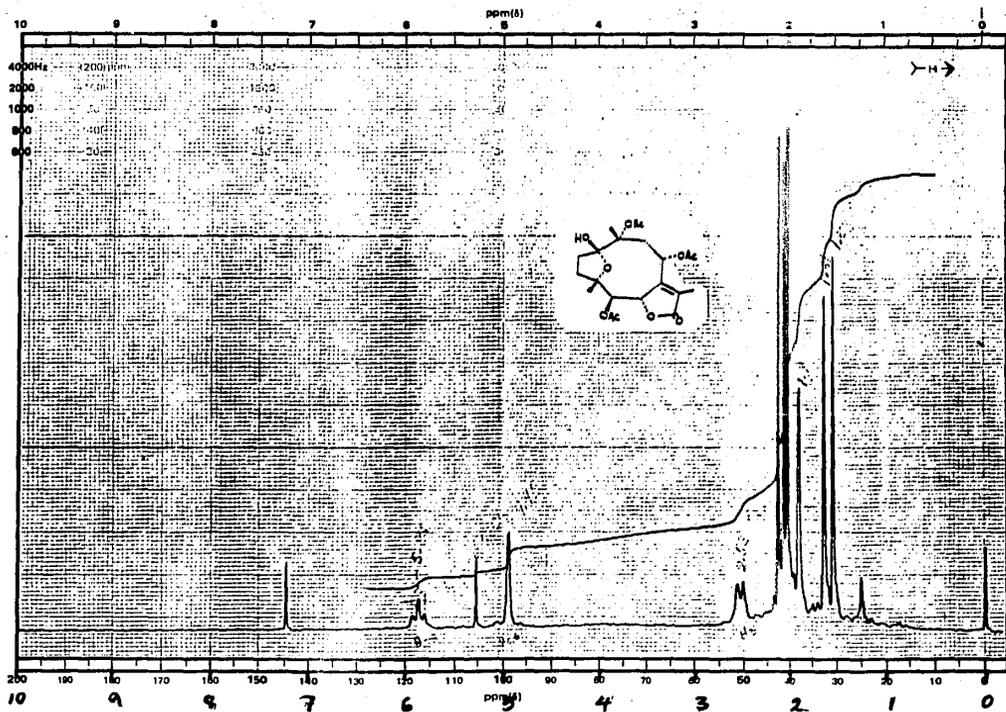


Espectro 20

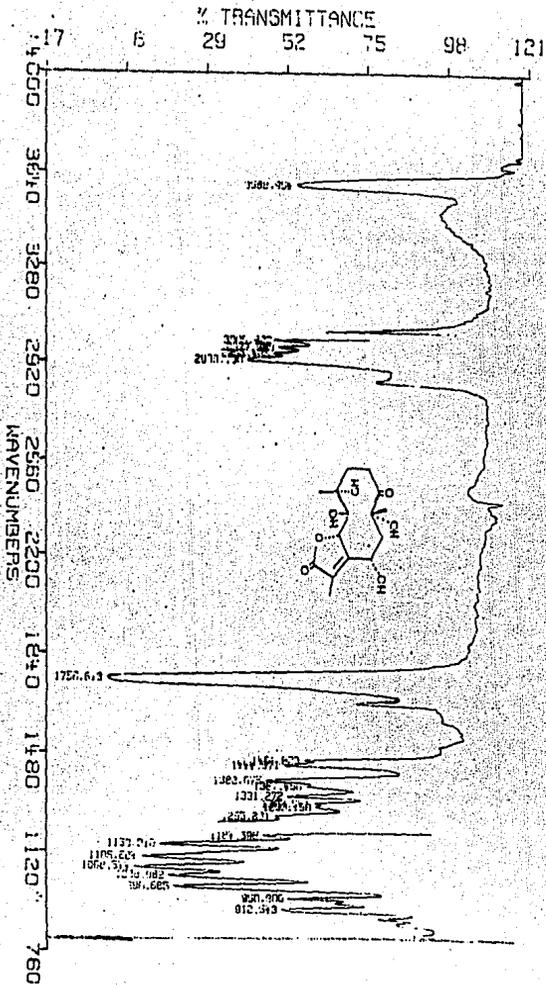


WAVENUMBER (CM ⁻¹)	REMARKS	IDENTIFICATION	EXPERIMENTAL	ANALYSIS	WAVENUMBER (CM ⁻¹)	ORIGIN
3000	115	100% H ₂ O	100% H ₂ O	100% H ₂ O	3000	100% H ₂ O
2500					2500	
2000					2000	
1500					1500	
1000					1000	
500					500	

Espetro 21

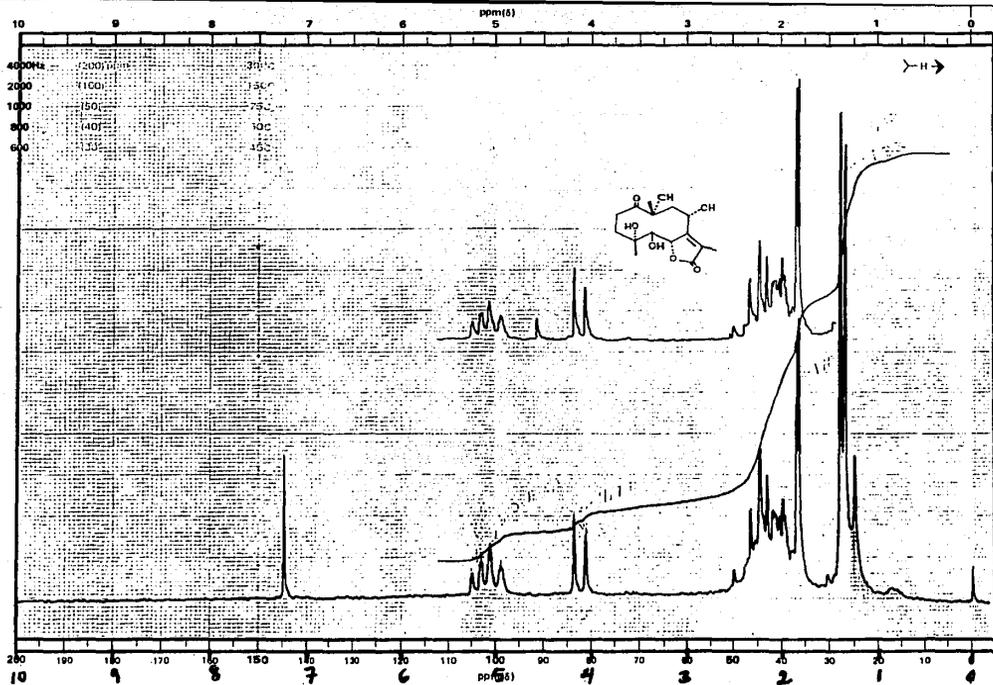


Espectro 22

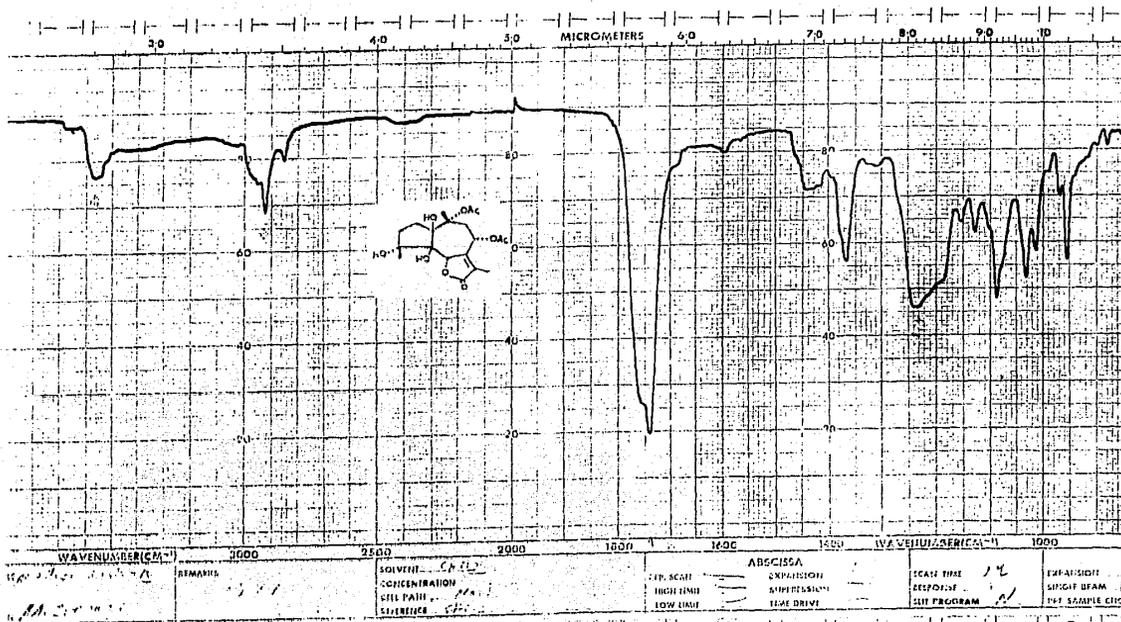


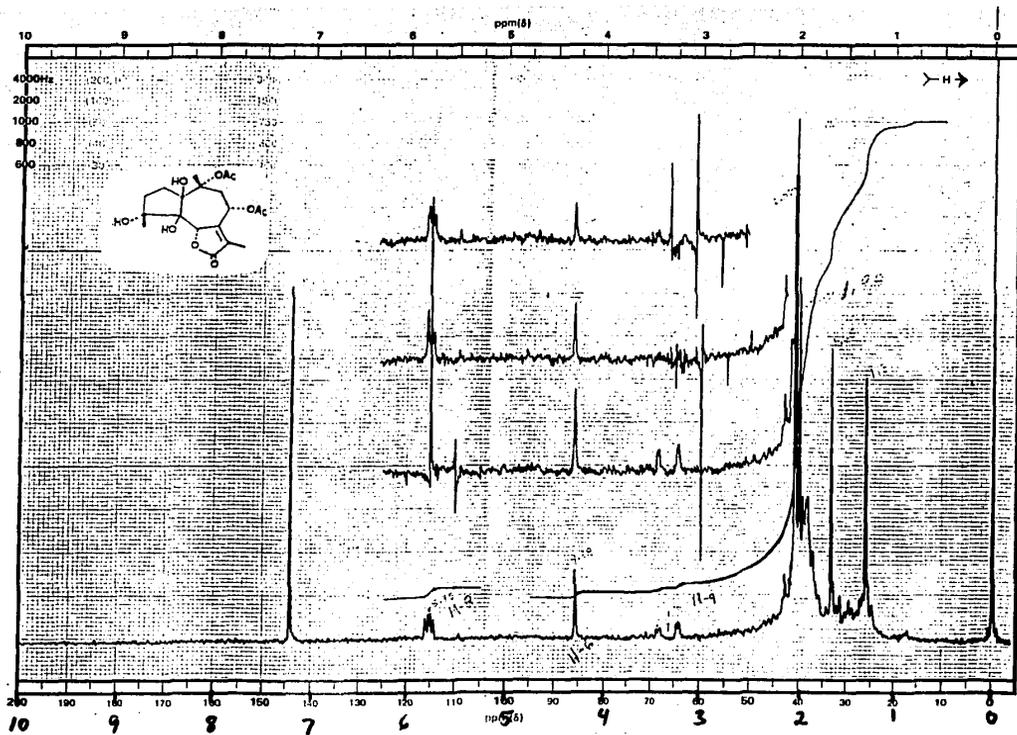
Espectro 24

1257

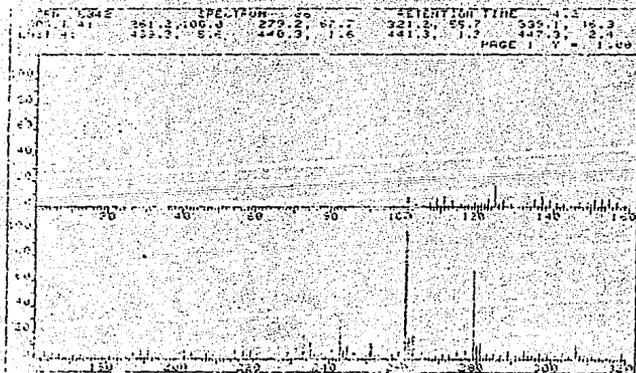
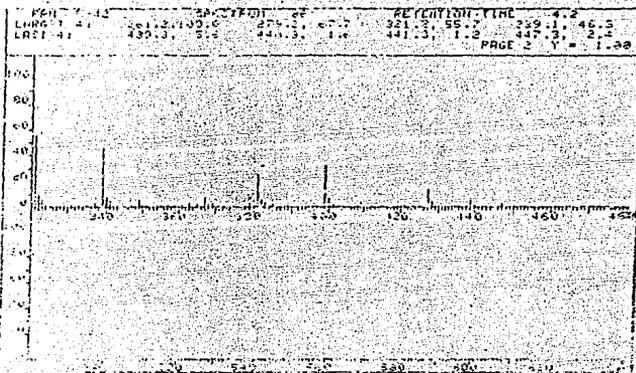


Espectro 25





Espectro 27



Espectro 28

C O N C L U S I O N E S.

- A.1.- Se logró identificar la barbaloina, la aloe-emodina así como otros dos productos (colesterol y un derivado del furfural), y se preparó el producto de acetilación de la barbaloina.
- A.2.- Se obtuvieron los espectros de IR y RMP de la barbaloina, y se reportan en éste trabajo ya que no aparecen descritos en la literatura reciente.
- B.1.- El producto de transformación por tonsil (III) resultó ser nuevo, obteniéndose por reacciones químicas de éste cuatro productos también nuevos.
- B.2.- Se identificó mediante reacciones químicas y análisis espectroscópicos, que el precursor del producto de transformación en tonsil, es la glaucolida-B.
- B.3.- Se logró obtener uno de los intermediarios que propone Bohlmann para la formación de derivados hirsutinóidos.

C O N C L U S I O N E S .

- A.1.- Se logró identificar la barbaloína, la aloe-emodina así como otros dos productos (colesterol y un derivado del furfural), y se preparó el producto de acetilación de la barbaloína.
- A.2.- Se obtuvieron los espectros de IR y RMP de la barbaloína, y se reportan en éste trabajo ya que no aparecen descritos en la literatura reciente.
- B.1.- El producto de transformación por tonsil (III) resultó ser nuevo, obteniéndose por reacciones químicas de éste cuatro productos también nuevos.
- B.2.- Se identificó mediante reacciones químicas y análisis espectroscópicos, que el precursor del producto de transformación en tonsil, es la glaucolida-B.
- B.3.- Se logró obtener uno de los intermediarios que propone Bohlmann para la formación de derivados hirsutinólicos.

VII. - B I B L I O G R A F I A.

1. - Haynes L.J., Advances in Carbohydrates, 18, 227, (1963).
2. - Haynes L.J., Advances in Carbohydrates, 20, 357, (1965).
3. - Haynes L.J. y D.K.Holdsworth. J.Chem. Soc., Part III, 2581, (1970).
4. - Wagner H., M. Rartenberger, A. Prox y H. Inouye. Mitt Dtsch Pharmz Ges., 40, 94, (1970).
5. - Kenji Makino, Akira Yagi y Itsuo Nishioka. Chem. Pharm. Bull. 22 (7), 1565-1570, (1974).
6. - Akira Yagi, Kenji Makino e Itsuo Nishioka. Chem. Pharm. Bull., 22, 1159, (1974).
7. - Giovanna Speranza, Paola Gramatica, Giuseppe Dada y Paolo Manito. Phytochemistry, 24 (7), 1571-1573, (1985).
8. - Padolina W.G., Tetrahedron, 30, 1161-1170, (1974).
9. - Catalan A.N. César, Legname Crist y De Iglesias. Phytochemistry, 24 (9), 2113-2115, (1985).
10. - Bohlmann Ferdinand, Brindopke y Rastogi. Phytochemistry, 12, 475-482, (1978).
11. - Bohlmann Ferdinand, Jakupovic, Gupta, King y Robinson., Phytochemistry, 22 (9), 2233-2237, (1981).
12. - Bohlmann Ferdinand, Ates y Jakupovic. Phytochemistry, 22 (5), 1159-1162, (1983).
13. - Kengi Makino, Akira Yagi e Itsuo Nishioka. Chem. Pharm. Bull., 21 (1), 149-156, (1956).
14. - Salmon M., G. Penieres, R. Miranda., J.Heterocycles Chem. 18, 1475, (1981).

- 15.- Nathan Joseph P. y Díaz Eduardo.
Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear
Editorial Limusa, 1a. Edición, México (1970).
- 16.- Dyer R. John.
Aplicación de espectroscopía de absorción en com-
puestos orgánicos.
Editorial Prentice Hall Internacional, 1a. Edi-
ción, New Jersey (1973).
- 17.- Taylor I.F. Jr. y W.H. Watson., Acta Cryst., B32, --
p. 107, (1976).
- 18.- Bohlmann Ferdinand, J. Jakupovic, R.K. Gupta, R.M. King.
y H. Robinson., Phytochemistry, 20, 473-480, (1981).
- 19.- Bohlmann Ferdinand, Ch. Zdero, R.M. King y H. Robin-
son., Phytochemistry. 21 (3), 695-699, (1982).
- 20.- López Bello Guadalupe.
Nueva lactona sesquiterpénica aislada de Vernonia
alamani, D.C, Tesis de lic. U.N.A.M. Fac. Quími-
ca, asesor M. en C. Mariano Martínez V.
- 21.- Geissman T.A.
Principles of Organic Chemistry
Editorial W.H. Freeman and Company, 3a. Edición
San Francisco (1968).
- 22.- Bevan John A.
Fundamentos de Farmacología.
Editorial Harla, 2a. Edición, México (1982).
- 23.- Sánchez S. Oscar.
La flora del Valle de México.
Editorial Herrero, 1a. Edición, México (1969).