



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LACTONAS SESQUITERPÉNICAS DERIVADAS DEL
GERMACRANO: SU ELUCIDACIÓN ESTRUCTU-
RAL POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS
Y QUÍMICOS

M O N O G R A F I A

Que para obtener el Título de
Q U Í M I C O
P r e s e n t a

JOSE GUADALUPE VILLARRUEL OROZCO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACTURA DE QUÍMICA

LAB. TESIS 1979
ABG. M.T. 566 363
FECHA _____
PREO _____
\$ _____

FACTORES RESOLUTIVOS DERIVADAS DEL
GEMACRANO EN ELUCIDACION ESTRUCTU
RAL POR LAS ESPECTROSCOPICOS
MIGOS



MONOGRAFIA
que para obtener el Título de
QUÍMICO
Presenta
JOSE GUADALUPE VILLARDEL OROSCO

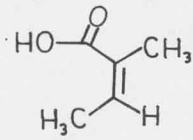
Jurado
asignado:

PRESIDENTE	PROFR.	ALFONSO ROMO DE VIVAR
VOCAL	PROFR.	ALFREDO ORTEGA HERNANDEZ
SECRETARIO	PROFR.	EUGENE A. BRATOEFF TITEFF
1er. SUPLENTE	PROFRA.	YOLANDA CABALLERO ARROYO
2do. SUPLENTE	PROFR.	CARLOS GUERRERO RUIZ

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Sustentante: JOSE GUADALUPE VILLARRUEL OROZCO

Asesor: EUGENE A. BRATOEFF TITEFF



T

El me entenderá.

A mis padres,
quienes nunca perdieron la esperanza,
y continuamente me motivaron y apoyaron.

Quiero mediante estas líneas manifestar mi agradecimiento al Dr. Eugene A. -- Bratoeff por la ayuda que en diferentes - aspectos me brindó, por la confianza que siempre me demostró, y por todo el tiempo que pacientemente esperó, desde el principio hasta la terminación de este trabajo.

C O N T E N I D O

	Página
PROLOGO.....	9
I. INTRODUCCION.....	11
A. TERPENOS.....	12
1. Aceites Esenciales.....	12
2. Terpenos y la Regla del Isopreno.....	12
3. Clasificación de Terpenos.....	13
4. Origen Biosintético de los Terpenos.....	14
a. El ácido mevalónico.....	14
b. El pirofosfato de 3-isopentenilo.....	15
5. Biosíntesis de Algunos Terpenos.....	15
a. El geraniól.....	16
b. El farnesól.....	16
c. El geranillinaloól.....	16
d. El escualeno.....	17
e. El fitoéno.....	17
6. Ejemplos de Terpenos.....	17
a. Hemiterpenos.....	17
b. Monoterpenos.....	18
c. Sesquiterpenos.....	18
d. Diterpenos.....	18
e. Triterpenos.....	19
f. Tetraterpenos.....	20
B. SESQUITERPENOS Y LACTONAS SESQUITERPENICAS.....	21
1. Los Sesquiterpenos como Base Taxonómica Botánica.....	21
2. Pirofosfato de Farnesilo: Precursor Biosintético de los Compuestos Sesquiterpénicos.....	21

3.	Lactonas Sesquiterpénicas.....	23
II.	NOMENCLATURA.....	26
A.	SISTEMAS DE NOMENCLATURA ADOPTADOS EN ESTA MONOGRAFIA.....	27
B.	NOMENCLATURA SISTEMÁTICA DE LOS TIPOS MÁS IMPORTANTES (en relación a esta monografía) DE LACTONAS SESQUITERPÉNICAS.....	27
1.	Numeración de los Esqueletos de Carbono de los Hidrocarburos Base.....	27
2.	Reglas Básicas de Nomenclatura.....	28
3.	Ejemplos (de Productos Naturales).....	29
a.	Germacranólidas.....	29
b.	Guaianólidas.....	30
c.	Eudesmanólidas.....	30
d.	Elemanólidas.....	31
e.	Pseudoguaianólidas.....	31
C.	NOMENCLATURA DE DERIVADOS SESQUITERPENOIDES.....	31
1.	Sistemas de Nomenclatura.....	31
2.	Ejemplos.....	32
D.	NOMENCLATURA DE DERIVADOS DE ESTRUCTURA SESQUITERPENÓIDE DEGRADADA.....	34
1.	Derivados de la Butanólida.....	34
a.	Reglas de Nomenclatura.....	34
b.	Ejemplos.....	35
2.	Compuestos Bicíclicos.....	36
a.	Reglas de Nomenclatura.....	36
b.	Ejemplos.....	37

III. RESUMENES DE ELUCIDACION ESTRUCTURAL.....	39
A. GUIA A LA PRESENTACION DE LOS RESUMENES.....	40
1. Abreviaturas.....	40
2. Renglón de "Origen".....	40
3. Sección de Espectroscopía.....	41
4. Sección de Reacciones Químicas y Derivados.....	42
5. Renglón de Referencias Principales.....	43
B. LISTA DE COMPUESTOS.....	44
C. RESUMENES (REVISION BIBLIOGRAFICA).....	48
IV. CONCLUSION.....	139
A. UBICACION DE LA FUNCION LACTONICA.....	140
B. OTROS GRUPOS FUNCIONALES COMUNMENTE PRESENTES... 140	
1. Esteres.....	140
2. Grupos Oxhidrilo.....	141
3. Grupos Ceto y Grupos Formilo.....	141
4. Anillos Furanoides.....	141
5. Grupos Epóxido (anillo oxiránico).....	141
6. Dobles Ligaduras Carbono-Carbono.....	141
7. Otras Funciones.....	142
V. BIBLIOGRAFIA.....	143

PROLOGO

El interes fundamental de la ciencia por las lactonas sesquiterpénicas es el de poder llegar a utilizarlas de alguna forma como agentes anticancerígenos. Las propiedades citotóxicas e inhibitoras del crecimiento de ciertos tipos de tumores cancerosos han sido ya ampliamente investigadas y comprobadas en lactonas sesquiterpénicas con ciertas características estructurales(65).

El objetivo que siempre se mantuvo en mente al escribir esta monografía, fue el de que resultase de la mayor utilidad posible. Dicha utilidad se pretende que la encuentre tanto el investigador como el estudiante interesados en este tipo de compuestos desde el punto de vista de su elucidación estructural, ya que dicho aspecto es el básico tratado en la misma.

El investigador podrá encontrar en ella para un compuesto dado: su estructura, constantes físicas, origen botánico, así como datos espectroscópicos exactos y una relación de las principales reacciones químicas que se efectuaron para elucidar la estructura de dicho compuesto. El investigador tambien encontrará en ella numerosas referencias bibliográficas que le conducirán a la literatura en la cual podrá encontrar mayor y mas de tallada información que la que se proporciona en este trabajo.

El estudiante de química orgánica podrá encontrar en esta monografía (en particular en cada uno de los resúmenes de elucidación estructural) un ejercicio muy efectivo de espectroscopía aplicada. Al estudiar la misma, este podrá realizar un repaso definitivamente muy saludable de las reacciones químicas fundamentales de los grupos funcionales correspondientes, así como tambien el aprendizaje básico de las reacciones específicas de

compuestos polifuncionales. Y al leerla, el estudiante podrá - llevar a cabo un ejercicio considerablemente instructivo de nomenclatura de compuestos relativamente complejos con varios grupos funcionales en su estructura; el capítulo de "Nomenclatura" ha sido escrito principalmente con la finalidad de proporcionar al estudiante un complemento en este tema.

Finalmente se desea afirmar, que el autor mismo de esta monografía, definitivamente ha obtenido de ella al escribirla - (entre otros beneficios) precisamente lo que el pretende que otros estudiantes logren al leerla.

C A P I T U L O I

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

A. TERPENOS

B. SESQUITERPENOS Y LACTONAS SESQUITERPENICAS

A. TERPENOS

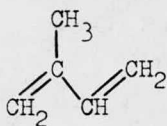
1. Aceites Esenciales.

A todos nosotros nos es familiar el agradable olor que -- despiden la planta de menta (conocida también como hierbabuena) cuando removemos levemente sus hojas; y hemos tenido una experiencia similar al estropear ligeramente un geranio o un rosál. Desde la antigüedad el hombre se interesó en las sustancias na turales que producen estos olores, para efectos medicinales ó -- simplemente por su agradable olor; y de varias formas logró con centrarlas de las plantas en forma de aceites a los cuales dió en llamar aceites esenciales.

2. Terpenos y la Regla del Isopreno.

La mayor parte de los aceites esenciales consiste de compuestos volátiles con estructuras que contienen diez ó quince -- átomos de carbono (C_{10} ó C_{15}). Dichos compuestos pertenecen a un gran grupo de productos naturales conocidos químicamente como terpenos los cuales se encuentran en gran abundancia y varie dad en las plantas.

Desde un principio en que se empezaron a estudiar estos -- compuestos, se descubrió el hecho de que todos ellos contenían un múltiplo de cinco átomos de carbono. Posteriormente, al establecer las estructuras de los terpenos, se reconoció que la -- mayor parte de dichas estructuras podían ser subdivididas en -- unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno). A raíz de estas observaciones se formuló la llamada "Regla del Isopreno" en la que se dice que un terpeno sigue la regla del isopreno si su es



Isopreno

queleto de carbono se puede subdividir en unidades de isopreno unidas "cabeza-cola"(106). Sin embargo, posteriormente se reconoció que dicha regla era demasiado exclusiva, ya que muchos terpenos no la seguían. Y al profundizar en los orígenes biológicos de las estructuras de muchos terpenos se estableció que - si bien el producto natural aislado no seguía la regla del isopreno, dicho producto efectivamente si procedía de un precursor ó precursores que si seguían dicha regla.

3. Clasificación de Terpenos.

Los terpenos (ó compuestos terpenóides) se pueden clasificar dependiendo del número de átomos de carbono que contiene su esqueleto de carbono; y así se tiene:

C_5	hemiterpenos
C_{10}	monoterpenos
C_{15}	sesquiterpenos
C_{20}	diterpenos
C_{30}	triterpenos
C_{40}	tetraterpenos
$(C_5)_n$	politerpenos

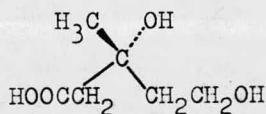
Las fórmulas de muchos terpenos son efectivamente un múltiplo de la fórmula del isopreno, C_5H_8 . Pero también abundan los compuestos terpenoides con diferentes funciones de oxígeno.

Igualmente es común encontrar compuestos terpenoides formando ésteres con ácidos carboxílicos, formando glucósidos, e incluso combinados con proteínas.

4. Origen Biosintético de los Terpenos.

a. El ácido mevalónico.

Si bien la estructura de muchos terpenos se puede subdividir en unidades de isopreno, los terpenos realmente no son biosintetizados a partir del isopreno. Aún el isopreno mismo, hasta la fecha no há sido aislado como producto natural de ninguna planta. El precursor biológico de todos los terpenos, y también de los carotenos y esteroides (Los carotenos realmente pueden ser considerados como un tipo de terpenos.) es el ácido mevalónico (3-metil-3,5-dihidroxipentanóico) aislado por primera vez de fuente natural en 1956(111).



Acido mevalónico

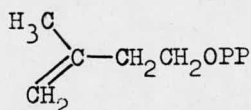
El ácido mevalónico a su vez procede del ácido acético -- vía acetil coenzima A (CoASH). Lo siguiente es una breve descripción del proceso biosintético que dá origen al ácido mevalónico:

Dos moléculas de acetil coenzima A se condensan para dar una molécula de acetoacetil coenzima A y liberar una molécula de CoASH. Enseguida una molécula de acetoacetil coenzima A reacciona (vía una condensación aldólica) con otra molécula de acetil coenzima A para dar una molécula de β -hidroxi- β -metilglutaril coenzima A y liberar una molécula de CoASH. Despues

dos moléculas de NADPH (fosfato reducido del dinucleótido de adenina y nicotinamida) reaccionan con una molécula de β -hidroxib β -metilglutaril coenzima A (en dos pasos) para reducir a esta - última finalmente al ácido mevalónico.

b. El pirofosfato de 3-isopentenilo.

El ácido mevalónico, como precursor biosintético de los terpenos y esteroides, es aún "procesado" biosintéticamente para dar origen a lo que es realmente la unidad isoprenóide biológica: el pirofosfato de 3-isopentenilo.

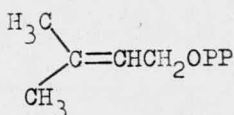


Pirofosfato de 3-isopentenilo

Para formar este compuesto, el ácido mevalónico es inicialmente fosforilado (en dos pasos) por dos moléculas de -- ATP (trifosfato de adenosina) para dar el 5-pirofosfato del ácido mevalónico. Enseguida se lleva a cabo una descarboxilación concertada con una eliminación propiciada mediante la fosforilación (con ATP) del grupo oxhidrilo en C-3. El producto final es el pirofosfato de 3-isopentenilo.

5. Biosíntesis de Algunos Terpenos.

Una reacción fundamental en la ruta biosintética de los - terpenos es la isomerización del pirofosfato de 3-isopentenilo (catalizada por la enzima isomerasa) al pirofosfato de 2-isopen \underline tenilo.



Pirofosfato de 2-isopentenilo

a. El geraniól.

Una vez formado el pirofosfato de 2-isopentenilo, - este reacciona (cabeza-cola) con otra molécula de pirofosfato - de 3-isopentenilo para dar el pirofosfato de geranilo el cual - por hidrólisis dá finalmente el geraniól (Ver ejemplos de terpe- nos), un alcohol monoterpénico acíclico que se encuentra en el aceite esencial de los geranios.

b. El farnesól.

El pirofosfato de geranilo a su vez puede reaccio- nar (cabeza-cola) con otra molécula de pirofosfato de 3-isopen- tenilo para dar el pirofosfato de farnesilo (El pirofosfato del trans-farnesilo es el precursor biosintético de las lactonas -- sesquiterpénicas.) el cual por hidrólisis dá finalmente el far- nesól (Ver ejemplos de terpenos), un alcohol sesquiterpénico -- acíclico que se encuentra en los aceites esenciales de varias - plantas, entre ellas el té de limón.

c. El geranillinaloöl.

El pirofosfato de farnesilo a su vez puede reaccio- nar (cabeza-cola) con otra molécula de pirofosfato de 3-isopen- tenilo para dar el pirofosfato de geranilgeranilo. Este compues- to es el precursor de cientos de diterpenos los cuales pueden - ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos y policíclicos. Un e-- jemplo es el geranillinaloöl (Ver ejemplos de terpenos), un al- cohool diterpénico acíclico que se encuentra en el aceite esen- cial del jazmín.

d. El escualeno.

Otra reacción importante del pirofosfato de farnesilo es el acoplamiento reductivo de dos moléculas (cola-cola) de este compuesto para dar el escualeno (Ver ejemplos de terpenos). El escualeno como tal se encuentra en el aceite de hígado de tiburón (de ahí el nombre del compuesto). En las plantas no se encuentra el escualeno, pero su intervención como precursor biosintético de los esteroides si há sido establecida(106). De acuerdo a la clasificación de los terpenos, el escualeno es un triterpeno acíclico.

e. El fitoeno.

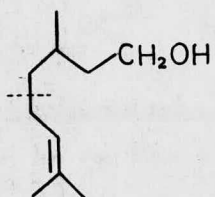
El pirofosfato de geranylgeranilo también puede acoplarse reductivamente (cola-cola) como el pirofosfato de farnesilo. En este caso el producto es un tetraterpeno acíclico, el fitoéno (Ver ejemplos de terpenos). El fitoéno es el precursor de los carotenos, entre ellos el β -caroteno (Ver ejemplos de terpenos) que se encuentra en las zanahorias. El β -caroteno es un tetraterpeno bicíclico, y es la sustancia que utiliza el organismo para producir vitamina A (Ver ejemplos de terpenos). Estructuralmente la vitamina A es un alcohol diterpénico monocíclico.

6. Ejemplos de Terpenos.

(Las uniones entre las unidades de isopreno están indicadas con líneas punteadas.)

a. Hemiterpenos (C_5).

Los hemiterpenos no han sido aislados de ninguna planta. Estos son en efecto precursores biosintéticos de los demás terpenos. Dichos precursores son por excelencia el pirofosfato de 3-isopentenilo y el pirofosfato de 2-isopentenilo.

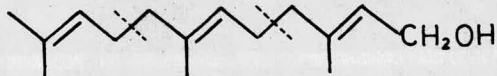
b. Monoterpenos (C_{10}).

Geraniól

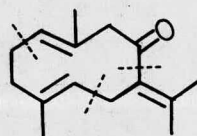


Limoneno

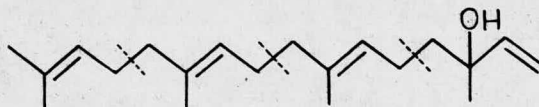
El limoneno es un monoterpeno monocíclico que se encuentra en el aceite esencial del limón.

c. Sesquiterpenos (C_{15}).

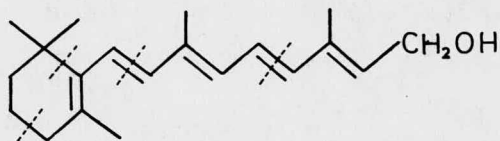
Farnesol



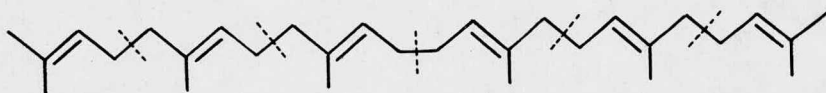
Germacrona

d. Diterpenos (C_{20}).

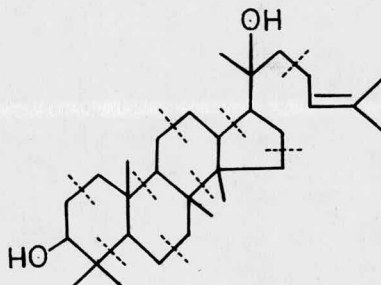
Geranillalol

Vitamina A₁ (Retinól)

e. Triterpenos (C₃₀).

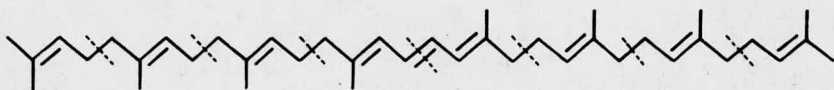


Escualeno

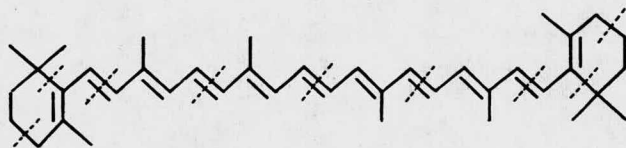


Dammarendiól (un esteról)

Los esteroides se pueden considerar como un tipo especial de triterpenos cuyas estructuras isoprenoides han sido modificadas a mayor o menor grado por diferentes mecanismos, entre ellos unos de transposición (de metilos) y otros de degradación. En este ejemplo, el dammarendiól, como se puede apreciar, aún conserva la estructura isoprenoide.

f. Tetraterpenos (C_{40}).

Fitoéno

 β -Caroteno

B. SESQUITERPENOS Y LACTONAS SESQUITERPÉNICAS

1. Los Sesquiterpenos como Base Taxonómica Botánica.

Los sesquiterpenos son los productos naturales mas abundantes y mas extensamente distribuidos en el reino vegetal. Esos contienen esqueletos de carbono isoprenoides (divisibles en unidades de isopreno), ó esqueletos isoprenoides modificados por transposiciones. Los compuestos sesquiterpénicos son útiles para establecer relaciones taxonómicas entre las plantas, ya que es común encontrar relaciones entre el origen botánico de una planta y la estructura de los sesquiterpenos presentes en esta. Tal es el caso entre las especies de la familia de las Compuestas y las lactonas sesquiterpénicas que en estas se encuentran.

2. Pirofosfato de Farnesilo: Precursor Biosintético de los Compuestos Sesquiterpénicos.

El pirofosfato de farnesilo es el precursor biosintético de los sesquiterpenos. Algunos de los compuestos que derivan inmediatamente de este son:

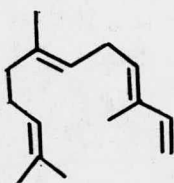
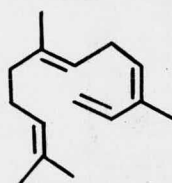
El farnesól (mencionado en la sección anterior) formado por hidrólisis del pirofosfato de trans-farnesilo.

El nerolidól, que se encuentra en el aceite esencial de varias flores; p.e. Melaleuca viridiflora Soland(107), el cual es formado por una transposición alílica del pirofosfato de farnesilo y subsecuente hidrólisis del producto de transposición.

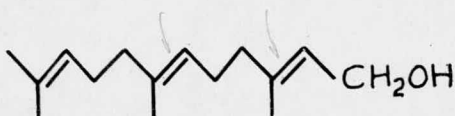


Nerolidól

Los farnesenos, formados por eliminación de ácido pirofórico del pirofosfato de farnesilo, ó por deshidratación del farnesól, uno de los cuales, el α -farneseno, se encuentra en la cera de la epidermis de cierto tipo de manzanas.

trans- α -farnesenocis- α -farneseno

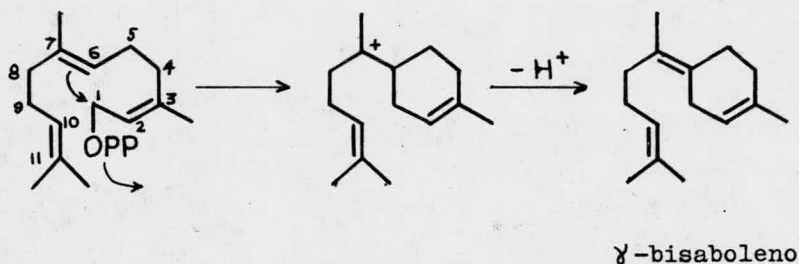
El farnesól puede tener efectivamente cuatro isómeros dependiendo de la geometría de sus dobles ligaduras en las posiciones 2,3 y 6,7.



trans, trans-farnesól

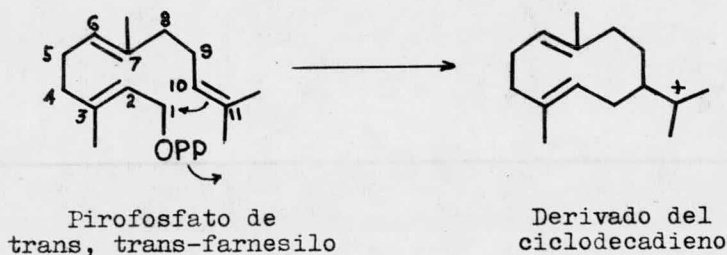
Los cuatro isómeros correspondientes serían: el cis, cis; el cis, trans; el trans, cis; y el trans, trans. La ciclización de los diferentes isómeros del farnesól, seguida de las requeri

das transposiciones, dan origen a los esqueletos de carbono de los compuestos sesquiterpénicos. Como ejemplo sencillo de dichas ciclizaciones, se tiene al γ -bisaboleno (un producto natural), el cual es un sesquiterpeno monocíclico formado por la ciclización del pirofosfato del 2,3-cis-6,7-trans-farnesilo entre las posiciones 1 y 6.

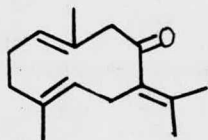


3. Lactonas Sesquiterpénicas.

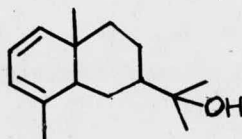
El precursor biosintético de las lactonas sesquiterpénicas y otros compuestos relacionados a estas es el pirofosfato de trans, trans-farnesilo. El paso inicial es la formación de un intermediario con estructura de un derivado del ciclodecadieno (el cual es el precursor de las germacranólidas), por la ciclización entre las posiciones 1 y 10 (según la numeración en el pirofosfato de farnesilo).



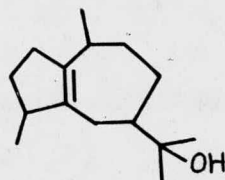
Inmediatamente derivan de dicho intermediario compuestos tales como la germacrona, el occidentalól y el guaiól.



Germacrona



Occidentalól



Guaiól

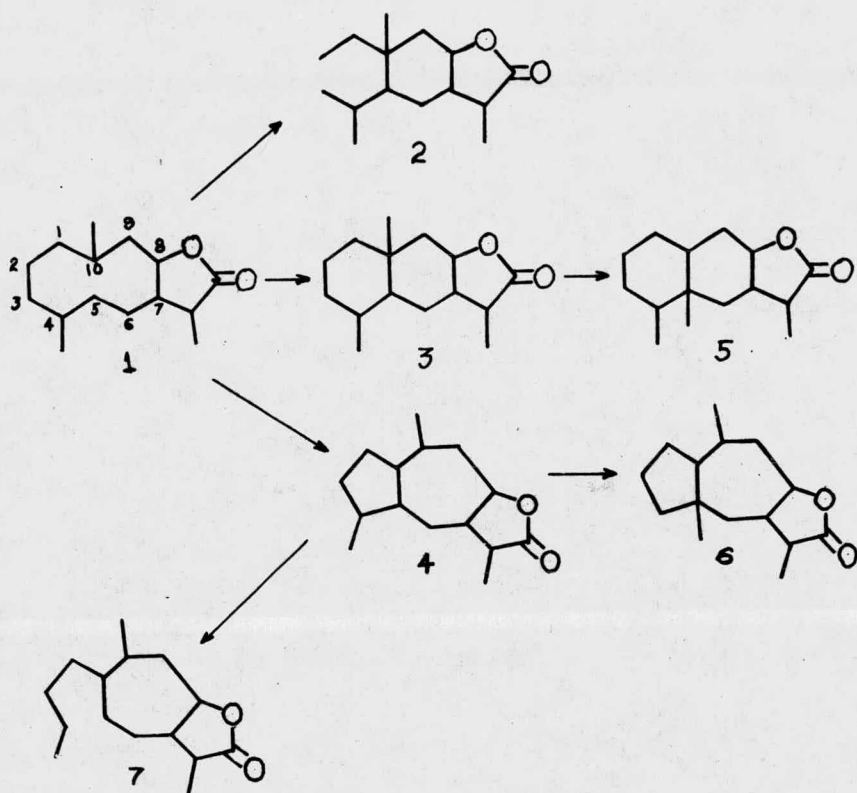
El occidentalól y el guaiól son formados por ciclizaciones transanulares de las dos dobles ligaduras entre C-2 y C-3 y entre C-6 y C-7 (en relación a la estructura del farnesól) del derivado del ciclodecadieno formado inicialmente.

Existen fundamentalmente siete tipos de lactonas sesquiterpénicas, siendo las germacranólidas, de acuerdo al esquema en la siguiente página, precursores biosintéticos de los demás tipos.

Como ya se mencionó, las germacranólidas tienen su origen en el derivado del ciclodecadieno formado por la ciclización inicial del pirofosfato de trans, trans-farnesilo. Las elemanólidas se forman mediante una transposición de Cope de las germacranólidas (concretamente, de las 1(10),4-germacradienólidas). Las eudesmanólidas y las guaianólidas se forman por medio de una ciclización transanular de las germacranólidas. Las eremofilanólidas se forman de las eudesmanólidas mediante una migración de metilo de C-10 a C-5. Las pseudoguaianólidas se forman de las guaianólidas también por migración de metilo de C-4 a C-5. Y finalmente, las xantanólidas se forman a partir de las guaianólidas en las que se rompe la ligadura entre C-4 y C-5.

Las lactonas sesquiterpénicas abundan particularmente en la familia de las Compuestas. Esta familia es tan numerosa que para su clasificación se ha subdividido en trece tribus. Una de dichas tribus, Anthemideae, contiene el género Artemisia

(estafiatos), en cuyas especies se há encontrado un número considerable de germacranólidas, guaianólidas y eudesmanólidas.



Esquema de las Relaciones Biosintéticas de los Diferentes Tipos de Lactonas Sesquiterpénicas

1. Germacranólidas; 2. Elemanólidas; 3. Eudesmanólidas; 4. Guaianólidas; 5. Eremofilanolidas; - - -
6. Pseudoguaianólidas; 7. Xantanólidas.

(La numeración para la estructura No. 1 es ahora - la del hidrocarburo base: el germacrano. Ver sección de Nomenclatura.)

C A P I T U L O I I

N O M E N C L A T U R A

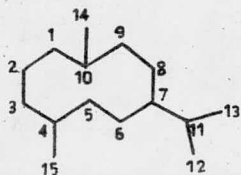
- A. SISTEMAS DE NOMENCLATURA ADOPTADOS EN ESTA MONOGRAFIA
- B. NOMENCLATURA SISTEMATICA DE LOS TIPOS MAS IMPORTANTES
(en relación a esta monografía) DE LACTONAS SESQUITERPENICAS
- C. NOMENCLATURA DE DERIVADOS SESQUITERPENOIDES
- D. NOMENCLATURA DE DERIVADOS DE ESTRUCTURA SESQUITERPENOIDE DEGRADADA

A. SISTEMAS DE NOMENCLATURA ADOPTADOS EN ESTA MONOGRAFIA

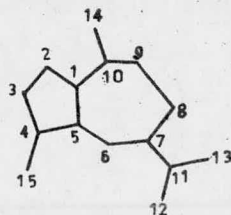
En toda la presentación de esta monografía se há hecho -- uso extenso de la nomenclatura química sistemática. En lo que a los diferentes compuestos sesquiterpenoides se refiere, el -- sistema adoptado (en cuanto a numeración de esqueletos de carbono, nomenclatura de substituyentes, terminaciones, etc, se refiere) há sido el que se encontró en mayor uso en la literatura. Sin embargo, para poder nombrar ciertos derivados relativamente complejos, tanto sesquiterpenoides como no sesquiterpenoides, -- se recurrió a las reglas y ejemplos actualmente utilizados en -- el Índice Merck(107). En las siguientes secciones de este capítulo se mencionan dichas reglas, y se dan ejemplos en los cuales se aplican.

B. NOMENCLATURA SISTEMATICA DE LOS TIPOS MAS IMPORTANTES (en -- relación a esta monografía) DE LACTONAS SESQUITERPENICAS

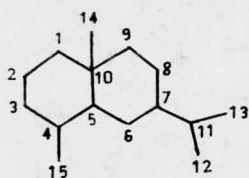
1. Numeración de los Esqueletos de Carbono de los Hidrocarburos Base.



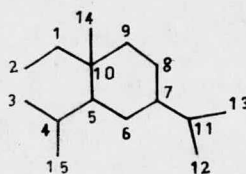
Germacrano



Guaiano



Eudesmano*



Elemmano

2. Reglas Básicas de Nomenclatura.

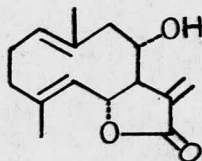
- 1.) Los sustituyentes se mencionan en orden alfabético y antepuestos por el número de la posición (ó posiciones) a que corresponden.
- 2.) Si se requiere especificar orientación, se incluye la letra griega α ó β despues del número de la posición.
- 3.) Se puede incluir al hidrógeno como un caso especial de sustituyente para indicar la configuración en alguna posición que no tenga sustituyente formal, poniendo hidrógeno entre paréntesis: (H). Este tipo de "sustitución" se incluye despues de haber mencionado a todos -- los demás sustituyentes.
- 4.) Despues de mencionar todos los sustituyentes, se menciona el nombre del hidrocarburo base -- (esqueleto de carbono), incluyendo las terminaciones "en", "dien", "trien", etc, dependiendo del número de dobles ligaduras e indicando la posición de estas antes del nombre base ó antes de dicha terminación despues del nombre base.
- 5.) Al final, para lactonas, se incluye la termina

*Tambien llamado selinano o santano.

ción "ólida", y antepuesta por los números de las posiciones que tienen el oxígeno lactónico y que forman el carbonilo lactónico, en ese orden.

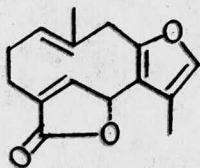
3. Ejemplos (en Productos Naturales).

a. GERMACRANOLIDAS.



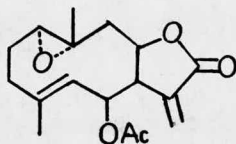
Hidroxicostunólida(2 y 19)

8 α -hidroxi-6 β (H)-1(10),4,11(13)-gemacratrien-6,12-ólida



Linderalactona(35, 36 y 37)

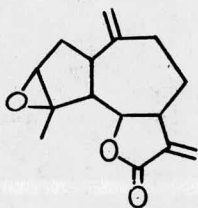
8,12-epoxigermacra-1(10),4,7,11-tetraén-6,15-ólida



Piretrosina(68, 69 y 90)

6-acetoxi-1,10-epoxi-4,11(13)-germacradien-8,12-ólida

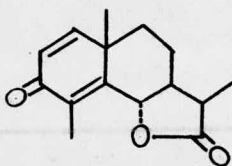
b. GUAIANOLIDAS.



Estafiatina(112)

3,4-epoxi-10(14),11(13)-guaiadien-6,12-ólida

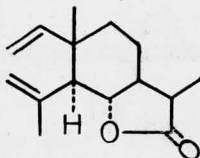
c. EUDESMANOLIDAS



Santonina(84)

3-oxo-6 β (H)-1,4-eudesmadien-6,12-ólida

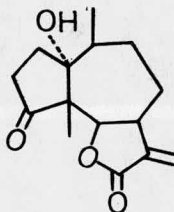
d. ELEMNOLIDAS.



Saussurea lactona(102)

5 α (H)-6 β (H)-1,3-elemadien-6,12-ólida

e. PSEUDOGUAIANOLIDAS.



Coronopilina(110)

1 α -hiroxi-4-oxo-6 α (H)-11(13)-pseudoguaien-6,12-ólida

C. NOMENCLATURA DE DERIVADOS SESQUITERPENOIDES.

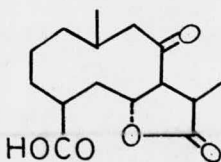
1. Sistemas de Nomenclatura.

Los derivados sesquiterpenoides se hán nombrado (en esta monografía) básicamente de dos formas:

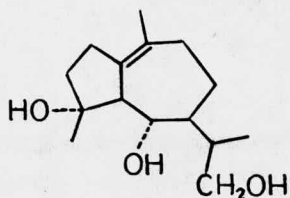
1.) En relación a la estructura y nombre del producto natural original implicandose en el nombre del derivado las modificaciones que sufrió el compuesto original. Quedan incluidos en esta categoría: dihidro derivados, tetrahidro derivados, acetil derivados, desacil derivados, dehidro derivados, epoxi derivados, etc. Por ejemplo, el desacil derivado de la piretosina se nombraría: desacetilpiretosina. Este sistema de nomenclatura es bastante común y por lo tanto el punto no requiere de más ejemplos.

2.) En relación a la estructura de uno de los hidrocarburos sesquiterpenoides base. En este caso se aplican las reglas previamente mencionadas (en la nomenclatura sistemática de los productos naturales) sin hacer ninguna alusión al nombre ó estructura del producto natural original. Este sistema se emplea cuando las modificaciones a la estructura original son tales -- que si se utilizara el primer sistema podrían presentarse ambigüedades, ó simplemente porqué el primer sistema resultaría inadecuado para nombrar al derivado. Hay una regla de nomenclatura adicional en este caso: si en el derivado se há formado (de cualquier manera) un grupo carboxilo, entonces el compuesto se nombra como ácido carboxílico y no como lactona aunque tambien exista la función lactónica en el derivado. En el primero de los ejemplos que siguen se ilustra este caso.

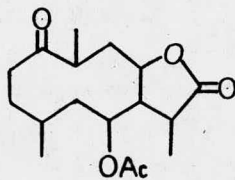
2. Ejemplos.



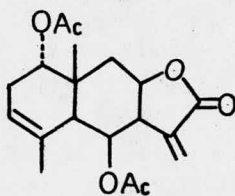
Acido 6,12-epoxi-8,12-dioxogermacran-15-óico (derivado de la salonitenólida)



4,6,12-trihidroxi-1(10)-guaieno (derivado de la dihidro--partenólida)



6-acetoxi-1-oxogermacran-8,12-ólida (ó isotetrahidropire-trosina: derivado de la piretosina)

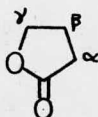


1 α ,6 β -diacetoxi-3,11(13)-eudesmadien-8,12-ólida (ó acetilci-clopiretosina: derivado de la piretosina)

D. NOMENCLATURA DE DERIVADOS DE ESTRUCTURA SESQUITERPENOIDES
DEGRADADA

Los derivados en los cuales la estructura sesquiterpenoide há sido degradada se hán nombrado básicamente de dos formas: --
1.) Como derivados de la butanólida; 2.) Como compuestos bicíclicos.

1. Derivados de la Butanólida.



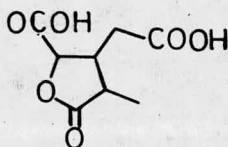
Butanólida

a. Reglas de Nomenclatura.

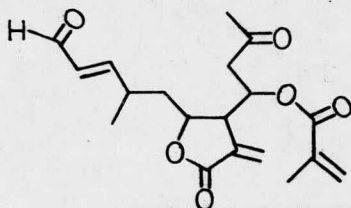
- 1.) Se designan las tres posiciones de sustitución de la butanólida como α , β y γ .
- 2.) Se incluyen, en el nombre del compuesto, primero al sustituyente de la posición α , luego al de la posición β , y al final el de la posición γ , antepuestos por la letra griega correspondiente.
- 3.) Si el sustituyente es complejo, para especificar la posición de sus propios --- sustituyentes, se considera que el carbono del sustituyente complejo unido al anillo de la butanólida es el carbono -- No. 1, y se continúa la numeración sobre la cadena mas larga.

- 4.) Los sustituyentes del sustituyente complejo se mencionan en orden alfabético y antepuestos con el número del carbono del sustituyente complejo al cual están unidos.
- 5.) El sustituyente complejo, y sus demás - detalles estructurales, se incluyen en - un paréntesis el cual vá antecedido por la letra griega correspondiente a la posición del anillo de la butanólida.

b. Ejemplos.



α -metil- β -(carboximetil)- γ -carboxibutanólida (derivado de la costunólida)



α -metilén- β -(1-metacriloxi-3-oxobutíl)- γ -(2-metil-5-oxo-3-penteníl)butanólida (derivado de la zexbrevina C)

2. Compuestos Bicíclicos.

a. Reglas de Nomenclatura.

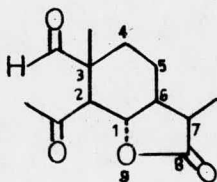
En este caso se aplican las reglas para nombrar compuestos policíclicos:

- 1.) A una cabeza de anillo (ó posición donde hay la mayor conjunción de anillos) se le asigna el número 1 y se continúa la numeración sobre el anillo mas grande en tal dirección (y empezando de tal cabeza) que los substituyentes reciban los números mas pequeños posibles.
- 2.) Se continúa la numeración sobre los otros anillos, y al final se numera el mas pequeño.
- 3.) Se mencionan los substituyentes en orden alfabético antepuestos con el número de su posición.
- 4.) Si el substituyente es complejo, se aplican las mismas reglas que en el caso de los derivados de la butanólida.
- 5.) Al terminar de mencionar todos los substituyentes, se incluye en prefijo "biciclo", "triciclo", etc, según el número de anillos que tenga el hidrocarburo base numerado.
- 6.) Si hay un heteroátomo en uno de los anillos, al prefijo de la regla No. 5 se le antepone el prefijo correspondiente al heteroátomo ("oxa" para oxígeno).
- 7.) Enseguida del prefijo de la regla No. 5 se incluye un paréntesis cuadrado en el que se indica con números el número de

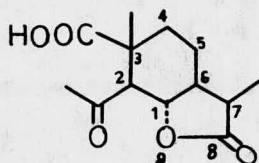
átomos que tiene cada "puente" del sistema policíclico poniendo primero el número correspondiente al "puente" mas largo y al final el número correspondiente al "puente" mas corto. (Se entiende por -- "puente" los átomos de un anillo que no son compartidos con otros anillos.) Cada número en el paréntesis cuadrado se separa con un punto de los demás números.

- 8.) Enseguida del paréntesis cuadrado se escribe el nombre del hidrocarburo base, mencionando las dobles ligaduras carbono-carbono, si las hay, en la forma convencional.
- 9.) Se puede incluir al final una terminación que indique un grupo funcional importante, antecediendo a dicha terminación el número de su posición.

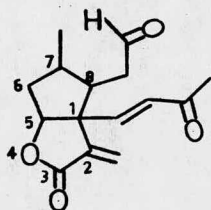
b. Ejemplos.



2-acetil-3-formil-3,7-dimetil-8-oxo-9-oxabicyclo [4.3.0] nonano (derivado de la tamaulipina A)



Acido 2-acetil-3,7-dimetil-8-oxo-9-oxabicyclo [4.3.0] nonan-3-carboxílico (derivado de la tamaulipina B)



7-metil-2-metilén-1-(3-oxobutilén)-8-(2-oxoetil)-4-oxabicyclo [3.3.0] octán-3-ona (derivado de la zexbrevina C)

C A P I T U L O I I I

R E S U M E N E S D E

E L U C I D A C I O N E S T R U C T U R A L

- A. G U I A A L A P R E S E N T A C I O N D E L O S R E S U M E N E S
- B. L I S T A D E C O M P U E S T O S
- C. R E S U M E N E S (R E V I S I O N B I B L I O G R A F I C A)

A. GUIA A LA PRESENTACION DE LOS RESUMENES.

1. Abreviaturas.

Las únicas abreviaturas no comunes empleadas son las correspondientes al disolvente utilizado para determinaciones de rotación específica, en el cuadro de las constantes físicas del compuesto. Estas abreviaturas se incluyen enseguida del valor de rotación específica (desde luego solamente cuando dicha información se encontró en la literatura). Tales abreviaturas son las siguientes:

b	benceno
c	cloroformo
d	dioxano
e	etanól
m	metanól
p	piridina

2. Renglón de "Origen".

En el renglón de "origen" se menciona la planta (ó plantas) de la cual (ó de las cuales) se aisló el compuesto, especificando su género y especie y subrayando a estos mismos; y siempre -- que se pudo precisar el dato, se incluye la familia entre paréntesis. Aquí se mencionan también otras lactonas sesquiterpénicas aisladas de la misma planta (ó plantas).

3. Sección de Espectroscopía.

Como es fácil de comprender, esta es la sección más importante en la mayoría de los resúmenes. En cada caso se han tratado de mencionar los datos espectroscópicos más relevantes que dan apoyo de la presencia de los grupos funcionales del compuesto así como de otras características estructurales del mismo. Sin embargo, en algunos casos la literatura se encontró un tanto pobre en este aspecto (en particular para los compuestos cuya estructura se determinó antes del auge de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear), mientras que en otros casos la literatura resultó sobreabundante en datos espectroscópicos. Las veces que se presentó el segundo caso, se trató de ser lo más selectivo posible al incluir dichos datos en los resúmenes dado que el espacio para cada compuesto se limitó a una página. También, en el segundo caso, se trataron de incluir todos los datos espectroscópicos que dieran suficiente apoyo a la presencia de cada grupo funcional, y solamente el espacio restante se dejó para la sección de "Reacciones y Derivados".

Generalmente, en cada resumen se incluyen datos espectroscópicos de espectrofotometría ultravioleta, de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de hidrógeno. Al escribir los datos espectroscópicos para un compuesto dado, se van mencionando sistemáticamente (siempre que fué posible encontrarlos en la literatura) los datos correspondientes a cada grupo funcional individualmente, e incluyendo primero los datos de espectrofotometría ultravioleta (u.v.), en seguida los de espectroscopía infrarroja (i.r.), y al final los de resonancia magnética nuclear (RMN). Los grupos funcionales también se van incluyendo en forma sistemática: se menciona en primer lugar la función lactónica, enseguida los grupos éster, después otros grupos oxigenados, y generalmente al final las dobles ligaduras olefínicas. Para los grupos éster, cuando son de estructura relativamente compleja, y cuando se encuentra la información en la literatura, se mencionan, al incluir dicho grupo, los datos espectroscópicos que apoyan dicha estructura.

Al dar un dato de espectroscopía infrarroja ó de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, se menciona enseguida a que parte de la molécula en particular corresponde dicho dato. Dichas asignaciones son, en la mayoría de los casos, -- las mismas que se han encontrado en la literatura y hechas por cada autor (ó autores) correspondiente (s). Pero en algunos casos se há recurrido a textos de espectroscopía(98 y 99) para poder hacer dichas asignaciones las cuales no hicieron en su publicación los autores correspondientes. Sea cual fuere de estos dos casos, se considera necesario explicar brevemente la notación empleada para ubicar sin ambigüedades la parte ó partes de la molécula a las cuales corresponde dicho dato:

Ej.: H₉ quiere decir: el hidrógeno de la posición 9 (según numeración del hidrocarburo base); mientras que 9-H quiere decir: los hidrógenos en la posición 9.

C₉ ó C-9 quieren decir lo mismo: el carbono de la posición 9.

Finalmente, cuando el espacio lo permite ó el caso lo amerita, se mencionan (cuando se encuentran en la literatura) datos de RMN que apoyan aspectos de estereoquímica y/ó de configuración absoluta del compuesto en cuestión. Por otra parte, en algunos casos especiales, la estructura de un compuesto se elucidó esencialmente mediante la espectroscopía de alguno ó algunos de sus derivados; y no se incluyen datos espectroscópicos para el compuesto mismo, ya que no se mencionan en la literatura. Dichos casos quedan obvios en los resúmenes correspondientes.

4. Sección de Reacciones Químicas y Derivados.

Como se mencionó anteriormente, solamente el espacio restante a la "Sección de Espectroscopía" se utilizó para incluir reacciones químicas y obtención de derivados que apoyan la pre-

sencia de los grupos funcionales y otras características estructurales de un compuesto dado. Sin embargo este "espacio restante" es de amplitud muy variable (en función de los datos espectroscópicos encontrados en la literatura), y en ocasiones abarca casi toda la página, mientras que a veces es completamente inexistente. De cualquier forma, siempre que se incluyó esta sección en un resumen (tal es la mayoría de los casos), se trató de ser lo mas selectivo posible a forma de incluir las reacciones mas importantes. Dicha selectividad fué necesaria ya -- que en la mayoría de las veces no fué posible incluir todas las reacciones que se llevaron a cabo para efectuar la elucidación estructural del compuesto en cuestión.

5. Renglón de Referencias Principales.

En este renglón, como su nombre lo implica, se mencionan (con su número correspondiente) las referencias citadas en el capítulo de bibliografía de las cuales se obtuvo la mayor parte (sinó la totalidad) de la información necesaria para escribir el resumen del compuesto correspondiente.

LISTA DE COMPUESTOS

Compuesto	Página
1. Albicólida.....	49
2. Arctiopicrina.....	50
3. Aristolactona.....	51
4. Artemisifolina.....	52
5. Artemorina.....	53
6. Balchanólida.....	54
7. Balchanólida, acetíl-.....	55
8. Balchanólida, hidroxí-.....	56
9. Balchanólida, iso-.....	57
10. Budleína A.....	58
11. Budleína B.....	59
12. Calaxina.....	60
13. Ciliarina.....	61
14. Cnicina.....	62
15. Costunólida.....	63
16. Costunólida, hidroxí-.....	64
17. Chamissonina.....	65
18. Chihuahuina.....	66
19. Elefantina.....	67
20. Elefantopina.....	68
21. Elefantopina, desoxi-.....	69
22. Eriofertina.....	70
23. Eriofilina.....	71
24. Eriofilina B.....	72

Compuesto	Página
25. Eriofilina C.....	73
26. Erioflorina.....	74
27. Eriolina.....	75
28. Eriolina, hidroxí-.....	76
29. Escabiólida.....	77
30. Escandenólida.....	78
31. Escandenólida, dihidro-.....	79
32. Eupacunina.....	80
33. Eupacunoxina.....	81
34. Eupatocunina.....	82
35. Eupatoriopícrina.....	83
36. Glaucólida A.....	84
37. Glaucólida B.....	85
38. Goyazensólida.....	86
39. Goyazensólida, desoxi-.....	87
40. Heliangina.....	88
41. Isabelina.....	89
42. Jurineólida.....	90
43. Lanuginólida.....	91
44. Liatrina.....	92
45. Linderadina.....	93
46. Linderalactona.....	94
47. Linderalactona, neo-.....	95
48. Linderano.....	96
49. Linderano, neo-.....	97
50. Linderano, pseudo-neo-.....	98

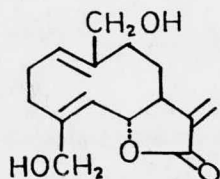
Compuesto	Página
51. Litseaculano.....	99
52. Litsealactona.....	100
53. Mikanólida.....	101
54. Mikanólida, desoxi-.....	102
55. Mikanólida, dihidro-.....	103
56. Nobilina.....	104
57. Onopordopicrina.....	105
58. Orizabina.....	106
59. Partenólida.....	107
60. Partenólida, dihidro-.....	108
61. Pelenólida "a", ceto-.....	109
62. Pelenólida "b", ceto-.....	110
63. Pelenólida, hidroxí-.....	111
64. Piretrosina.....	112
65. Polidalina.....	113
66. Punctatina.....	114
67. Ridentina.....	115
68. Salonitenólida.....	116
69. Salonitólida.....	117
70. Tamaulipina A.....	118
71. Tamaulipina B.....	119
72. Tomentosina.....	120
73. Tulipinólida.....	121
74. Tulipinólida, epi-.....	122
75. Urospermal A.....	123
76. Urospermal B.....	124

Compuesto	Página
77. Uvedalina.....	125
78. Verlotorina.....	126
79. Verlotorina, anhidro.....	127
80. Viguiestenina.....	128
81. Viguiestenina, desacetil.....	129
82. Woodhousina.....	130
83. Zexbrevina.....	131
84. Zexbrevina B.....	132
85. Zexbrevina C.....	133
86. Zexbrevina D.....	134
87. Zeylanano.....	135
88. Zeylanicina.....	136
89. Zeylanidina.....	137
90. Zeylanina.....	138

C. RESUMENES

(REVISION BIBLIOGRAFICA)

ALBICOLIDA

Fórmula:..... C₁₅H₂₀O₄

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. +73° m

Punto de fusión:..... 104° C

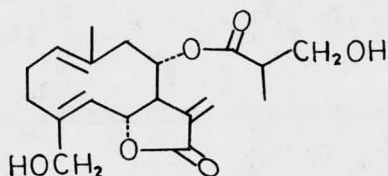
Origen: Jurinea albicaulis (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La albicólida muestra los siguientes grupos -- funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 212 nm ($\log \epsilon$ 4.05); i.r. banda en 1765 cm^{-1} (C=O) y en 1408 cm^{-1} (=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.62 ppm (1H, J=3.2 Hz) y otro en 6.08 ppm (1H, J=3.4 Hz) correspondientes a 13-H. Dos grupos oxhidrilo primarios y alílicos: i.r. banda ancha en 3,400 cm^{-1} ; RMN multiplete complejo entre 3.44 y 4.14 ppm (4H), el cual despues de intercambio con D₂O se convierte en un multiplete de ocho picos, señales de las partes AB de dos sistemas - tipo ABX; experimentos de doble irradiación en la región entre 4.69-5.31 tambien eliminaron acoplamiento alílico en estas señales.

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica (Pt) la - albicólida dió: la 14,15-didesoxihexahidroalbicólida, la 14-desoxihexahidroalbicólida, la 15-desoxihexahidroalbicólida y la hexahidroalbicólida. Mediante el primer derivado mencionado, la estructura de la albicólida se correlacionó con la estructura - de la costunólida(2). Los últimos tres derivados, por oxidación de Jones cada uno dió el ácido carboxílico correspondiente (dicarboxílico en el caso de la hexahidroalbicólida). Por tratamiento con CH₂N₂ de los tres ácidos mencionados se obtuvieron - los ésteres metílicos correspondientes. Tambien por hidrogenación catalítica (Ni Raney) de la albicólida se obtuvo la 11,13-dihidroalbicólida la cual por oxidación de acuerdo a Brown(82) dió una dilactona (La segunda función lactónica se formó entre las posiciones 14 y 15.).

Referencia principal: 1

ARCTIOPICRINA

Fórmula:..... C₁₉H₂₆O₆

Peso molecular:..... 350

Rotación específica:.. +133° e

Punto de fusión:..... 116° C

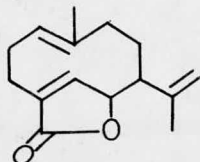
Origen: Arctium minus BERNH. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La arctiopicrina muestra en RMN los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: dos dobletes, uno en 5.89 y otro en 6.29 ppm (c/u 1H, J=2 Hz) - correspondientes a 13-H. Grupo oxhidrilo primario alílico: doblete en 4.10 ppm (2H, J=12.5 Hz) correspondiente al metileno - tipo CH₂(OH)-C=C. Grupo hidroximetileno y grupo metilo unidos a un metino: multiplete centrado en 3.54 ppm (2H) correspondiente al -CH₂OH del grupo éster, y doblete en 1.18 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo; por desacoplamiento el doblete se convierte en un singulete, y el multiplete se afina; - por intercambio con D₂O, el multiplete también se afina.

REACCIONES QUIMICAS. OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. - La arctiopicrina por tratamiento con isopropil amina al igual - que con bencil amina dió los productos de adición esperados(67). Por hidrogenación catalítica de la arctiopicrina se obtuvieron la hexahidroarctiopicrina y la 15-desoxihexahidroarctiopicrina; ambos compuestos muestran: γ -lactona saturada (i.r. banda en -- 1775 cm⁻¹), y grupo éster (i.r. banda en 1730 cm⁻¹); el diacetato de la hexahidroarctiopicrina muestra en RMN dos multipletes, uno centrado en 4.53 ppm y otro centrado en 4.95 ppm (c/u 2H) - correspondientes a los metilenos bases de los acetatos. Por hidrólisis de la hexahidroarctiopicrina se liberó el ácido β -hidroxiisobutírico, y se obtuvo la desacilhexahidroarctiopicrina. Finalmente, la arctiopicrina por ozonólisis oxidativa dió el ácido succínico.

Referencias principales: 6, 7, 8 y 72.

ARISTOLACTONA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_2$

Peso molecular:..... 232

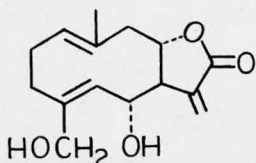
Rotación específica:.. $+156^\circ$ ePunto de fusión:..... $110^\circ C$ Origen: Aristolochia reticulata y A. serpentaria

ESPECTROSCOPIA. La aristolactona muestra en RMN los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endo cíclica: señal en 6.73 ppm (1H) correspondiente a H_5 . Doble ligadura (otra): señal en 1.48 ppm (3H) correspondiente a 14-H. -

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica de la aristolactona se obtuvo la tetrahidroaristolactona la cual muestra por espectroscopía u.v. γ -lactona α,β -insaturada: λ max en 218 nm (ϵ 6,550). Por tratamiento con $KMnO_4$ la aristolactona dió el diól resultante de la oxidación de la doble ligadura conjugada al carbonilo lactónico: la señal en 6.73 ppm que antes correspondiera al protón vinílico en C-5 desaparece del espectro de RMN. Por tratamiento de la aristolactona con metóxido de sodio se obtuvo el γ -ceto éster, oxoaristato de metilo el cual conservó el grupo isopropilideno: i.r. bandas en 3080 y 900 cm^{-1} ($=CH_2$). Por tratamiento con AcOH glacial de dicho éster, se adicionó a este ácido acético provocandose una ciclización transanular para dar un derivado del cadinano. Dicho producto de adición (un éster γ -hidroximetílico) muestra en su espectro de i.r. dos bandas en la región del carbonilo y también absorción en la región del oxhidrilo; y su espectro de RMN muestra señales en 4.92 y en 4.80 ppm (c/u 1H) correspondientes al grupo isopropilideno. El producto de adición, por hidrogenación catalítica dió el dihidro derivado correspondiente; su espectro de RMN muestra presencia de grupo isopropilo: dos dobletes, uno en 0.98 y otro en 0.90 ppm (c/u 3H, $J=7$ Hz).

Referencia principal: 9

ARTEMISIIFOLINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_4$

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. $+54.6^\circ$ mPunto de fusión:..... 131° C

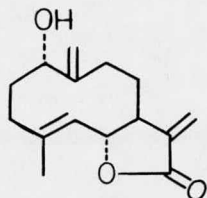
Origen: Ambrosia artemisiifolia, A. acanthacarpa, y A. psilostachya. (De A. artemisiifolia también se -- aislaron isabelina y dihidropartenólida.)

ESPECTROSCOPIA-- La artemisiifolina muestra los siguientes grupos: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: u.v. λ max 208 nm (EtOH; ϵ 14,000); i.r. banda en 1745 cm^{-1} ; RMN dos señales complejas, una en 6.25 y otra en 6.10 ppm (c/u 1H). -Metilo vinílico: RMN singulete en 1.60 ppm (3H). -Dos oxidrilos: i.r. dos bandas, una en 3380 y otra en 3220 cm^{-1} . -Dobles ligaduras: i.r. banda en 1640 cm^{-1} .

REACCIONES QUIMICAS-- Por hidrogenación catalítica exhaustiva (PtO_2) de la artemisiifolina se obtuvo la 15-desoxihexahidroartemisiifolina que por oxidación de Jones dió la 6-oxogermacran-8,12-ólida. -Por hidrogenación catalítica suave ($Pd-C$) de la artemisiifolina se obtuvo la 11,13-dihidroartemisiifolina que - por oxidación de Jones dió la 11,13-dihidroisabelina. -La artemisiifolina también se obtuvo por tratamiento de la cnicina con KOH en MeOH seguido de tratamiento con H_2SO_4 (dil). -Por hidrogenación catalítica ($Pd-C$) de la artemisiifolina (hasta consumir aprox. $1\frac{1}{2}$ eqs H_2) se obtuvieron dos compuestos que por oxidación de Jones uno dió la 4,5,11,13-tetrahidroisabelina y otro dió la 6-oxo-1(10),4(15)-germacradien-8,12-ólida. -Este último compuesto por hidrogenación catalítica ($Pd-C$) dió también la 6-oxogermacran-8,12-ólida. -Por tratamiento con Ac_2O la artemisiifolina dió - la diacetilartemisiifolina. -Este compuesto, al igual que la artemisiifolina, al ser tratado con CH_2N_2 dió la pirazolina correspondiente.

Referencia principal: 11

ARTEMORINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_3$

Peso molecular:..... 248

Rotación específica:.. No reportada

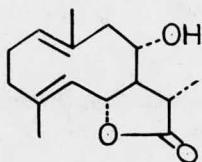
Punto de fusión:..... $116^{\circ} C$ Origen: Artemisia verlotorum Lamotte

ESPECTROSCOPIA-- La artemorina muestra los siguientes grupos: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: este grupo se manifiesta en los espectros de u.v. y de i.r. (datos numéricos específicos no reportados); RMN dos dobletes, uno en 5.44 y otro en 6.18 ppm ($J=3$ Hz) correspondientes al metileno conjugado al carbonilo. -Oxidrilos: i.r. banda en 3510 cm^{-1} . Por RMN la artemorina además muestra: -Alcohol alílico secundario: un triplete de picos anchos (por acoplamiento alílico) en 3.99 ppm (1H, $J=7$ Hz) correspondiente al protón en C-1. Protón lactónico acoplado a un protón vinílico vicinal y a otro protón: triplete en 4.40 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente al protón en C-6, y doblete en 5.23 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente al protón vinílico en C-5. -Metilo vinílico: doblete en 1.71 ppm (3H, $J=1$ Hz). --Doble ligadura exometilénica (aparte de la conjugada al carbonilo): dos singuletes anchos, uno en 4.88 y otro en 5.20 ppm - correspondientes a los protones de C-14. --Espectroscopía de derivados- -Tratamiento de la artemorina con Ac_2O dió el monoacetato esperado; la acetilartemorina muestra la mayoría de las mismas señales en RMN que la artemorina además de las variaciones esperadas: un singulete en 1.98 ppm (3H) correspondiente al metilo del acetato, y una señal compleja en 5.20 ppm (1H) correspondiente al protón en C-1.

REACCIONES QUIMICAS-- Por tratamiento con HCl (conc) de una -- solución (EtOH) de la artemorina se produjo una coloración rosada --roja que desapareció al enfriar la solución y aumentó de intensidad al calentarla(74).

Referencia principal: 13

BALCHANOLIDA

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_3$

Peso molecular:..... 250

Rotación específica:.. $+183^\circ$ cPunto de fusión:..... 154° C

Origen: Artemisia balchanorum H. Krasch (Compuesta)

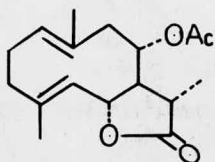
De esta planta también se aislaron: balchanina (una santánolida)(19); y las siguientes germacranólidas: costunólida, hidroxycostunólida, isobalchanólida e hidroxibalchanólida.

ESPECTROSCOPIA. La balchanólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1760 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: banda en 3490 y en 3620 cm^{-1} . Doble ligadura: banda en 1666 cm^{-1} .

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por oxidación con $KMnO_4$ de la balchanólida se obtuvieron los ácidos levulínico y succínico; y por oxidación de dicha germacranólida con CrO_3 se formó la ceto-lactona correspondiente. El carbonilo cetónico de la mencionada ceto-lactona aparece en el espectro de i.r. en 1701 cm^{-1} , y el espectro de u.v. muestra que dicho carbonilo no está conjugado con doble ligadura. Por tratamiento con BF_3 , o por calentamiento, de la balchanólida se formó la 8 α -hidroxi-3-santánolida. Por hidrogenación catalítica (PtO_2) de la balchanólida se obtuvo la tetrahidrobalchanólida que a su vez por oxidación con CrO_3 dió la ceto-lactona correspondiente. Por reducción con $NaBH_4$ de esta ceto-lactona se volvió a obtener la tetrahidrobalchanólida que a su vez por tratamiento con Ac_2O dió la tetrahidroacetilbalchanólida. Este último derivado resultó ser idéntico al tetrahidro derivado del producto natural (Acetilbalchanólida)(14). Por tratamiento con Ac_2O de la balchanólida se obtuvo el acetil derivado correspondiente que también resultó ser idéntico al producto natural, acetilbalchanólida(14).

Referencias principales: 2, 15 y 90

BALCHANÓLIDA, acetil-

Fórmula:..... $C_{17}H_{24}O_4$

Peso molecular:..... 292

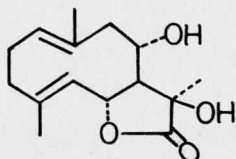
Rotación específica:.. $+128^{\circ}$ cPunto de fusión:..... 125° COrigen: Achillea millefolium L. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La acetilbalchanólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1766 cm^{-1} (C=O). Grupo acetoxi: banda en 1739 cm^{-1} (C=O) y -- banda en 1244 cm^{-1} (C-O de C-C(=O)-O). Doble ligadura: banda en 1677 cm^{-1} .

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica (PtO_2) la acetilbalchanólida dió la tetrahidroacetilbalchanólida. Este derivado resultó ser idéntico al producto de acetilación de la tetrahidrobalchanólida que a su vez se obtuvo por hidrogenación catalítica (PtO_2) de la balchanólida(2). También mediante la tetrahidroacetilbalchanólida se correlacionó la configuración absoluta de la acetilbalchanólida con la de la encicina(15 y 18). Por hidrólisis suave (K_2CO_3) de la tetrahidroacetilbalchanólida se obtuvo la tetrahidrobalchanólida que por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1760 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: banda en 3500 y en 3620 cm^{-1} . La tetrahidrobalchanólida por oxidación con CrO_3 dió la ceto-lactona correspondiente (8-oxo-germacran-6,12-ólida). Por medio de esta ceto-lactona se correlacionó la estructura de la acetilbalchanólida con la estructura de la arctiopicrina(8 y 87). La acetilbalchanólida también se obtuvo por acetilación de la balchanólida(2); el acetil derivado de la balchanólida y el producto natural en cuestión (Acetilbalchanólida) resultaron ser idénticos(2 y 14).

Referencias principales: 14, 15 y 90

BALCHANOLIDA, hidroxí-

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_4$

Peso molecular:..... 266

Rotación específica:.. $+105^\circ$ ePunto de fusión:..... $163^\circ C$ Origen: Artemisia balchanorum H. Krasch (Compuesta)

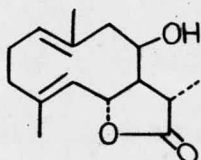
De esta planta también se aislaron: balchanina (una santanolida)(19); y las siguientes germacranólidas: costunólida, hidroxícostunólida, balchanólida e isobalchanólida.

ESPECTROSCOPIA. La hidroxibalchanólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1761 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: banda en 3420 y en 3610 cm^{-1} . Doble ligadura: banda en 1669 cm^{-1} .

REACCIONES QUÍMICAS; OBTENCIÓN Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. - Por determinación de hidrógenos activos la hidroxibalchanólida manifiesta tener dos grupos oxidrilo. Por tratamiento con $KMnO_4$ de la hidroxibalchanólida se obtuvieron los ácidos succínico y levulínico (Dichos ácidos se identificaron por cromatografía de papel utilizándose para el revelado atomizaciones de soluciones de azul de bromofenol y de dinitrofenilhidrazina.). La hidroxibalchanólida por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la tetrahidrohidroxibalchanólida. Este derivado por tratamiento con CrO_3 sufrió oxidación de solo uno de sus dos oxidrilos - (lo que comprueba que un oxidrilo es terciario) y se obtuvo la ceto-hidroxi-lactona correspondiente (11 β -hidroxi-8-oxo-6 β (H)-germacran-6,12-ólida) la cual por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1767 cm^{-1} (C=O). Carbonilo cetónico: banda en 1700 cm^{-1} . Grupo oxidrilo: banda en 3620 y en 3500 cm^{-1} . La hidroxibalchanólida no reaccionó al ser tratada con ácido peryódico(91 y 92); de dicho resultado se concluyó(2) que la posición 11 es más probable que la posición 7 como sitio de ubicación del oxidrilo terciario.

Referencias principales: 2 y 90

BALCHANOLIDA, iso-



Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_3$

Peso molecular:..... 250

Rotación específica:.. $+122^\circ$ c

Punto de fusión:..... 133° C

Origen: Artemisia balchanorum H. Krasch (Compuesta)

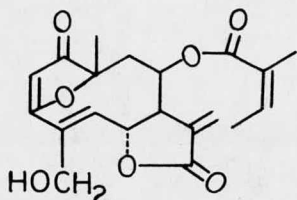
De esta planta también se aislaron: balchanina (una santanolida)(19); y las siguientes germacranólidas: costunólida, hidroxycostunólida, balchanólida e hidroxibachanolida.

ESPECTROSCOPIA. La isobalchanólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona: banda en 1768 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: banda en 3430 y en 3600 cm^{-1} . Doble ligadura: banda en 1640 cm^{-1} .

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por oxidación con $KMnO_4$ de la isobalchanólida se obtuvieron los ácidos succínico y levulínico (Dichos ácidos se identificaron por cromatografía de papel utilizándose para el revelado atomizaciones de soluciones de azul de bromofenol y de dinitrofenilhidrazina.). Por oxidación de la isobalchanólida con CrO_3 se formó la ceto-lactona correspondiente (8 oxo-7 α (H)-6,11 β (H)-1(10),4-germacradien-6,12-ólida; esta ceto-lactona también se obtuvo por igual tratamiento de la balchanólida.). El carbonilo cetónico de la mencionada ceto-lactona aparece en el espectro de i.r. en 1701 cm^{-1} , y el espectro de u.v. muestra que dicho carbonilo no está conjugado con doble ligadura. Por tratamiento con Ac_2O la isobalchanólida dió la acetilisobalchanólida. Por hidrogenación catalítica (PtO_2) de este derivado se formó la tetrahidroacetilisobalchanólida que a su vez por hidrólisis suave (K_2CO_3), seguida de acidificación, y subsecuente oxidación con CrO_3 , dió la 8-oxo-germacran-6,12-ólida. Mediante este último derivado la isobalchanólida se correlacionó con la arctiopierina(86) y con la cnicina(79).

Referencias principales: 2 y 90

BUDLEINA A

Fórmula:..... $C_{20}H_{22}O_7$

Peso molecular:..... 374

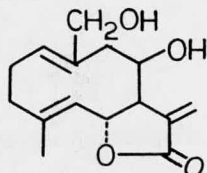
Rotación específica:.. -82.33° Punto de fusión:..... $107^\circ C$ Origen: Viguiera buddleiaeformis (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA-- La budleína A muestra los siguientes grupos: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: u.v. λ max 215 nm (ϵ 20,800; dicha absorción esta sumada con la del grupo éster.); i.r. bandas en 1760 cm^{-1} ($>C=O$), y en 1650 y 890 cm^{-1} ($>C=CH_2$); RMN dos dobletes, uno en 5.70 ppm (1H, $J=2\text{ Hz}$) y otro en 6.30 ppm (1H, $J=2\text{ Hz}$). -Ester del ácido angélico: u.v. ya mencionado; -- i.r. banda en 1710 cm^{-1} ; RMN cuadruplete en 6.02 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico, doblete de dobletes en 1.76 ppm (3H, $J=1.5\text{ Hz}$) y doblete de dobletes en 1.90 ppm (3H, $J=2\text{ Hz}$) -- correspondientes a los metilos vinílicos α y β al carbonilo respectivamente. -Oxidrido alílico primario: i.r. banda en 3430 cm^{-1} ; RMN singulete en 4.36 ppm (2H). -Sistema 3-(2H)-furanona conjugado con una doble ligadura: u.v. λ max 266 nm (ϵ 10,000); i.r. banda en 1590 cm^{-1} . -Metilo terciario: RMN singulete en 1.45 ppm (3H) correspondiente al metilo sobre C-10.

REACCIONES QUIMICAS-- Por hidrogenación catalítica ($Pd/CaCO_3$) la budleína A dió la 4,5,11,13-tetrahidrobudleína A. -Por reducción con $NaBH_4$ en MeOH la budleína A dió la octahidrobudleína A en la cual quedaron reducidas las posiciones 1,2,3,4,5,11 y 13. -Tratamiento de la budleína A con Ac_2O en Et_3N dió la acetilbudleína A. -Este compuesto por hidrogenación catalítica ($Pd-C$) dió la acetilhexahidrobudleína A en la cual quedaron reducidas las posiciones 4, 5, 11, 13 y el doble enlace del grupo éster. -Por acetilación prolongada de la budleína A se obtuvo el acetato de transposición alílica (exometileno en C-4 y grupo acetoxi en C-5).

Referencia principal: 75

BUDLEINA B

Fórmula:..... C₁₅H₂₀O₄

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. +3.14°

Punto de fusión:..... 162-170° C

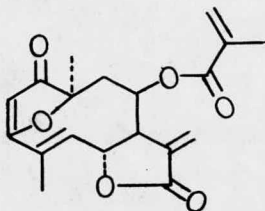
Origen: Viguiera buddleiaeformis (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA-- La budleína B muestra los siguientes grupos: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: u.v. λ max 224 nm (ϵ 7,200); i.r. bandas en 1765 cm⁻¹ ($>C=O$) y en 1665 cm⁻¹ -- ($>C=CH_2$); RMN dos dobletes, uno en 5.60 ppm (1H, J=1.5 Hz) y -- otro en 6.30 ppm (1H, J=2 Hz). -Dos oxidrilos: i.r. bandas en 3350 y 3450 cm⁻¹; uno secundario: i.r. banda en 1150 cm⁻¹; y otro primario (alílico): i.r. banda en 1050 cm⁻¹ y RMN señal en 3.9 ppm (2H, J=1 y J=5 Hz) correspondiente a los dos protones de grupo hidroximetileno en C-10. -Metilo vinílico: RMN doblete en -- 1.68 ppm (3H, J=1.0 Hz) correspondiente al metilo sobre C-4. -- -Protón vinílico: doblete de dobletes en 4.85 ppm (1H, J=4 Hz y J=1 Hz) correspondiente al protón en C-5. -Otro protón vinílico: señal en 5.15 ppm (1H) correspondiente al protón en C-1. Por RMN la budleína B además muestra: -señal compleja centrada en 2.28 ppm (6H) correspondiente a los protones en C-2, C-3 y C-9. -Señal compleja centrada en 2.82 ppm (1H) correspondiente al protón en C-7. -Cuadruplete asimétrico centrado en 5.00 ppm (1H) correspondiente al protón base de la lactona en C-6.

REACCIONES QUIMICAS-- Para establecer la estereoquímica de C-8 se empleó el método de Horeau(76): la budleína B se trató con un exceso de anhídrido- α -fenil-butírico racémico; el ácido que no reaccionó resultó ser levorotatorio por lo cual se concluyó que el centro asimétrico en C-8 tiene la configuración absoluta S. -Por acetilación con Ac₂O en piridina de la budleína B se obtuvo el diacetato de budleína B que resultó ser idéntico con la zexbrevina D.

Referencia principal: 75

CALAXINA

Fórmula:..... C₁₉H₂₀O₆

Peso molecular:..... 344

Rotación específica:.. -115°

Punto de fusión:..... 181° C

Origen: Calea axillaris DC (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA-- La calaxina muestra los siguientes grupos:

γ-lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max 212 nm (ε 21,800; dicha absorción está sumada con la del grupo éster.); i.r. banda en 1765 cm⁻¹ (>C=O) y en 1650 cm⁻¹ (>C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 6.33 ppm (J=3 Hz) y otro en 5.65 ppm (J=2.5 Hz).

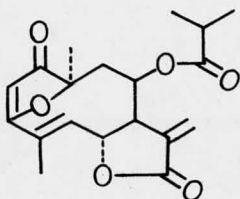
-Cetona conjugada en anillo de cinco miembros: i.r. banda en 1710 cm⁻¹ (Esta banda también corresponde al carbonilo del grupo éster).

-Grupo éster α,β -no saturado: datos de u.v. y de i.r. ya mencionados; además i.r. banda en 1635 cm⁻¹ (>C=CH₂). -Doble ligadura enólica conjugada a cetona en anillo de cinco miembros: i.r. -- banda intensa en 1590 cm⁻¹. El espectro de RMN de la calaxina además muestra: -multiplete en 6.0 ppm (1H) correspondiente a un protón vinílico del metileno terminal conjugado con el carbonilo del éster. -Multiplete en 5.93 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico en C-5. -Señal compleja en 5.59 ppm (2H) correspondiente al otro protón vinílico del grupo éster y al protón vinílico en C-2. -Señal compleja en 5.24 ppm (2H) correspondiente a protones en C-6 y en C-8. -Multiplete en 3.72 ppm (1H) correspondiente al protón en C-7. -Dos dobletes de doblete centrados en 2.40 ppm (2H) correspondientes a protones en C-9. -Doblete de doblete en 2.05 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico en C-4 (J_{H5-H15}=1.5 Hz, J_{H6-H15}=1 Hz). -Doblete de doblete en 1.83 ppm correspondiente al metilo vinílico del éster.

DERIVADOS-- La hidrogenación catalítica (Pd-C) de la calaxina dió la hexahidrocalaxina que resultó ser idéntica a la tetra hidrozexbrevina.

Referencia principal: 56

CILIARINA

Fórmula:..... $C_{19}H_{22}O_6$

Peso molecular:..... 346

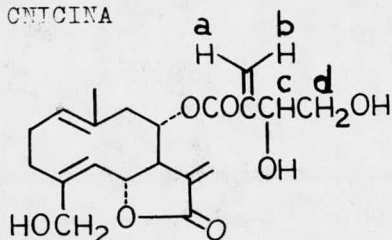
Rotación específica:.. -143° Punto de fusión:..... $148^\circ C$ Origen: Helianthus ciliaris DC (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La ciliarina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: u.v. - λ_{max} en 208 nm (ϵ 14,300); i.r. banda en 1770 cm^{-1} ; RMN dos dobletes, uno en 6.32 ppm ($J=3\text{ Hz}$) y otro en 5.68 ppm ($J=2.5\text{ Hz}$). Grupo éster: i.r. banda en 1740 cm^{-1} . Cetona α,β -no saturada en anillo furánico: i.r. banda en 1708 cm^{-1} ($C=O$) y banda de intensidad mediana en 1593 cm^{-1} ($C=C$). Doble ligadura (otra): i.r. - banda débil en 1655 cm^{-1} . El espectro de RMN de la ciliarina - además muestra: una señal séxtuple en 5.95 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico en C-5 ($J_{H5-H15} = 1.7\text{ Hz}$, $J_{H5-H6} = 4\text{ Hz}$). Singlete en 5.58 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico en C-2. Señal compleja en 5.26 ppm (2H) correspondiente a los protones en C-6 y C-8. Señal séxtuple en 3.69 ppm (1H) correspondiente al protón en C-7. Dos dobletes de doblete centrados en 2.34 ppm (2H) correspondientes a los protones en C-9 ($J_{H8-H9} = 6\text{ Hz}$, $J_{H8-H9'} = 4\text{ Hz}$, $J_{H9-H9'} = 15.5\text{ Hz}$). Doblete de doblete en 2.08 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico en C-4 ($J_{H5-H15} = 1.7\text{ Hz}$, $J_{H6-H15} = 2\text{ Hz}$). Singlete en 1.46 ppm correspondiente al metilo en C-10. Doblete en 1.09 ppm (6H, $J=7\text{ Hz}$) correspondiente a los metilos del grupo éster.

DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) la ciliarina -- dió la tetrahidrociliarina. La tetrahidrociliarina resultó ser idéntica a la hexahidrocalaxina que a su vez es idéntica a la tetrahidrozexbrevina.

Referencia principal: 56

CNICINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{26}O_7$

Peso molecular:..... 378

Rotación específica:.. +158°

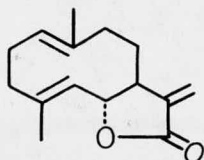
Punto de fusión:..... 330° C

Origen: Centaurea stoebe (L.) Sch. et Thell(81) y Cnicus benedictus L.(79)

Recientemente la estructura de la cnicina fué revisada por espectroscopía(17). En dicha revisión el espectro de i.r. resultó de acuerdo con los datos reportados anteriormente(79 y 80), pero el espectro de RMN obtenido fué base para modificar la estructura antes propuesta(6). Dicho espectro(17) muestra los siguientes grupos funcionales para la cnicina: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: dos dobletes anchos, uno en 6.09 ppm y otro en 5.73 ppm correspondientes a los protones H_{13} y H_{13}' ($J_{13,13}' \neq 0 \ll 1$, $J_{13,7} = 3.30$ Hz y $J_{13',7} = 3.0$ Hz). Grupo éster conjugado con un metileno terminal: señal en 6.22 ppm correspondiente a H_a y señal en 5.98 ppm correspondiente a H_b ($J_{a,b} = 1.4$ Hz; $J_{a,c} \neq 0 \ll 1$, $J_{b,c} = 1.2$ Hz). Dos grupos -OH alílicos: señales en la región 4.76-5.17 ppm correspondientes a los protones de $-HO-CH_c$ y de $-OH$ de C-15; despues de intercambio con ácido deuterioacético el espectro muestra un cuarteto en 4.36 ppm correspondiente a H_c ($J_{c,d} + J_{c,d'} = 10.5$ Hz, valores individuales de 4 y 6.5 Hz), y un cuarteto tipo AB con centros en 4.09 y 3.86 ppm correspondiente a H_{15} y H_{15}' ($J_{15,15'} = 14$ Hz). Grupo -OH primario: triplete ancho en 4.63 ppm; despues de intercambio el espectro muestra señales afinadas en 3.51 y en 3.27 ppm correspondientes a H_d y H_d' ($J_{d,d'} = 11$ Hz). Antes del intercambio H_c , H_d , H_d' , H_{15} y H_{15}' muestran acoplamiento con los protones de los grupos -OH. Otras señales de importancia son: para H_8 (base del éster) multiplete en 5.05 ppm; para H_6 (base de la lactona) doblete de dobletes en 5.23 ppm ($J_{6,7} = 8$ Hz y $J_{6,5} = 10$ Hz).

Referencia principal: 17

COSTUNOLIDA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_2$

Peso molecular:..... 232

Rotación específica:.. $+128^\circ$ cPunto de fusión:..... 106° C

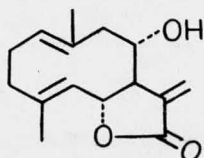
Origen: Artemisia balchanorum H. Krasch (Compuesta)(78) y Saussurea lappa(83)

ESPECTROSCOPIA. La costunólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: banda en 1757 y en 1408 cm^{-1} (78) y en 1144 cm^{-1} (54). Doble ligadura: banda en 1663 cm^{-1} .

REACCIONES QUIMICAS. Por hidrogenación catalítica (Pt) la costunólida dió la hexahidrocostunólida. Por hidrogenación en presencia del mismo catalizador anterior pero también en presencia de $HClO_4$, la costunólida dió la 5,11 α (H)-6 β (H)-selinan-6,12-óli-da (santanólida "c"). Por hidrogenación catalítica (Pd-C) la costunólida dió la 11,13-dihidrocostunólida. Por tratamiento a reflujo con $AcOH$ y Ac_2O la 11,13-dihidrocostunólida dió la 5,11 α (H)-6 β (H)-3-selinen-6,12-óli-da (3-santenólida); este último compuesto por hidrogenación catalítica (Pt) dió la 5,11 α (H)-4,6 β (H)-selinan-6,12-óli-da (santanólida "a"), y la 5,11 α (H)-6 β (H)-selinan-6,12-óli-da (santanólida "c"). Por ozonización seguida de tratamiento -- con HNO_3 la 11,13-dihidrocostunólida dió una lactona-ácido dicarboxílico, la α -metil- β -(carboximetil)- γ -carboxi-butanólida. La configuración absoluta de la costunólida se asignó en base a la configuración absoluta ya conocida(84 y 85) de la 3-santenólida, santanólida "a" y santanólida "c", y por correlación con la tauremisina y la balchanina(43). Mediante el estudio de la ciclización estereoespecífica de la costunólida, promovida por epoxidación selectiva con ácido perftálico y subsecuente tratamiento con trifluoruro de boro, se dedujo la geometría de lasdobles ligaduras endocíclicas de ésta germacranólida(43).

Referencias principales: 2, 43 y 78

COSTUNOLIDA, hidroxí-



Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_3$

Peso molecular:..... 248

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... No reportado

Origen: Artemisia balchanorum H. Krasch. (Compuesta)

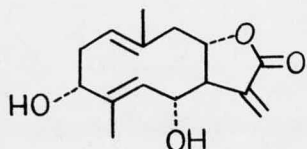
De ésta planta también se aislaron: balchanina (una santanolida); y las siguientes germacranólidas: costunólida, balchanólida, isobalchanólida e hidroxibalchanólida.

La estructura de la hidroxícostunólida se dedujo por espectroscopía infrarroja de sus derivados, y por la correlación de los mismos con compuestos ya conocidos.

La hidroxícostunólida no fué aislada directamente en forma cristalina de la planta: fueron ciertas fracciones (de una columna) que presentaron un R_F constante por cromatografía de papel las que se consideraron que contenían el compuesto(2). (No hubo cristalización en dichas fracciones.) Dichas fracciones por tratamiento con Ac_2O dieron un acetil derivado que por i.r. muestra: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: banda en 1765 cm^{-1} ($C=O$), y la banda característica de éste tipo de lactonas(54) en 1148 cm^{-1} ($C-O$ de $C-C(=O)-O$). Grupo acetoxi: banda en 1743 cm^{-1} ($C=O$) y banda en 1245 cm^{-1} ($C-O$ de $C-C(=O)-O$). Doble ligadura: banda en 1660 cm^{-1} . Por hidrólisis suave (K_2CO_3) del acetil derivado se obtuvo la hidroxícostunólida (no cristalina) que por i.r. muestra: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: banda en 1778 cm^{-1} ($C=O$) y banda en 1140 cm^{-1} ($C-O$ de $C-C(=O)-O$). Oxidrilo: banda en $3,900\text{ cm}^{-1}$. Por hidrogenación en presencia de Ni-Raney el acetil derivado dió a su vez el dihidro derivado que resultó ser idéntico a la acetilbalchanólida. Por hidrogenación catalítica total del acetil derivado (de la hidroxícostunólida) se obtuvo la hexahidroxícostunólida la que resultó ser idéntica a la tetrahidroacetilbalchanólida.

Referencias principales: 2 y 19

CHAMISSONINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_4$

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. -20° ePunto de fusión:..... 125° C

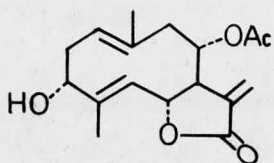
Origen: Ambrosia chamissonis Less. ssp. bipinnatsecta y en ciertas poblaciones de A. acanthicarpa (Hook.) Cov.

La estructura de la chamissonina se dedujo esencialmente por espectroscopía de dos de sus derivados.

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por tratamiento con Ac_2O la chamissonina dió la diacetilchamissonina que por hidrogenación dió los di-, tetra-, y hexa-hidro derivados correspondientes. Por pirólisis la dihidrodiacetilchamissonina sufrió la transposición de Cope para dar un producto que por RMN muestra: protón vinílico: señal en 6.94 ppm que muestra acoplamiento solo de tipo alílico correspondiente al protón en C-3. Otro -- protón vinílico: señal en 5.78 ppm que muestra acoplamiento con metileno terminal ($J=18$ y $J=10$ Hz) correspondiente al protón en C-1. Metilo alílico terciario: señal en 1.20 ppm correspondiente al metilo en C-10. Por tratamiento con $HClO_4$ de la diacetilchamissonina se adicionaron a ésta los elementos de H_2O y también sufrió una ciclización para dar la $3\alpha,6\alpha$ -diacetil- 4α -hidroxi- $5\alpha(H)$ - $8\beta(H)$ -11-selinen-8,12-ólide. Este compuesto por i.r. muestra la presencia de oxidrilo; y por RMN muestra: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: dos dobletes, uno en 5.50 ppm y -- otro en 6.20 ppm (c/u 1H, $J=2$ Hz) correspondientes a los protones del metileno exocíclico. Dos metilos terciarios: un singulete en 1.46 ppm (3H) y otro singulete en 1.21 ppm (3H) correspondientes a los metilos en C-4 y en C-10 respectivamente. Las señales de los protones en las posiciones 3, 6, 7 y 8 (todas 1H) son -- respectivamente: triplete angosto en 4.81 ppm ($J=2$ Hz); triplete en 5.71 ppm ($J=12$ Hz); triplete de picos anchos en 2.97 ppm --- ($J=12$ Hz); y triplete de dobletes en 4.18 ppm ($J=12$ y $J=2$ Hz).

Referencia principal: 16

CHIHUAHUINA

Fórmula:..... $C_{17}H_{22}O_5$

Peso molecular:..... 306

Rotación específica:.. $+112^\circ$ cPunto de fusión:..... 169° COrigen: Ambrosia confertiflora DC. (Compuesta)

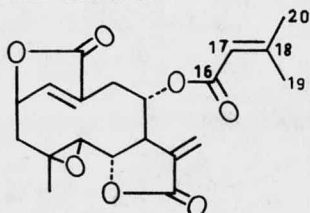
De esta planta también se aisló la artemisiifolina.

ESPECTROSCOPIA. La chihuahuina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 209 nm (ϵ 17,200); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobletes de dobletes, uno en 5.79 ppm (1H, $J=3.0$ y $J=1.0$ Hz) y otro en 6.30 ppm (1H, $J=3.5$ y $J=1.2$ Hz) correspondientes a --13-H, y doblete de dobletes en 4.95 ppm (1H, $J=8$ y $J=10$ Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo acetoxi: i.r. banda en 1740 cm^{-1} (C=O) y banda en 1210 cm^{-1} (C-O de C-C(=O)-O); RMN singulete en 2.07 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo. Grupo oxidrilo secundario: i.r. banda en 3550 cm^{-1} ; RMN triplete en 4.42 ppm (1H, $J=3.0$ Hz) correspondiente a H_3 -- (base del alcohol). Dobles ligaduras: i.r. banda en 1650 cm^{-1} ; RMN doblete en 1.59 ppm (3H, $J=1$ Hz) y doblete en 1.63 ppm (3H, $J=1.5$ Hz) correspondientes a 14-H y 15-H. Mediante experimentos de doble irradiación se estableció la correspondencia de las siguientes señales en el espectro de RMN de la chihuahuina: señal en 4.92 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base del éster). Señal en 5.37 ppm (1H) correspondiente a H_5 . Señal en 5.18 ppm (1H) correspondiente a H_1 .

OBTENCION DE DERIVADOS. La chihuahuina por tratamiento con Ac_2O dió la acetilchihuahuina. Por tratamiento con $NaBH_4$ de la chihuahuina se obtuvo la dihidrochihuahuina la cual por calentamiento dió el producto de transposición de Cope (8-acetoxi-3-oxo-elemen-6,12-ólida). La chihuahuina por hidrólisis y subsecuente --tratamiento con Ac_2O dió la diacetilchamissonina(16).

Referencia principal: 89

ELEFANTINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{22}O_7$

Peso molecular:..... 374

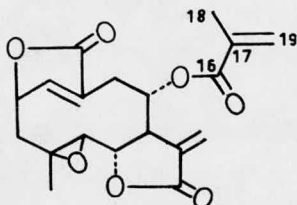
Rotación específica:.. -380° Punto de fusión:..... $243^\circ C$ Origen: Elephantopus elatus Bertol (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La elefantina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: u.v. - λ_{max} en 215 nm (ϵ 25,200; dicha absorción indica contribución de tres cromóforos similares: los dos grupos de γ -lactona y el grupo éster, todos α,β -insaturados.); RMN dos dobletes, uno en 6.15 y otro en 5.78 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz). γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; RMN singulete en 8.05 ppm (1H). El espectro de i.r. muestra banda en 1773 y - banda en 1761 cm^{-1} . Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1712 cm^{-1} ; RMN dos dobletes, uno en 2.03 y otro en 1.88 ppm (c/u 3H, $J=1$ Hz) correspondientes a 19-H y a - 20-H; singulete en 5.76 ppm (1H) correspondiente a H_{17} . Doble ligadura: i.r. banda en 1647 cm^{-1} . El espectro de RMN además muestra: protones del tipo CH-O: multiplete en 5.50 ppm (1H) y multiplete en 4.20 ppm (2H). Metilo terciario: singulete en 1.17 ppm (3H) correspondiente a 15-H.

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. Por hidrólisis alcalina la elefantina dió el elefantól y el ácido dimetilacrílico. Por espectroscopía el elefantól muestra los siguientes grupos funcionales: dos grupos de γ -lactona α,β -insaturada: u.v. λ_{max} en 209 nm (ϵ 18,300); i.r. banda en 1760 y en 1745 cm^{-1} . Oxidrililo: i.r. banda en $3,400\text{ cm}^{-1}$. Por espectroscopía de RMN del isobutirato del dihidroelefantól se dedujo que la elefantina por hidrólisis alcalina seguida de acidificación sufre una relactonización preferente del tipo $C_6 \rightarrow C_8(10)$.

Referencia principal: 22

ELEFANTOPINA

Fórmula:..... $C_{19}H_{20}O_7$

Peso molecular:..... 360

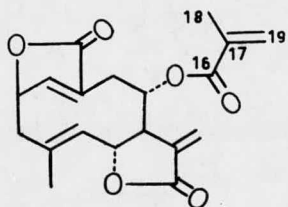
Rotación específica:.. -398° Punto de fusión:..... $263^\circ C$ Origen: Elephantopus elatus Bertol (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La elephantopina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con un metileno exocíclico: -- u.v. λ_{max} en 210 nm (ϵ 27,000; dicha absorción indica contribución de tres cromóforos similares: los dos grupos de γ -lactona y el grupo éster, todos α,β -insaturados.); RMN dos dobletes, uno en 6.18 y otro en 5.81 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz). γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; RMN singulete en 8.07 ppm (1H). El espectro de i.r. muestra banda en 1761 y en 1745 cm^{-1} . Grupo éster conjugado con un metileno terminal: -- u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1706 cm^{-1} ; RMN dos singuletes, uno en 6.16 y otro en 5.79 ppm (c/u 1H); singulete en 1.88 ppm (3H) correspondiente a 18-H. Dobles ligaduras: i.r. banda en 1645 y en 1634 cm^{-1} . El espectro de RMN además muestra: protones del tipo CH-O: multiplete en 5.51 ppm (1H) y multiplete en 4.17 ppm (2H). Metilo terciario: singulete en 1.18 ppm (3H) correspondiente a 15-H.

REACCIONES QUIMICAS. La elephantopina por hidrólisis alcalina dió el elephantól y el ácido metacrílico. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) la elephantopina dió la tetrahidroelefantopina -- que por hidrólisis alcalina dió a su vez el dihidroelefantól. -- Por acilación con anhídrido metacrílico el elephantól dió el metacrilato correspondiente que resultó ser un isómero (por reaccionización del tipo $C_6 \rightarrow C_8(10)$) de la elephantopina. Por acilación con anhídrido isobutírico el dihidroelefantól dió el isobutirato correspondiente que resultó ser un isómero(10) de la tetrahidroelefantopina.

Referencia principal: 22

ELEFANTOPINA, desoxi-

Fórmula:..... $C_{19}H_{20}O_6$

Peso molecular:..... 344

Rotación específica:.. No reportada

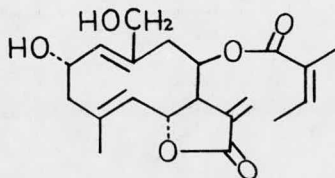
Punto de fusión:..... $200^{\circ} C$ Origen: Elephantopus scaber (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La desoxielefantopina muestra los siguientes -- grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: RMN multiplete en 5.64 ppm correspondiente a H_{13} (sobreposición con señal de H_{19}), y doblete en 6.21 ppm correspondiente a H_{13}' ($J_{13',7} = 3.5$ Hz); doblete de dobletes en 5.13 ppm correspondiente a H_6 (base de la lactona), ($J_{6,5} = 10$, $J_{6,7} = 8$ Hz). γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: RMN multiplete en 7.13 ppm correspondiente a H_1 ; multiplete en 5.45 ppm correspondiente a H_2 (base de la lactona), (por irradiación de H-9, $J_{1,2} = 1.5$ Hz). El espectro de i.r. muestra banda en 1766 y en 1747 cm^{-1} . Grupo -- éster conjugado con metileno terminal: i.r. banda en 1716 cm^{-1} ; -- RMN multiplete en 5.64 ppm correspondiente a H_{19} (sobreposición con señal de H_{13}), y multiplete en 6.14 ppm correspondiente a -- H_{19}' ; triplete en 1.93 ppm correspondiente a 18-H ($J_{18,19} = J_{18,19}' = 1$ Hz); doblete de tripletes en 4.65 ppm correspondiente a H_8 -- (base del éster), ($J_{8,7} = 10$, $J_{8,9} = J_{8,9}' = 3$ Hz). Doble liga- dura: i.r. banda en 1600 cm^{-1} . El espectro de RMN además muestra: protón vinílico: doblete de dobletes en 4.77 ppm correspondiente a H_5 ($J_{5,6} = 10$, $J_{5,15} = 1$ Hz). Metilo vinílico: doblete en 1.83 ppm correspondiente a 15-H ($J_{15,5} = 1$ Hz).

REACCIONES QUIMICAS. Por epoxidación selectiva con ácido p-nitro- perbenzóico la desoxielefantopina dió la elefantopina. Por tra- tamiento de la elefantopina con propan-1-tiól se obtuvo el bis- aducto correspondiente (adición del tiól a las dobles ligaduras terminales conjugadas con grupos $C(=O)-O$). El bis-aducto por tratamiento con zinc-cobre dió el desoxi-derivado correspondiente que por reacción con CH_3I dió la desoxielefantopina.

Referencia principal: 23

ERIOFERTINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{26}O_6$

Peso molecular:..... 362

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... 118-123° C

Origen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

De esta planta tambien se aislaron: 2-O-acetileriofertina, hidroxieriolina y la elemanólida confertiflida.

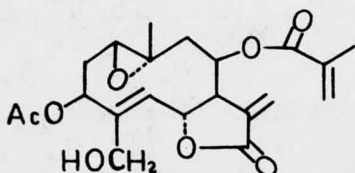
La eriofertina resultó ser un compuesto poco estable, y por lo tanto su estructura se elucidó por obtención de derivados y la espectroscopía de los mismos.

DIACETILERIOFERTINA Y SU ESPECTROSCOPIA. La diacetileriofertina se obtuvo principalmente por tratamiento con Ac_2O del ECF (extracto clorofórmico final) de la planta. Para el espectro de RMN de dicho derivado se reportan(57) las siguientes señales: dos dobles, uno en 5.58 y otro en 6.28 ppm (c/u 1H, J no reportada) correspondientes a 13-H. Triplete en 1.82 ppm (3H, J=2 Hz), señal compleja en 1.92 ppm (3H) y cuartete en 6.13 ppm (1H, J=15 y J=7.5 Hz) correspondientes al metilo α , al metilo β y al protón vinílico respectivamente del grupo algeloxi en C-8. Señal en 1.79 ppm (3H) correspondiente a 15-H. Dos dobles, uno en 4.22 y otro en 4.76 ppm (c/u 1H, J=13 Hz) correspondientes a 14-H. Y dos singuletes, uno en 1.97 y otro en 2.07 ppm (c/u 3H) correspondientes a los dos metilos de los grupos acetilo.

OBTENCION DE DERIVADOS. La eriofertina por oxidación con CrO_3 -piridina dió una dilactona (El nuevo grupo lactónico se formó entre las posiciones 2 y 14.). Las principales reacciones de la diacetileriofertina fueron: por tratamiento con CH_2N_2 de esta se obtuvo la pirazolina correspondiente; por hidrogenación catalítica (PtO_2) esta dió la desoxioctahidroacetileriofertina; por tratamiento con ácido m-cloroperbenzónico de esta se obtuvieron el epóxido y el isoepóxido correspondientes.

Referencia principal: 57

ERIOFILINA

Fórmula:..... C₂₁H₂₆O₈

Peso molecular:..... 406

Rotación específica:.. -118° c

Punto de fusión:..... 221° C

Origen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

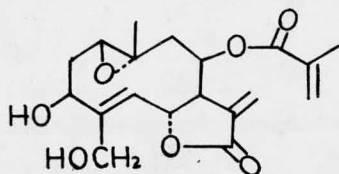
De esta planta también se aislaron: erioflorina, eriofilina B, eriofilina C, eriolina e hidroxieriolina. De otras poblaciones(57) de la misma especie también se - aislaron eriofertina y la elemanólida confertifílida.

ESPECTROSCOPIA. La eriofilina muestra los siguientes grupos - funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 210 nm ($\log \epsilon$ 4.62; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo - éster de la posición 8, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1770 cm^{-1} (C=O) y banda en 1640 cm^{-1} (C=CH₂). Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1720 cm^{-1} (C=O). Grupo éster saturado: i.r. banda en 1750 cm^{-1} (C=O del grupo - acetoxi). Grupo oxidrilo primario: i.r. banda en 3500 cm^{-1} ; - RMN singlete ancho en 4.25 ppm (2H) correspondiente a los dos protones alílicos de la posición 15 (base del alcohol). Los - espectros de RMN de la eriofilina y de la erioflorina muestran gran similitud(59) excepto por las señales de los protones de las posiciones 3 y 15. (Los desplazamientos químicos del espectro de RMN de la eriofilina no están reportados en la referencia anteriormente mencionada.).

OBTENCIÓN DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. Por tratamiento con Ac₂O de la eriofilina se obtuvo la acetileriofilina. Por oxidación con MnO₂ de la eriofilina se formó la acetileriofilina C. La eriofilina se correlacionó con la erioflorina por hidrogenación catalítica (Pd-C) de la primera la cual dió - la acetiltetrahydroerioflorina (un producto de hidrogenólisis).

Referencia principal: 59

ERIOFILINA B

Fórmula:..... $C_{19}H_{24}O_7$

Peso molecular:..... 364

Rotación específica:.. -72.6°

Punto de fusión:..... No reportado*

Origen: *Eriophyllum confertiflorum* (DC) Gray (Compuesta)

De esta planta también se aislaron: erioflorina, eriofilina, eriofilina C, eriolina e hidroxieriolina. De otras poblaciones(57) de la misma especie también se - aislaron eriofórtina y la elemanólida confertifílida.

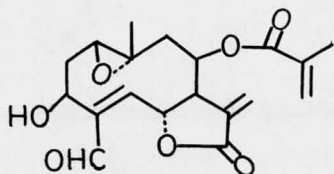
ESPECTROSCOPIA. Los datos numéricos espectroscópicos para la eriofilina B no están reportados en la referencia enseguida mencionada; pero los espectros de RMN de la eriofilina B y de la - erioflorina son casi idénticos(59), a excepción de la señal para los protones alílicos de la posición 15 (base del alcohol - primario en la eriofilina B). En el espectro de RMN de la eriofilina B dicha señal aparece como un singulete ancho en 4.25 ppm (2H). El desplazamiento químico y la intensidad de esta señal - son los únicos datos espectroscópicos numéricos reportados para la eriofilina B en la referencia anteriormente mencionada.

CORRELACION DE ESTRUCTURA Y CONFIGURACION. La estructura de la eriofilina B se correlacionó con la estructura de la eriofilina por tratamiento de la eriofilina B con Ac_2O lo cual dió la acetileriofilina (o diacetileriofilina B). La estructura de la - eriofilina B también se correlacionó con la estructura de la - eriofilina C por oxidación con MnO_2 de la eriofilina B la cual dió la eriofilina C. La estereoquímica de la eriofilina B se estableció por correlación con la estereoquímica de la heliangina(27).

**La eriofilina B no se pudo obtener en forma cristalina de la planta(59), y por lo tanto su punto de fusión no está reportado en la referencia anteriormente mencionada.

Referencia principal: 59

ERIOFILINA C

Fórmula:..... $C_{19}H_{22}O_7$

Peso molecular:..... 362

Rotación específica:.. -65.8° Punto de fusión:..... $167^\circ C$ Origen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

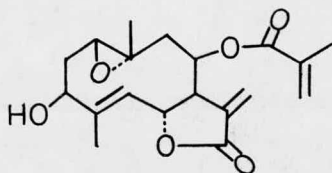
De esta planta también se aislaron: erioflorina, eriofilina, eriofilina B, eriolina e hidroxieriolina. De otras poblaciones(57) de la misma especie también se aislaron eriofertina y la elemanólida confertifilida.

ESPECTROSCOPIA. La eriofilina C muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max en 210 nm ($\log \epsilon$ 4.50; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1770 cm^{-1} (C=O), y banda en 1640 cm^{-1} (C=CH₂). Grupo éster α, β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1720 cm^{-1} (C=O). Grupo aldehído α, β -insaturado: i.r. banda en 1690 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: i.r. bandas en $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RMN de la eriofilina C y de la erioflorina son casi idénticos(59) excepto por las señales de los protones de las posiciones 5 y 15. Para la eriofilina C el espectro de RMN muestra: doblete en 6.37 ppm - (1H, J no reportado) correspondiente al protón vinílico de la posición 5. Singulete en 9.46 ppm (1H) correspondiente al protón aldehídico de la posición 15. (Los desplazamientos químicos para el resto de las señales del espectro de RMN de la eriofilina C no están reportados en referencia anteriormente mencionada.).

CORRELACION DE ESTRUCTURA Y CONFIGURACION. La acetileriofilina C se obtuvo por oxidación con MnO_2 de la eriofilina. La estereoquímica de la eriofilina C se estableció por correlación con la estereoquímica de la heliangina(27).

Referencia principal: 59

ERIOFLORINA

Fórmula:..... $C_{19}H_{24}O_6$

Peso molecular:..... 348

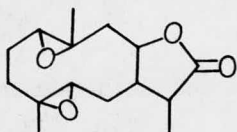
Rotación específica:.. -100° cPunto de fusión:..... 237° COrigen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La erioflorina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max en 210 nm ($\log \epsilon$ 4.31; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1770 cm^{-1} (C=O), y banda en 1650 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.83 y otro en 6.35 ppm (c/u 1H, J=2 Hz) correspondientes a 13-H. Grupo éster conjugado con metileno terminal: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1725 cm^{-1} (C=O); RMN dos singuletes anchos, uno en 5.62 y otro en 6.12 ppm (c/u 1H) correspondientes al grupo =CH₂ del éster. Grupo oxidrilo secundario: i.r. bandas en 3570 y en 3430 cm^{-1} ; RMN singulete ancho en 3.37 ppm (1H) que desaparece cuando se agrega D₂O, correspondiente al -OH en C-3, y multiplete en 4.50 ppm (1H) correspondiente a H₃ (base del alcohol). -Doble ligadura: RMN doblete ancho en 5.31 ppm (1H, J=11 Hz) correspondiente a H₅, y doblete en 1.84 ppm (3H, J=0.5 Hz) correspondiente a 15-H. Grupo epóxido: RMN triplete en 2.37 ppm (1H, J=4 Hz) correspondiente a H₁, y singulete en 1.50 ppm (3H) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. Por tratamiento con Ac₂O de la erioflorina se obtuvo la acetilerioflorina la cual por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la tetrahidroacetilerioflorina. Este último derivado por hidrólisis dió el ácido isobutírico, la desmetacrililidihidroerioflorina y la tetrahidroerioflorina. La tetrahidroerioflorina por oxidación de Jones dió la 1,10-epoxi-8-isobutiroxi-3-oxo-4-germacren-6,12-ólida.

Referencia principal: 59

ERIOOLINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_4$

Peso molecular:..... 266

Rotación específica:.. -42° cPunto de fusión:..... 239° COrigen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

De esta planta también se aislaron: erioflorina, eriofilina, eriofilina B, eriofilina C e hidroxieriolina.

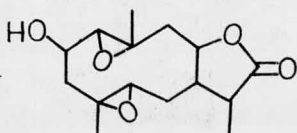
De otras poblaciones(57) de la misma especie también se aislaron eriofertina y la elemanólida confertifílida.

ESPECTROSCOPIA. La eriolina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1776 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de dicho grupo; RMN triplete complejo en 4.20 ppm (1H, J no reportada) asignado(59) al protón de la posición 8 (base de la lactona; la multiplicidad y la complejidad de dicha señal indican que el anillo lactónico está cerrado hacia la posición 8 y no hacia la posición 6.)(59); y doblete en 1.27 ppm (3H, J=7 Hz) correspondiente a los protones del metilo terciario en la posición 11. Grupos epóxido: RMN dos singuletes, uno en 1.29 y otro en 1.40 ppm (c/u 3H) correspondientes a los protones de los dos metilos cuaternarios unidos a los carbonos epoxídicos de las posiciones 4 y 10.

DERIVADOS. La eriolina se obtuvo de la planta solo en muy pequeña cantidad (100 mg del compuesto a partir de 6,930 g de la planta seca y molida)(59), y por lo tanto no fué posible la obtención de derivados de este compuesto.

Referencia principal: 59

ERIOOLINA, hidroxí-



Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_5$

Peso molecular:..... 282

Rotación específica:.. -13° p

Punto de fusión:..... 258° C

Origen: Eriophyllum confertiflorum (DC) Gray (Compuesta)

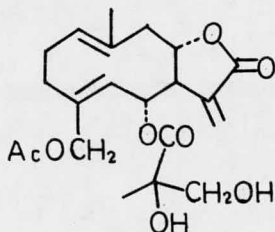
De esta planta también se aislaron: erioflorina, eriofilina, eriofilina B, eriofilina C y eriolina. De otras poblaciones(57) de la misma especie también se aislaron eriofertina y la elemanólida confertifílida.

ESPECTROSCOPIA. La hidroxieriolina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1760 cm^{-1} -- ($C=O$); RMN triplete complejo (1H, δ y J no reportados) asignado(59) al protón de la posición 8 (base de la lactona; la multiplicidad y la complejidad de dicha señal indican que el anillo lactónico está cerrado hacia la posición 8 y no hacia la posición 6.) (59), y doblete en 1.20 ppm (3H, $J=7$ Hz) correspondiente a los protones del metilo terciario en la posición 11. Grupo oxhidrilo secundario: i.r. banda en $3,500\text{ cm}^{-1}$; RMN doblete en 4.90 ppm (1H, J no reportado) que desaparece del espectro -- cuando se agrega D_2O , correspondiente al $-OH$ en la posición 2; y multiplete en 3.60 ppm (1H) correspondiente al protón de la posición 2 (base del alcohol). Grupos epóxido: RMN dos singuletes, uno en 1.23 y otro en 1.47 ppm (c/u 3H) correspondientes a los protones de los metilos cuaternarios unidos a los carbonos epoxídicos de las posiciones 4 y 10.

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. La hidroxieriolina -- por tratamiento con Ac_2O dió la acetilhidroxieriolina. Este derivado por espectroscopía muestra: grupo éster: i.r. banda en 1735 cm^{-1} correspondiente al carbonilo del grupo acetoxi; RMN cetete en 4.90 ppm (1H, $J=5$, $J=10$ y $J=12$ Hz) correspondiente al protón de la posición 2 (base del éster). (Otros datos espectroscópicos para el acetil derivado no están reportados.)

Referencia principal: 59

ESCABIOLIDA

Fórmula:..... $C_{21}H_{28}O_8$

Peso molecular:..... 408

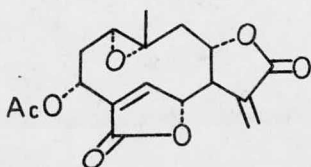
Rotación específica:.. $+101^\circ$ cPunto de fusión:..... 120° COrigen: Centaurea scabiosa (L.) Presl. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La escabiólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. banda en 1767 cm^{-1} (C=O) y en 1435 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$); RMN dos dobletes, uno en 6.35 ppm (1H, $J=3.3$ Hz) y otro en 6.09 ppm (1H, $J=3.1$ Hz) correspondientes a 13-H. Grupo oxidrilo: i.r. banda en 3520 cm^{-1} . Doble ligadura: i.r. banda en 1663 cm^{-1} . Dos grupos éster: i.r. banda muy intensa en 1740 cm^{-1} correspondiente a los dos carbonilos de dichos grupos. Uno de los grupos éster muestra ser un grupo acetoxi: i.r. banda en 1260 cm^{-1} (C-O de $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{O}$), y RMN singulete en 2.11 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo. Al grupo éster de la posición 6 corresponden las siguientes señales en el espectro de RMN: señal compleja entre 3.5 y 4.0 ppm (3H) la cual después de intercambio con D_2O se convierte en dos dobletes de un sistema tipo AB; dicha señal compleja corresponde al grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$; otra señal ancha en 2.92 ppm (1H) la cual desaparece después de intercambio con D_2O sin observarse modificación adicional del espectro; dicha señal ancha corresponde al protón del oxidrilo terciario; y singulete en 1.36 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo éster.

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica (Pt) de la escabiólida se obtuvo la germacran-8,12-ólida (un producto de hidrogenólisis). Del anterior resultado se concluyó que los grupos éster en la escabiólida están en posiciones alílicas.

Referencias principales: 4, 24 y 90

ESCANDENOLIDA

Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_7$

Peso molecular:..... 334

Rotación específica:.. $+62.0^\circ$ Punto de fusión:..... $232^\circ C$ Origen: Mikania scandens (L.) Willd. (Compuesta)

De esta planta también se aislaron: mikanólida, dihidro-mikanólida, desoximikanólida, dihidroescandénolida y -miscandenina (una elemandiólida).

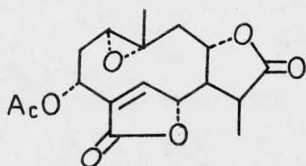
ESPECTROSCOPIA. La escandénolida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 209 nm (ϵ 12,250; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: los dos grupos de γ -lactona α,β -insaturada.); RMN dos dobletes, uno en 6.18 y otro en 6.00 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz) correspondientes a 13-H, y multiplete en 4.7 ppm (1H) correspondiente a H_8 . γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; RMN señal ancha en -7.83 ppm (1H) correspondiente a H_5 , y multiplete en 5.55 ppm - (1H) correspondiente a H_6 . El espectro de i.r. muestra bandas en 1770 y en 1747 cm^{-1} correspondientes a los dos carbonilos -de las dos γ -lactonas α,β -insaturadas. Grupo acetoxi: i.r. -- banda en 1739 cm^{-1} (C=O); RMN singlete en 2.12 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo, y multiplete en 5.55 ppm - (1H) correspondiente a H_3 . Doble ligadura: i.r. banda en 1657 cm^{-1} . Grupo epóxido: RMN doblete de dobletes en 2.95 ppm (1H, $J=12$ y $J=2.5$ Hz) correspondiente a H_1 .

OBTENCION DE DERIVADOS. La escandénolida por tratamiento con -HCl en metanol dió la 1,3-dihidroxi-4,9,11-germacatrien-6,15-8,12-diólida. Por hidrogenación catalítica (Pd-CaCO₃) de la -escandénolida se formó la dihidroescandénolida; y por hidrogenación catalítica (Pd-C), también de la escandénolida, se obtuvo la tetrahidroescandénolida.

Referencia principal: 40



ESCANDENOLIDA, dihidro-

Fórmula:..... $C_{17}H_{20}O_7$

Peso molecular:..... 336

Rotación específica:.. $+83.3^\circ$ Punto de fusión:..... $279^\circ C$ Origen: Mikania scandens (L.) Willd. (Compuesta)

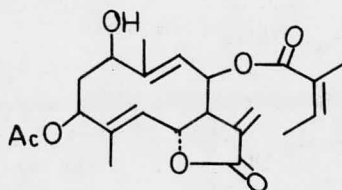
De esta planta también se aislaron: mikanólida, dihidromikanólida, desoximikanólida, escandenólida y miscandenina (una elemandiólida).

ESPECTROSCOPIA. La dihidroescandenólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ max en 210 nm (ϵ 8,680); RMN triplete en 7.82 ppm (1H, $J=1$ Hz) correspondiente al protón vinílico de la posición 5, y multiplete en 5.5 ppm (1H) correspondiente al protón alílico de la posición 6 (base de la lactona). γ -lactona saturada: i.r. banda en 1778 cm^{-1} (C=O); RMN multiplete en 4.5 ppm (1H) correspondiente al protón de la posición 8 (base de la lactona), y doblete en 1.25 ppm (3H, $J=7$ Hz) correspondiente al metilo terciario en la posición 11. Grupo acetoxi: i.r. banda en 1742 cm^{-1} (C=O); RMN singulete en 2.12 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo, y multiplete en 5.5 ppm (1H) correspondiente al protón alílico de la posición 3 (base del éster). Doble ligadura: i.r. banda en 1660 cm^{-1} . Grupo epóxido: RMN doblete de dobletes en 3.0 ppm (1H, $J=12.0$ y $J=2.5$ Hz) correspondiente al protón epoxídico de la posición 1. El espectro de RMN además muestra: singulete en 1.50 ppm (3H) correspondiente al metilo cuaternario en la posición 10.

CORRELACION DE ESTRUCTURA. La dihidroescandenólida se obtuvo por hidrogenación catalítica parcial (Pd-CaCO₃) de la escandenólida; el mencionado dihidro derivado de la escandenólida resultó ser idéntico al producto natural en cuestión (dihidroescandenólida).

Referencia principal: 40

EUPACUNINA

Fórmula:..... $C_{22}H_{28}O_7$

Peso molecular:..... 404

Rotación específica:.. $+55^\circ$ Punto de fusión:..... $166^\circ C$ Origen: Eupatorium cuneifolium (Tourn.) L.

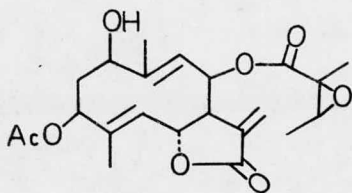
De esta planta también se aislaron: eupacunoxina y eupatocunina.

ESPECTROSCOPIA. La eupacunina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: u.v. λ max en 211 nm (ϵ - 23,900; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1754 cm^{-1} (C=O). Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1712 cm^{-1} (C=O) y banda en 1639 cm^{-1} (C=C). Grupo éster saturado (acetoxi): i.r. banda en 1739 cm^{-1} (C=O) y banda en 1247 cm^{-1} (C-O de $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O}$). Grupo oxhidrilo: i.r. banda en 3610 cm^{-1} . Dos dobles ligaduras (otras): RMN doblete en 1.70 ppm (3H, J=2 Hz) correspondiente a 14-H, y doblete en 1.82 ppm (3H, J=2 Hz) correspondiente a 15-H.

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. La eupacunina por oxidación de Jones dió un epoxi-alcohol (3-acetoxi-8-angeloiloxi-1,10-epoxi-9-hidroxi-4,11(13)-germacradién-6,12-ólida) y una epoxi-cetona (3-acetoxi-8-angeloiloxi-1,10-epoxi-9-oxo-4,11(13)-germacradién-6,12-ólida). Las siguientes son algunas de las señales que muestra el espectro de RMN de la última: dos dobletes, uno en 5.79 y otro en 6.37 ppm (c/u 1H, J=3 Hz) correspondientes a 13-H; doblete de dobletes en 3.93 ppm (1H, J=11 y 2 Hz) correspondiente a H_1 (base del epóxido); doblete en 5.64 ppm (1H, J=3.5 Hz) correspondiente a H_8 (base del éster); y multiplete en 5.30 ppm (1H) correspondiente a H_3 (base del éster).

Referencia principal: 103

EUPACUNOXINA

Fórmula:..... $C_{22}H_{28}O_8$

Peso molecular:..... 420

Rotación específica:.. $+27^\circ$ Punto de fusión:..... $172^\circ C$ Origen: Euparorium cuneifolium (Tourn.) L.

De esta planta también se aislaron: eupacunina y eupatocunina.

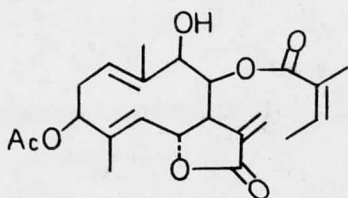
ESPECTROSCOPIA. Los únicos datos espectroscópicos reportados(103) para la eupacunoxina como tal son los referentes al grupo éster - en C-8: RMN singulete en 1.67 ppm (3H) correspondiente al α - CH_3 ; doblete en 1.18 ppm (3H, $J=5.5$ Hz) correspondiente al β - CH_3 ; y cuartete en 3.05 ppm (1H, $J=5.5$ Hz) correspondiente al β -H.

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. La eupacunoxina por metanólisis ($NaOCH_3$) dió el α -metil-trans- α,β -epoxibutanoato de metilo y un triól (1,3,8-trihidroxi-11-hidro-13-metoxi-4,9-germacradién-6,12-ólida). El espectro de RMN de éste triól muestra las siguientes señales: multiplete en 3.63 ppm (2H) correspondiente a 13-H (base del éter); triplete en 6.44 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona); doblete de dobletes en 4.39 ppm (1H, $J=5$ y 2 Hz) correspondiente a H_1 (base de alcohol); doblete de dobletes en 5.81 ppm (1H, $J=11$ y 2.5 Hz) correspondiente a H_3 (base de alcohol); doblete de dobletes ancho en 4.51 ppm (1H, $J=5$; el otro valor de J no reportado) correspondiente a H_8 (base de alcohol); doblete de dobletes en 5.10 ppm (1H, $J=5$ y 1.5 Hz) - correspondiente a H_9 ; doblete ancho en 5.08 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente a H_5 ; y multiplete en 1.65 ppm (6H) correspondiente a 14-H y 15-H.

La estructura, estereoquímica y configuración de la eupacunoxina se terminó de establecer por cristalografía de rayos-x del m-bromobenzoato de eupacunoxina.

Referencia principal: 103

EUPATOCUNINA

Fórmula:..... $C_{22}H_{28}O_7$

Peso molecular:..... 404

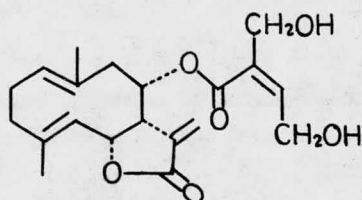
Rotación específica:.. -129° Punto de fusión:..... $164^\circ C$ Origen: Eupatorium cuneifolium (Tourn.) L.

ESPECTROSCOPIA. La eupatocunina por espectroscopía de RMN muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: dos dobletes, uno en 5.96 ppm (1H, $J=2$ Hz) - y otro en 6.24 ppm (1H, $J=2.5$ Hz) correspondientes a 13-H; multiplete en 3.3 ppm (1H) correspondiente a H_7 ; y doblete de dobletes en 5.78 ppm (1H, $J=11$ y 2.5 Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo oxhidrilo secundario: doblete en 4.46 ppm (1H, $J=3$ Hz) correspondiente a H_9 (base del alcohol). Dos dobles ligaduras (endocíclicas): multiplete en 5.40 ppm (1H) correspondiente a H_1 , y singulete en 1.97 ppm (3H) correspondiente a 14-H; doblete de dobletes en 5.18 ppm (1H, $J=11$ y 1.5 Hz) correspondiente a H_5 , y doblete en 1.80 ppm (3H, $J=1.5$ Hz) correspondiente a 15-H. El espectro de RMN además muestra: doblete de dobletes en 5.20 ppm (1H, $J=4$ y 2.5 Hz) correspondiente a H_3 (base del acetato); -doblete de dobletes en 5.64 ppm (1H, $J=3$ y 1 Hz) correspondiente a H_8 (base del angelato); dos dobletes de doblete de doblete, -uno en 2.38 ppm (1H, $J=14$, 7 y 4 Hz) y otro en 2.76 ppm (1H, $J=14$, 10 y 2.5 Hz) correspondientes a 2-H.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. Por oxidación de Jones de la eupatocunina se obtuvo una epoxi-cetona (2-acetoxi-8-angeloiloxi-1,10-epoxi-9-oxo-4,11(13)-germacradién-6,12-ólida). Mediante este derivado, la estructura de la eupatocunina se correlacionó con la estructura de la eupacunina(103).

Referencia principal: 103

EUPATORIOPICRINA

Fórmula:..... C₂₀H₂₆O₆

Peso molecular:..... 362

Rotación específica:.. +95° c

Punto de fusión:..... 159° C

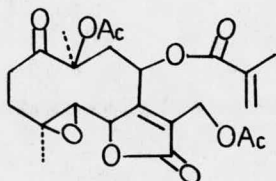
Origen: Eupatorium cannabinum L.

ESPECTROSCOPIA. La eupatoriopicrina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: - u.v. λ max en 211 nm ($\log \epsilon$ 4.4; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1764 cm^{-1} (C=O), banda en 1148 cm^{-1} (C-O de C-C(=O)-O), y banda en 1419 cm^{-1} (=CH₂). Grupo éster α, β -insaturado: u.v. ya mencionado; - i.r. banda en 1711 cm^{-1} (C=O). Grupo oxidrilo: i.r. banda en 3400 y en 3620 cm^{-1} .

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrólisis de la eupatoriopicrina se obtuvo la eupatólida (8 α -hidroxi-6,7 β (H)-1(10),4,11(13)-germacatrien-6,12-ólida), pero el ácido correspondiente no se pudo aislar. La eupatólida por tratamiento con Na/MeOH dió la 11-hidro-13-metoxieupatólida. Por hidrogenación catalítica (Pt) de la eupatólida se formó la hexahidroeupatólida la cual por oxidación con CrO₃ dió el ceto derivado correspondiente. Este ceto derivado por tratamiento con NaOAc se epimerizó en la posición 7. El epímero obtenido, por reducción con hidruro de triterbutoxi aluminio dió el hidroxi derivado correspondiente (8 α -hidroxi-7 α (H)-6 β (H)-germacran-6,12-ólida). Este último compuesto por tratamiento con Ac₂O dió un acetil derivado que resultó ser idéntico a la tetrahidroacetilbalchanólida(14). Por hidrogenación catalítica (Pt) de la eupatoriopicrina se obtuvo la didesoxioctahidroeupatoriopicrina. Este derivado por hidrólisis dió la hexahidroeupatólida y el ácido metil etil acético.

Referencias principales: 25 y 90

GLAUCOLIDA A

Fórmula:..... C₂₃H₂₈O₁₀

Peso molecular:..... 464

Rotación específica:.. -29.0°

Punto de fusión:..... 153-154.5° C

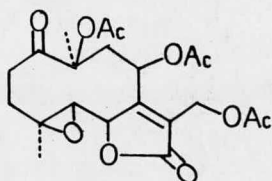
Origen: Vernonia glauca (L) Willd. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La glaucólida A muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ_{\max} en 211 nm (ϵ 21,300; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster en C-8, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1770 cm⁻¹ (C=O). Grupo éster α,β -insaturado (metacrilato): u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1730 cm⁻¹ (C=O); RMN dos singuletes anchos, uno en 5.76 y otro en 6.22 ppm (c/u 1H) correspondientes a los protones vinílicos geminales, y singulete ancho en 1.95 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico. Dos grupos acetoxi: i.r. - banda en 1240 cm⁻¹ (C-O de CH₃C(=O)-O); y RMN dos singuletes, uno en 2.07 y otro en 2.09 ppm (c/u 3H) correspondientes a los dos metilos de dichos grupos. Carbonilo cetónico: u.v. λ_{\max} en 290 nm (ϵ 135). El espectro de RMN además muestra: singulete en 1.67 ppm (3H) correspondiente a 15-H; singulete en 1.59 ppm (3H) correspondiente a 14-H; singulete ancho en 4.88 ppm (2H) correspondiente a 13-H; y señal compleja entre 4.75-5.20 ppm (2H) correspondiente a H₈ y H₆ (base del éster y base de lactona respectivamente).

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrogenación catalítica (PtO₂) de la glaucólida A se obtuvieron la dihidrodesacetoxiglaucólida A y la tetrahidrodesacetoxiglaucólida A. El mencionado dihidro derivado por tratamiento con F₃CCOOH dió el 4,5-diol correspondiente; y el mencionado tetrahidro derivado por tratamiento con HCl (conc) también dió el 4,5-diol correspondiente.

Referencia principal: 71

GLAUCOLIDA B

Fórmula:..... $C_{21}H_{26}O_{10}$

Peso molecular:..... 438

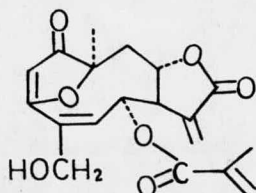
Rotación específica:.. -50.0° Punto de fusión:..... $75-77^{\circ} C$ Origen: Vernonia baldwinii Torr. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La glaucólida B muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ max en 213 nm (ϵ 10,000); i.r. banda en 1745 cm^{-1} (C=O). Tres grupos acetoxi: i.r. banda en 1235 cm^{-1} (C-O de $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{O}$); RMN tres singuletes, uno en 2.06, otro en 2.10 y otro en 2.13 ppm (c/u 3H) correspondientes a los tres metilos de dichos grupos. - Carbonilo cetónico: u.v. λ max en 298 nm (ϵ 65). El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: singulete en 1.58 ppm (3H) correspondiente al metilo cuaternario en la posición 10; -- singulete en 1.63 ppm (3H) correspondiente al metilo cuaternario en la posición 4; singulete ancho en 4.92 ppm (2H) correspondiente al grupo metileno de la posición 13 (protones alílicos que son - también base del éster de dicha posición); señal compleja entre 4.60-5.10 ppm (2H) correspondiente a H_{B} y H_{C} (base del éster en C-8 y base de la lactona respectivamente).

OBTENCION DE DERIVADOS. La glaucólida B por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la dihidrodesacetoxiglaucólida B y la desacetoxiglaucólida B. Este último derivado por tratamiento con HCl (conc) dió el tetrahidroxi derivado correspondiente (4,5,8,10-tetrahidroxi-1-oxo-7(11)-germacren-6,12-ólida). Mediante el tetrahidroxi derivado mencionado, la estructura y estereoquímica de la glaucólida B se correlacionó con la estructura y estereoquímica de la glaucólida A. (Dicho tetrahidroxi derivado también se obtuvo por tratamiento con HCl (conc) de la dihidrodesacetoxiglaucólida A.)

Referencia principal: 71

GOYAZENSOLIDA

Fórmula:..... $C_{19}H_{20}O_7$

Peso molecular:..... 360

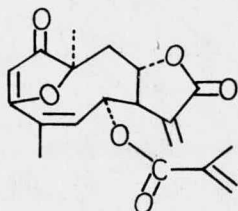
Rotación específica:.. -22.5° cPunto de fusión:..... 176° COrigen: Eremanthus goyazensis Sch.-Bip. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La goyazensólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 205 nm (ϵ 19,200; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1765 cm^{-1} (C=O), y banda en 1660 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.49 ppm (1H, J=3.0 Hz) y otro en 6.22 ppm (1H, J=3.3 Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de tripletes en 4.53 ppm (1H, J=13 y 2.5 Hz) correspondiente a H₈ (base de la lactona). Grupo éster conjugado con metileno terminal (metacriloxi): u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1705 cm^{-1} (C=O), y banda en 1640 cm^{-1} (C=CH₂); RMN singlete ancho en 5.56 ppm (1H) y multiplete en 6.02 ppm (1H) correspondientes a =CH₂; multiplete en 1.83 ppm (3H) correspondiente a metilo de dicho grupo; y multiplete en 5.33 ppm (1H) correspondiente a H₆ (base del éster). Cetona α,β -insaturada en anillo furánico con extensión de conjugación γ,δ : u.v. λ_{\max} en 267.5 nm (ϵ 8,520); i.r. banda en 1690 cm^{-1} (C=O), y banda en 1590 cm^{-1} (C=C en anillo furánico); RMN singlete en 5.83 ppm (1H) correspondiente a H₂; y singlete en 1.52 ppm (3H) correspondiente a 14-H. Grupo oxihídrido primario: i.r. banda en 3480 cm^{-1} ; RMN singlete ancho en 4.38 ppm (2H) correspondiente a 15-H (base del alcohol).

OBTENCION DE DERIVADOS. La goyazensólida por tratamiento con Ac₂O dió un acetil derivado producto de una transposición alílica entre las posiciones 4, 5 y 15 (resultando metileno exocíclico en la posición 4, y quedando el grupo acetoxi en la 5).

Referencia principal: 93

GOYAZENSOLIDA, desoxi-

Fórmula:..... $C_{19}H_{20}O_6$

Peso molecular:..... 344

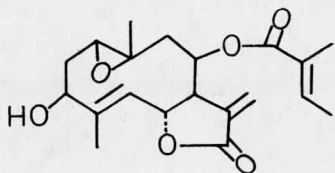
Rotación específica:.. -38° cPunto de fusión:..... 133° COrigen: Vanillosmopsis erythropappa Sch. Bip. (Compuesta)

ESPECTROSCÓPIA. La desoxigoyazensólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. banda en 1770 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1650 cm^{-1} ($C=CH_2$); RMN dos dobletes, uno en 5.45 ppm (1H, $J=3.0$ Hz) y otro en 6.21 ppm (1H, $J=3.3$ Hz) correspondientes a los protones vinílicos -- del metileno exocíclico en C-11; y doblete de tripletes en 4.63 ppm (1H, $J=11.5$ y 2.5 Hz) correspondiente al protón en C-8 (base de la lactona). Grupo éster conjugado con metileno terminal (matacriloxi): i.r. banda en 1710 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1640 cm^{-1} ($C=CH_2$); RMN multiplete en 5.54 ppm (1H), y multiplete en 6.01 ppm (1H) correspondientes a los protones vinílicos del metileno terminal; multiplete en 1.82 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico de dicho grupo; y multiplete en 5.26 ppm (1H) -- correspondiente al protón alílico en C-6 (base del éster). Cetona α,β -insaturada en anillo furánico con extensión de conjugación γ,δ : u.v. λ_{max} en 266 nm (ϵ 5,600); i.r. banda en 1700 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1590 cm^{-1} ($C=C$ en anillo furánico); RMN singulete en 5.70 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico en C-2; y singulete en 1.51 ppm (3H) correspondiente al metilo cuaternario en C-10 (metilo en carbono unido a oxígeno). El espectro de RMN muestra además las siguientes señales: doblete de dobletes en 2.29 ppm (1H, $J=14.0$ y 2.0 Hz), y doblete de dobletes en 2.34 ppm (1H, $J=14.0$ y 12.0 Hz) correspondientes a los dos protones en C-9; triplete en 2.06 ppm (3H, $J=2.0$ Hz) correspondiente al metilo vinyl-alílico en C-4.

DERIVADOS. No se obtuvieron derivados para este compuesto.

Referencia principal: 94

HELIANGINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{26}O_6$

Peso molecular:..... 362

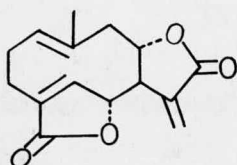
Rotación específica:.. -110° cPunto de fusión:..... 228° COrigen: Helianthus tuberosus L.

ESPECTROSCOPIA. La heliangina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max en 207.5 nm (ϵ 23,800; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1754 cm^{-1} (C=O), y banda en 1660 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.7 y otro en 6.3 ppm (c/u 1H, $J=2$ Hz) correspondientes a 13-H. Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1715 cm^{-1} (C=O); RMN señal en 6.91 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico de dicho grupo; y dos singuletes anchos, ambos en 1.8 ppm(27), (c/u 3H) correspondientes a los dos metilos de dicho grupo. Grupo oxhidrilo: i.r. banda en 3450 cm^{-1} . El espectro de RMN muestra además: singulete ancho (otro) en 1.8 ppm(27), (3H) correspondiente a 15-H; y singulete en 1.5 ppm (3H) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La heliangina por tratamiento con Ac_2O dió la acetilheliangina. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) de la heliangina se obtuvieron la dihidroheliangina y la tetrahidroheliangina. Por hidrólisis del dihidro derivado se obtuvieron el dihidrohelianginól (1,10-epoxi-3,8-dihidroxi-4-germacren-6,12-ólida) y el ácido tíglico. Por hidrólisis del tetrahidro derivado se obtuvieron el dihidrohelianginól y el ácido α -metilbutírico. La tetrahidroheliangina por oxidación con CrO_3 dió la tetrahidrohelianginona. Dicho ceto derivado por tratamiento con H_2SO_4 (dil.) dió una dienona (10-hidroxi-8-(α -metilbutiroxi)-3-oxo-1,4-germacradien-6,12-ólida).

Referencia principal: 27

ISABELINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_4$

Peso molecular:..... 260

Rotación específica:.. -57.2° cPunto de fusión:..... 170° COrigen: Ambrosia psilostachya DC. (Compuesta)

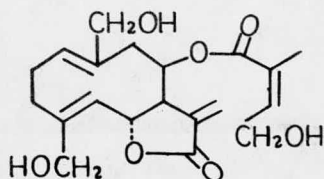
ESPECTROSCOPIA. Mediante estudios espectroscópicos de RMN de la isabelina se dedujo(12) que dicho compuesto existe en dos formas conformacionales a temperatura ambiente en una proporción de conformémeros de 10:7. Los datos de RMN dados enseguida son para el conformémero mas abundante a dicha temperatura(12).

La isabelina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max en 211 nm (ϵ -- 18,900; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos -- similares: los dos grupos de γ -lactona α,β -insaturada.); i.r. -- banda intensa en 1750 cm^{-1} (dos carbonilos de las dos γ -lactonas) y banda en 1640 cm^{-1} ($C=CH_2$); RMN dos dobletes, uno en 5.88 y -- otro en 6.42 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz) correspondientes a 13-H. -- lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; i.r. ya mencionado; RMN señal compleja centrada en 6.90 ppm (1H) correspondiente a H_5 , y señal compleja centrada en 5.12 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1660 cm^{-1} ; RMN doblete en 1.60 ppm -- (3H, $J=2$ Hz) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. Por hidrogenación catalítica parcial (Pd-C) de la isabelina se obtuvieron la dihidroisabelina y la tetrahidroisabelina. La isabelina por hidrogenación catalítica exhaustiva (PtO_2) dió la hexahidroisabelina. Mediante dicho hexahidro derivado la isabelina se correlacionó con la cnicina(17). La isabelina tambien se obtuvo mediante hidrólisis (KOH), relactonización (H_2SO_4) y oxidación parcial (CrO_3) de la cnicina.

Referencias principales: 12 y 28

JURINEOLIDA

Fórmula:..... C₂₀H₂₆O₇

Peso molecular:..... 378

Rotación específica:.. +135° m

Punto de fusión:..... 171° C

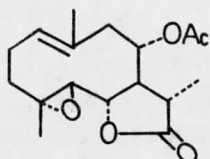
Origen: Jurinea cyanoides (L.) Rchb. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La jurineólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ max en 214 nm ($\log \epsilon$ 4.25; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1758 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobletes, uno en 5.59 y otro en 6.04 ppm (c/u 1H, $J=2.5$ y $J=3.5$ Hz) correspondientes a 13-H; y cuartete en 5.24 ppm (1H, $J=10$ y 7.5 Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo éster α, β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1708 cm^{-1} (C=O); RMN singulete ancho en 1.76 ppm (3H) y triplete en 6.26 ppm (1H, $J=5$ Hz) correspondientes al metilo y al protón vinílicos de dicho grupo respectivamente. Tres grupos oxhidrilo: i.r. banda ancha en 3,300 cm^{-1} ; RMN señal compleja entre 4.61 y 5.01 ppm (3H) que desaparece del espectro al adicionar ácido deuteroacético. El espectro de RMN además muestra: doblete en 4.94 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente a H₅; y señal compleja entre 4.35 y 4.81 ppm (2H) correspondiente a H₁ y H₈.

OBTENCION DE DERIVADOS. La jurineólida por hidrogenación catalítica (Pt) exhaustiva dió la octahidrotridesoxijurineólida. Este derivado por hidrólisis y posterior oxidación de Jones dió la 8-oxo-germacran-6,12-ólida y el ácido α -metilbutírico el cual por tratamiento con CH₂N₂ dió el α -metilbutirato de metilo. La jurineólida por ozonólisis dió el ácido succínico. Dicho ácido por tratamiento con CH₂N₂ dió el succinato de dimetilo.

Referencia principal: 29

LANUGINOLIDA

Fórmula:..... $C_{17}H_{24}O_5$

Peso molecular:..... 308

Rotación específica:.. -57° cPunto de fusión:..... 185° COrigen: Michelia lanuginosa Wall

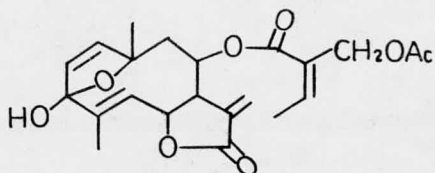
De esta planta también se aisló la dihidropartenólida.

ESPECTROSCOPIA. La lanuginólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1770 cm^{-1} (C=O), y banda en 1175 cm^{-1} (C-O de C-O-C(=O)); RMN doblete en 1.41 ppm (3H, $J=6$ Hz) correspondiente a 13-H, y triplete en 3.94 ppm (1H, $J=9$ Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1732 cm^{-1} (C=O), y banda en 1242 cm^{-1} (C-O de CH₃-C(=O)-O); RMN singulete en 2.09 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo, y doblete de dobletes en 4.85 ppm (1H, $J=11$ y 5.5 Hz) correspondiente a H₈ (base del éster). Grupo epoxido: i.r. bandas en 890 y 800 cm^{-1} (Δ elongación asimétrica)(98); RMN doblete en 2.63 ppm (1H, $J=9$ Hz) correspondiente a H₅ (base del epóxido), y singulete en 1.28 ppm (3H) correspondiente a 15-H. Doble ligadura: RMN multiplete en 5.25 ppm (1H) correspondiente a H₁, y singulete en 1.80 ppm (3H) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La lanuginólida por tratamiento con ácido perbenzóico dió la epoxilánuginólida. Por tratamiento con BF₃/EtOEt de la lanuginólida se obtuvo la 8-acetoxi-4-hidroxi-guan-6,12-ólida. El mismo derivado se obtuvo también por tratamiento con HCl/EtOEt de la lanuginólida. La lanuginólida por hidrogenación catalítica (PtO₂) drástica(30) dió la 4,5-epoxi-6-hidroxigermacran-8,12-ólida. Y por hidrólisis alcalina y subsecuente acetilación de la lanuginólida se obtuvo la 6-acetoxi-4,5-epoxi-1(10)-germacrén-8,12-ólida la cual por hidrogenación catalítica (PtO₂) dió el dihidro derivado correspondiente.

Referencia principal: 30

LIATRINA

Fórmula:..... $C_{22}H_{26}O_8$

Peso molecular:..... 418

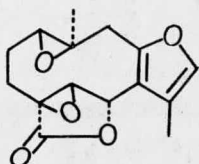
Rotación específica:.. $-142^{\circ} c$ Punto de fusión:..... $131^{\circ} C$ Origen: Liatris chapmanii (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La liatrina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo (ϵ 19,420 a 220 nm; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1764 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobletes, uno en 5.69 y otro en 6.30 ppm (c/u 1H, $J=2.3\text{ Hz}$) correspondientes a 13-H; y multiplete en 5.88 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1712 cm^{-1} (C=O); RMN triplete en 5.22 ppm (1H, $J=3.5\text{ Hz}$) correspondiente a H_8 (base del éster). Grupo éster saturado: i.r. banda en 1736 cm^{-1} (C=O). Grupo oxhidrilo terciario: i.r. banda en 3425 cm^{-1} ; RMN singulete en 2.76 ppm (1H) que desaparece del espectro al adicionar D_2O , correspondiente al OH. Dos dobles ligaduras (otras): i.r. banda en 1658 cm^{-1} ; RMN doblete en 5.79 ppm (1H, $J=5.6\text{ Hz}$) correspondiente a H_1 , doblete en 6.36 ppm (1H, $J=5.6\text{ Hz}$) correspondiente a H_2 , doblete de dobletes en 5.65 ppm (1H, $J=6.5\text{ y }1.5\text{ Hz}$) correspondiente a H_5 , y multiplete en 1.91 ppm (3H) correspondiente a 15-H. El espectro de RMN además muestra: singulete en 1.39 ppm (3H) correspondiente a 14-H; multiplete en 3.47 ppm (1H) correspondiente a H_7 .

OBTENCION DE DERIVADOS. La liatrina por hidrólisis ácida dió la desacetilliatrina. Por hidrólisis alcalina de la liatrina se obtuvo el ácido sarracínico (α -hidroximetil-2-butenóico). La liatrina no pudo ser acetilada por tratamiento con Ac_2O /Piridina.

Referencias principales: 65 y 100

LINDERADINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_5$

Peso molecular:..... 276

Rotación específica:.. -69° Punto de fusión:..... $131^\circ C$ Origen: Neolitsea aciculata Koidz

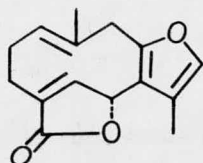
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderano, litseaculano, litsealactona, neolinderano, pseudoneolinderano y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. Los siguientes son los únicos datos espectroscópicos reportados(33) para la linderadina: el espectro de RMN de esta germacranólida muestra: señal en 4.00 ppm (1H) correspondiente al protón en la posición 5 (protón en carbono unido a oxígeno); y señal en 5.40 ppm (1H) correspondiente al protón alílico en la posición 6 (base de la lactona). Los valores de estas señales están en buen acuerdo con los valores correspondientes al linderano(35, 36 y 39), y por lo tanto se concluye (33) que el anillo epoxídico entre C-4 y C-5 en la linderadina tiene la orientación β al igual que en el linderano.

OBTENCION DE DERIVADOS. La estructura y configuración de la linderadina se estableció al obtener el neolinderano(33 y 36) por tratamiento con $Cr(AcO)_2$ en ácido acético de la primera.

Referencia principal: 33

LINDERALACTONA

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_3$

Peso molecular:..... 244

Rotación específica:.. $+102^\circ$ Punto de fusión:..... $140^\circ C$ Origen: 1. Lindera strychnifolia Vill.

De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderano y lindereno.

2. Neolitsea zeylanica Merr. (Lauracea)

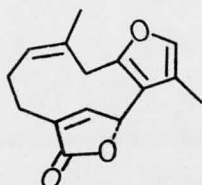
De esta planta también se aislaron: linderano, neolinderrano, zeylanicina, zeylanidina y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. La linderalactona muestra los siguientes grupos funcionales: δ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ_{max} en 208 nm (ϵ 15,200); i.r. banda en 1747 cm^{-1} (C=O); RMN doblete en 5.83 ppm (1H, J no reportado) correspondiente a H_6 (base de la lactona); doblete en 6.82 ppm (1H, J no reportado) correspondiente a H_5 (protón vinílico β a carbonilo lactónico). Anillo furánico: i.r. bandas en 3130 y 3110 cm^{-1} (C-H de heteroaromático), y bandas en 1640 y 1545 cm^{-1} (—C=C—O—C=C— esqueléticas)(98); RMN doblete en 2.10 ppm (3H, J=1.1 Hz) correspondiente a 13-H , y cuartete en 7.13 ppm (1H, J=1.1 Hz) correspondiente a H_{12} . Doble ligadura (otra): RMN singulete en 1.28 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico en la posición 10, y triplete ancho en 4.95 ppm (1H, J=7.5 Hz) correspondiente al protón vinílico en la posición 1.

OBTENCION DE DERIVADOS. La linderalactona por hidrogenación catalítica (Ni Raney) dió la 4,5-dihidrolinderalactona. La linderalactona, al igual que su dihidro derivado, por hidrogenación catalítica (PtO_2) exhaustiva ambos dieron un ácido carboxílico producto de hidrogenólisis de la función lactónica. Por ozonización y subsecuente tratamiento con $KMnO_4$ la linderalactona dió el ácido succínico. La prueba de Ehrlich(95 y 96) resultó positiva para la linderalactona.

Referencias principales: 35, 36 y 37

LINDERALACTONA, neo-

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_3$

Peso molecular:..... 244

Rotación específica:.. $+100^\circ$ Punto de fusión:..... $117^\circ C$ Origen: Lindera strychnifolia Vill

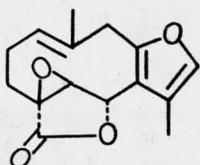
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderano y lindereno.

ESPECTROSCOPIA. La neolinderalactona muestra los siguientes - grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ max en 212 nm (ϵ 14,500); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O); RMN señal en 6.80 ppm (1H) correspondiente a H_5 , y señal en 5.73 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Anillo furánico: i.r. banda en 3060 cm^{-1} (C-H de heteroaromático), y bandas en 1610 y 1549 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ esqueléticas)(98); RMN doblete en 2.06 ppm (3H, $J=1.3\text{ Hz}$) correspondiente a 13-H, y cuartete en 7.06 ppm (1H, $J=1.3\text{ Hz}$) correspondiente a H_{12} . Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1659 cm^{-1} ; RMN señal en 5.16 ppm correspondiente a H_1 , y singulete en 1.60 ppm (3H) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. La neolinderalactona por hidrólisis (KOH) seguida de tratamiento con CH_2N_2 dió un metil-ceto éster (el 8,12-epoxi-6-oxogermacra-1(10), 7,11-trién-15-oáto de metilo). Dicho derivado por hidrogenación catalítica ($\text{Pd}-\text{BaCO}_3$) dió dos 1,10-dihidro derivados, uno de los cuales resultó ser idéntico a un derivado de la linderalactona(35, 36 y 37). Por tratamiento de la neolinderalactona con ácido m-cloroperbenzóico se obtuvo la 1,10-epoxineolinderalactona la cual por tratamiento con BF_3 dió dos hidroxí derivados: uno con el grupo oxhidrilo en C-1 y doble ligadura entre C-10 y C-14, y otro con el grupo oxhidrilo en C-1 y doble ligadura entre C-9 y C-10.

Referencias principales: 31 y 35

LINDERANO

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_4$

Peso molecular:..... 260

Rotación específica:.. $+179^\circ$ Punto de fusión:..... $190^\circ C$ Origen: 1. Lindera strychnifolia Vill

De esta planta también se aislaron: linderalactona, lindereno e isolinderalactona.

2. Neolitsea zeylanica Merr. (Lauracea)

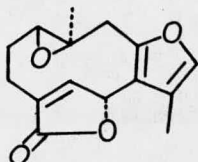
De esta planta también se aislaron: linderalactona, neolinderano, zeylanicina, zeylanidina y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. El linderano muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1770 cm^{-1} ($C=O$); RMN singlete en 5.30 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Anillo furánico: u.v. λ max en 214 nm (ϵ 6,770); i.r. - bandas en 3130 y 3060 cm^{-1} ($C-H$ de heteroaromático), y bandas en 1616 y 1556 cm^{-1} ($C=C-O-C=C$ esqueléticas)(98); RMN cuartete en 7.13 ppm (1H, $J=1.1\text{ Hz}$) correspondiente a H_{12} ; y doblete en 2.00 ppm (3H, $J=1.1\text{ Hz}$) correspondiente a 13-H. Doble ligadura: RMN doblete en 5.37 ppm (1H, $J=9\text{ Hz}$) correspondiente a H_1 , y singlete en 1.57 ppm (3H) correspondiente a 14-H. Grupo epóxido: - RMN singlete en 3.93 ppm (1H) correspondiente a H_5 (base del epóxido).

OBTENCION DE DERIVADOS. El linderano por tratamiento con $CrCl_2$ dió la linderalactona(35 y 37) y la 8-oxo-1(10),4,7(11)-germacatrien-6,15-ólida. Por hidrogenación catalítica ($Pd-CaCO_3$) - del linderano se obtuvo el dihidrolinderano. Este compuesto a su vez por tratamiento con anhídrido maléico dió el aducto de Diels Alder correspondiente. Por tratamiento con OsO_4 del linderano se obtuvo el 1,10-dihidroxilinderano. Tanto el linderano como el dihidrolinderano dieron reacción positiva en la prueba de Ehrlich(95 y 96).

Referencias principales: 35, 36 y 39

LINDERANO, neo-

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_4$

Peso molecular:..... 260

Rotación específica:.. $+32^\circ$ Punto de fusión:..... $170^\circ C$ Origen: 1. Neolitsea aciculata Koidz

De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderano, linderadina, litseaculano, litsealactona, pseudoneolinderano, zeylanano y zeylanina.

2. Neolitsea zeylanica Merr.

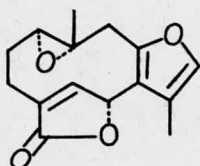
De esta planta también se aislaron: linderalactona, linderano, zeylanicina, zeylanidina y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. El neolinderano muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: u.v. λ max en 210 nm ($\log \epsilon$ 4.09); i.r. banda en 1750 cm^{-1} (C=O). Anillo furánico: i.r. — bandas en 3120 y 3040 cm^{-1} (C-H de heteroaromático), y bandas en 1605 y 1540 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ esqueléticas)(98). Doble ligadura: i.r. banda en 1640 cm^{-1} .

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. El neolinderano por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió el 4,5-dihidroneolinderano — mediante el cual la estructura del neolinderano se correlacionó con la estructura de la linderalactona(35, 36 y 37). Por tratamiento con BF_3 del neolinderano se obtuvieron la desacetilzeylanina(32 y 36), la desacetil-10-izozeylanina(32 y 36) y la 1(β)-hidroxi-8,12-epoxigermacra-4,7,10(14),11-tetraén-6,15-ólida. — Esta última por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: banda en 1753 cm^{-1} (C=O); grupo oxhidrilo: banda en 3574 cm^{-1} . El último hidroxil derivado mencionado por oxidación con CrO_3 dió el ceto derivado correspondiente el cual por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: banda en 1755 cm^{-1} (C=O); cetona α,β -insaturada; banda en 1683 cm^{-1} (C=O).

Referencias principales: 33 y 36

LINDERANO, pseudo-neo-

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_4$

Peso molecular:..... 260

Rotación específica:.. $+90^\circ$ Punto de fusión:..... $201^\circ C$ Origen: Neolitsea aciculata Koidz

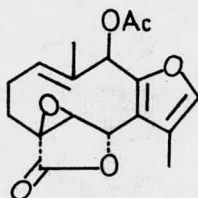
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderano, linderadina, letseaculano, litsealactona, neolinderano, zeylanano y zeylanina.

No se reportan datos espectroscópicos para el pseudoneolinderano tal cual(33) debido a que la elucidación de su estructura y configuración se realizó mediante la obtención de derivados y su - espectroscopía y por correlación de derivados.

DERIVADOS Y SU ESPECTROSCOPIA. CORRELACION DE ESTRUCTURA Y CONFIGURACION. El pseudoneolinderano por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió el 4,5-dihidropseudoneolinderano. Mediante dicho dihidro derivado la estructura y configuración del pseudoneolinderano se correlacionó con la estructura y configuración de la linderalactona(35, 36 y 37). Por tratamiento del pseudoneolinderano con BF_3 se obtuvieron dos hidroxí derivados: uno, la 8,12-epoxi-1(α)-hidroxigermacra-4,7,9,11-tetraén-6,15-ólida la cual - - por espectroscopía muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: i.r. banda en 1753 cm^{-1} (C=O); doble ligadura conjugada con anillo furánico: u.v. λ hombro en 239 nm - (ϵ 4,500); grupo oxhidrilo: i.r. banda en 3581 cm^{-1} ; doble ligadura (otra): i.r. banda en 1661 cm^{-1} . El otro hidroxí derivado, la 8,12-epoxi-1(α)-hidroxigermacra-4,7,10(14),11-tetraén---6,15-ólida, por espectroscopía muestra los siguientes grupos -- funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: i.r. banda en 1754 cm^{-1} ; grupo oxhidrilo: i.r. banda en 3563 cm^{-1} ; metileno exocíclico: i.r. banda en 880 cm^{-1} ($=CH_2$). El pseudoneolinderano también se obtuvo por tratamiento con ácido m-cloroperbenzóico de la linderalactona(35, 36 y 37).

Referencia principal: 33

LITSEACULANO



Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_6$

Peso molecular:..... 318

Rotación específica:.. $+76^\circ$

Punto de fusión:..... $146^\circ C$

Origen: Neolitsea aciculata Koidz

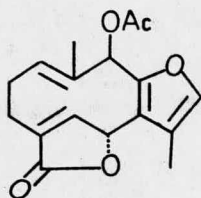
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderadina, linderano, litsealactona, neolinderano, pseudoneolinderano, zeylanano y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. Los siguientes son los únicos datos espectroscópicos reportados(32) para el litseaculano: el espectro de RMN de esta germacranólida muestra las siguientes señales: singlete en 3.86 ppm (1H) correspondiente al protón de la posición 5 (protón en carbono unido a oxígeno); y singlete en 5.32 ppm (1H) -- correspondiente al protón alílico en la posición 6 (base de la lacton). Dado que estos valores concuerdan muy cercanamente con los valores correspondientes del linderano(35, 36 y 39), se concluye(32) que el grupo epóxido tiene también orientación β en el litseaculano al igual que en el linderano.

OBTENCIÓN DE DERIVADOS Y CORRELACIÓN DE ESTRUCTURA. El litseaculano por tratamiento con $CrCl_2$ dió la litsealactona(32). Mediante esta conversión, la estructura del litseaculano se correlacionó con la estructura de la litsealactona y con la estructura de la linderalactona(35, 36 y 37).

Referencia principal: 32

LITSEALACTONA

Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_5$

Peso molecular:..... 302

Rotación específica:.. $+58^\circ$ Punto de fusión:..... $158^\circ C$ Origen: Neolitsea aciculata Koidz

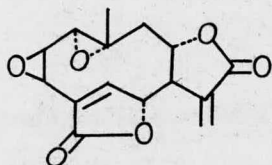
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderano, linderadina, litseaculano, neolinderano, pseudoneolinderano, zeylanano y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. Por espectroscopía de RMN la litsealactona muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: doblete en 6.80 ppm (1H, $J=2$ Hz) correspondiente a H_5 , y señal en 5.83 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Anillo furánico: señal en 2.11 ppm (3H) correspondiente a 13-H. Grupo acetoxi: singulete en 2.18 ppm -- (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo, y singulete en -- 6.30 ppm (1H) correspondiente a H_9 (base del éster). Doble ligadura (otra): singulete en 1.36 ppm (3H) correspondiente a 14-H, y multiplete en 5.30 ppm (1H) correspondiente a H_1 .

OBTENCION DE DERIVADOS. La litsealactona por calentamiento dió la isolitsealactona (producto de una transposición de Cope). Por tratamiento con $NaBH_4$ de la isolitsealactona se obtuvo la 3,4-dihidroisolitsealactona. Este dihidro derivado por tratamiento con $LiAlH_4$ dió un triól (el 8,12-epoxi-6(α),9(β),15-trihidro-xielema-1,7,11-triéno). Por tratamiento con Na/NH_3+EtOH de -- una mezcla de diacetil derivados de este triól(32) se obtuvo un dihidroxi derivado (el 8,12-epoxi-6(α),15-dihidro-xielema-1,7,11-triéno). Mediante este último derivado se correlacionó -- la configuración de la litsealactona con la configuración de la linderalactona(35, 36 y 37)

Referencia principal: 32

MIKANOLIDA

Fórmula:..... $C_{15}H_{14}O_6$

Peso molecular:..... 290

Rotación específica:.. $+53.4^\circ$ dPunto de fusión:..... 227° COrigen: Mikania scandens (L.) Willd. (Compuesta)

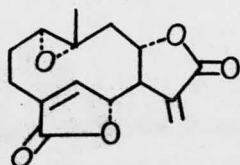
De esta planta también se aislaron: dihidromikanólida, desoximikanólida, escandenólida, dihidroescandenólida y miscandenina (una elemandiólida).

ESPECTROSCOPIA. La mikanólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 208 nm (ϵ 16,700; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: los dos grupos de γ -lactona α,β -insaturada.); RMN dos dobletes, uno en 6.20 y otro en 5.92 ppm (c/u 1H, $J=3.5$ Hz) correspondientes a H_{13} -H, y multiplete en 4.72 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base de la lactona). γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; RMN doblete angosto en 7.56 ppm (1H, $J=1.7$ Hz) correspondiente a H_5 , y multiplete en 5.72 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). El espectro de i.r. muestra bandas en 1767 y en 1752 cm^{-1} correspondientes a los dos carbonilos de las dos γ -lactonas α,β -insaturadas. Doble ligadura: i.r. banda en 1661 cm^{-1} . Grupos epóxido: RMN doblete ancho en 3.96 ppm (1H, $J=3.5$ Hz) correspondiente a H_3 , y señal compleja centrada en 3.36 ppm (2H) correspondiente a H_1 y H_2 .

OBTENCIÓN DE DERIVADOS. La mikanólida por tratamiento con exceso de Ac_2O en presencia de ácido p-toluensulfónico dió un acetato olefínico (1-acetoxi-2,3-epoxi-4,9,11(13)-germacatrién 6,15-8,12-diólida). Por hidrogenación catalítica parcial ($\text{Pd}-\text{CaCO}_3$) de la mikanólida se obtuvo la dihidromikanólida; y por hidrogenación catalítica total ($\text{Pd}-\text{C}$) la mikanólida dió la tetrahidromikanólida.

Referencias principales: 38 y 40

MIKANOLIDA, desoxi-

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_5$

Peso molecular:..... 276

Rotación específica:.. $+98.9^\circ$ Punto de fusión:..... $199^\circ C$ Origen: Mikania scandens (L.) Willd. (Compuesta)

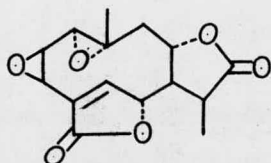
De esta planta también se aislaron: mikanólida, dihidromikanólida, escandenólida, dihidroescandenólida y mismcandenina (una elemandiólida).

ESPECTROSCOPIA. La desoximikanólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: - u.v. λ max en 211 nm (ϵ 12,880; dicha absorción indica contribución de dos cromóforos similares: los dos grupos de γ -lactona α,β -insaturada.); RMN dos dobletes, uno en 6.18 y otro en - 5.99 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz) correspondientes a los dos protones vinílicos en C-13, y multiplete en 4.7 ppm (1H) correspondiente al protón en C-8 (base de la lactona). γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. ya mencionado; RMN triplete en 7.70 ppm (1H, $J=1$ Hz) correspondiente al protón vinílico en C-5, y señal ancha en 5.42 ppm (1H) correspondiente al protón alílico en C-6 (base de la lactona). El espectro de i.r. muestra - bandas en 1764 y en 1752 cm^{-1} correspondientes a los dos carbonilos de las dos γ -lactonas α,β -insaturadas. Dobles ligaduras: i.r. bandas en 1662 y en 1654 cm^{-1} . Grupo epóxido: RMN doblete de dobletes en 2.85 ppm (1H, $J=12$ y $J=2.5$ Hz) correspondiente - al protón epoxídico en C-1. El espectro de RMN además muestra: metilo cuaternario: singulete en 1.10 ppm (3H) correspondiente al metilo en C-10. Multiplete en 1.8 ppm (2H) correspondiente a los dos protones en C-2.

CORRELACION DE ESTRUCTURA. La desoximikanólida se correlacionó con la isabelina (12 y 28) por obtención del primer compuesto mediante epoxidación de la isabelina con ácido *m*-cloroperbenzóico.

Referencia principal: 40

MIKANOLIDA, dihidro-

Fórmula:..... $C_{15}H_{16}O_6$

Peso molecular:..... 292

Rotación específica:.. $+91.1^\circ$ dPunto de fusión:..... 242° COrigen: Mikania scandens (L.) Willd. (Compuesta)

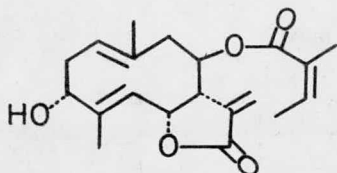
De esta planta también se aislaron: mikanólida, desoximikanólida, escandenólida, dihidroescandenólida y mis-candenina (una elemandiólida).

ESPECTROSCOPIA. La dihidromikanólida muestra los siguientes - grupos funcionales: γ -lactona conjugada con doble ligadura endocíclica: u.v. λ max en 217 nm (ϵ 8,800); RMN doblete en 7.43 ppm (1H, $J=2$ Hz) correspondiente a H_5 , y multiplete angosto en 5.28 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). δ -lactona saturada: RMN señal compleja centrada en 4.56 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base de la lactona), y doblete en 1.28 ppm (3H, $J=6.5$ Hz) correspondiente a 13-H. El espectro de i.r. -- muestra banda de doble intensidad en 1760 cm^{-1} correspondiente a los dos carbonilos de las dos γ -lactonas. Doble ligadura: - i.r. banda en 1650 cm^{-1} . Grupos epóxido: RMN señal compleja - centrada en 3.30 ppm (2H) correspondiente a H_1 y H_2 , y doblete ancho en 3.95 ppm (1H, $J=3.5$ Hz) correspondiente a H_3 .

OBTENCION DE DERIVADOS. Por tratamiento de la dihidromikanólida con Ac_2O en exceso en presencia de ácido p-toluensulfónico - se obtuvo un acetato olefínico (1-acetoxi-2,3-epoxi-4,9-germacradien-6,15-8,12-diólida); este compuesto por hidrólisis ácida dió el alcohol alílico secundario correspondiente del cual por oxidación con MnO_2 se obtuvo la cetona α,β -insaturada correspondiente. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) de la dihidromikanólida se formó la tetrahidromikanólida y la 2-hidroxitetrahidrodesoximikanólida. El último compuesto por tratamiento con Ac_2O dió el acetil derivado correspondiente.

Referencias principales: 38 y 40

NOBILINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{26}O_5$

Peso molecular:..... 346

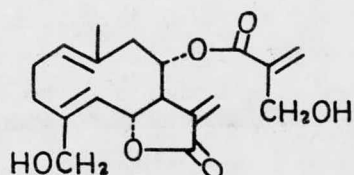
Rotación específica:.. 0° cPunto de fusión:..... 177° COrigen: Anthemis nobilis L. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La nobilina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. bandas en 1760 cm^{-1} ($C=O$), banda en 1651 cm^{-1} ($C=CH_2$), banda en 1405 cm^{-1} ($=CH_2$) y banda en 1137 cm^{-1} ($C-O$ de $C-O-C(=O)$); RMN dos dobles anchos, uno en 5.62 ppm (1H, $J=2.5\text{ Hz}$) y otro en 6.10 ppm (1H, $J=3.0\text{ Hz}$) correspondientes a H_3 -H; y doblete de dobletes en 5.93 ppm (1H, $J=10$ y 2 Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster α,β -insaturado (angeloiloxi): i.r. banda en 1714 cm^{-1} ($C=O$); RMN señal en 6.10 ppm (1H), señal en 1.83 ppm (3H) y señal en 1.88 ppm (3H) correspondientes al protón vinylico, al metilo α y al metilo β de dicho grupo respectivamente; y multiplete en 4.90 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base del éster). Grupo oxhidrilo secundario: i.r. bandas en $3,500$ y $3,610\text{ cm}^{-1}$; RMN doblete en 5.23 ppm (1H, $J=3.5\text{ Hz}$) correspondiente al \underline{OH} , y multiplete en 4.28 ppm (1H) correspondiente a H_3 (base del alcohol). Dos dobles ligaduras (las endocíclicas): i.r. banda en 1662 cm^{-1} ; RMN doblete de dobletes en 5.29 ppm (1H, $J=9$ y 7 Hz) correspondiente a H_1 , singulete ancho en 1.83 ppm (3H) correspondiente a H_4 -H, doblete de cuartetos en 5.08 ppm (1H, $J=10$ y 1.4 Hz) correspondiente a H_5 y doblete en 1.86 ppm (3H, $J=1.4\text{ Hz}$) correspondiente a H_5 -H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La nobilina por tratamiento con Ac_2O dió la acetilnobilina. Por oxidación con CrO_3 de la nobilina se obtuvo la 3-dehidronobilina. Y la nobilina por hidrogenación catalítica (Pt) dió la octahidronobilina.

Referencias principales: 41 y 101

ONOPORDOPICRINA

Fórmula:..... C₁₉H₂₄O₆

Peso molecular:..... 348

Rotación específica:.. +167° c

Punto de fusión:..... 55° C

Origen: Onopordon acanthium L. (Compuesta)

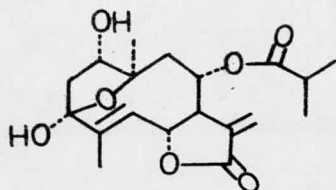
ESPECTROSCOPIA. La onopordopicrina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: - i.r. banda en 1758 cm⁻¹ (C=O), banda en 1655 cm⁻¹ (C=CH₂), banda en 1407 cm⁻¹ (=CH₂) y banda en 1140 cm⁻¹ (C-O de C-O-C(=O)); RMN dos dobletes, uno en 5.65 ppm (1H, J=3.0 Hz) y otro en 6.03 ppm (1H, J=3.2 Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 5.16 ppm (1H, J=10 y 8.0 Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo éster conjugado con metileno terminal: - i.r. banda en 1705 cm⁻¹ (C=O), y banda en 1635 cm⁻¹ (C=CH₂); -- RMN dos cuartetos, uno en 5.86 y otro en 6.12 ppm (c/u 1H, J 1.5 Hz) correspondientes al =CH₂ de dicho grupo; y multiplete en 4.99 ppm (2H*) correspondiente a H₈ (base del éster). Dos grupos oxhidrilos alílicos primarios: i.r. bandas en 3450 y 3600 cm⁻¹; RMN doblete de dobletes en 4.06 ppm (2H, J=14 y 4.0 Hz) correspondiente al CH₂OH del grupo éster, y doblete de dobletes en 3.84 ppm -- (2H, J=14 y 5.5 Hz) correspondiente al CH₂OH en C-4. Dos dobles ligaduras (otras): RMN multiplete en 4.99 ppm (2H*) correspondiente a H₁, y singulete ancho en 1.41 ppm (3H) correspondiente a 14-H; doblete ancho en 4.77 ppm (1H, J=10 Hz) correspondiente a H₅.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA Y CONFIGURACION. La onopordopicrina por hidrolisis (KOH), subsecuente acidificación (H₂SO₄ dil), y posterior tratamiento con Al(Hg) dió la salonitólida(46) de estructura y configuración ya conocidas.

*Señales sobrepuestas en 4.99 ppm (2H).

Referencia principal: 5

ORIZABINA



Fórmula:..... $C_{19}H_{26}O_7 \cdot H_2O$

Peso molecular:..... 384

Rotación específica:.. -140°

Punto de fusión:..... $84^\circ C$

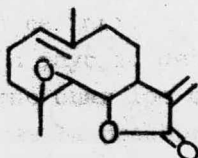
Origen: Tithonia tubaeformis Jacq. Cass (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La orizabina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 210 nm (ϵ 15,200); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O), y banda en 1600 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.61 y otro en 6.27 ppm (c/u 1H, J=2.0 Hz) correspondientes a 13-H. Grupo éster -- (isobutiroxi): i.r. banda en 1730 cm^{-1} (C=O); RMN multiplete en 5.32 ppm (1H) correspondiente a H₈ (base del éster), y doblete en 1.06 ppm (6H, J=7.0 Hz) correspondiente a los dos metilos de dicho grupo. Grupo oxhidrilo secundario y grupo oxhidrilo terciario: i.r. banda en 3525 cm^{-1} ; RMN doblete en 3.02 ppm (1H, J no reportada) correspondiente al OH secundario en C-1, y singulete en 3.51 ppm (1H) correspondiente al OH terciario en C-3; -- ambas señales desaparecen del espectro al adicionar D₂O. Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1660 cm^{-1} ; RMN multiplete en 5.61 ppm (1H) correspondiente a H₅, y triplete en 1.87 ppm (3H, J= -1.5 Hz) correspondiente a 15-H. El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: singulete en 1.55 ppm (3H) correspondiente a 14-H; señal compleja centrada en 4.10 ppm (2H) correspondiente a H₁ y H₇; y señal compleja centrada en 2.42 ppm (2H) correspondiente a 2-H.

OBTENCION DE DERIVADOS Y SU ESPECTROSCOPIA. La orizabina por oxidación con CrO₃ dió un ceto derivado α,β -insaturado que resultó ser idéntico a la ciliarina(56) y que por espectroscopía muestra(55) cetona α,β -insaturada en anillo furánico: u.v. --- λ_{hombro} en 266 nm (ϵ 10,900); i.r. banda en 1710 cm^{-1} (C=O), y banda intensa en 1600 cm^{-1} (C=C).

Referencia principal: 55

PARTENOLIDA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_3$

Peso molecular:..... 248

Rotación específica:.. $-78^\circ c$ Punto de fusión:..... $115^\circ C$

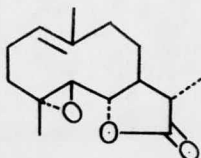
- Origen: 1. Chrysanthemum parthenium L. (Compuesta)
 2. Michelia champaca

ESPECTROSCOPIA. La partenólida muestra los siguientes grupos -- funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 214 nm ($\log \epsilon$ 4.22); i.r. banda en 1754 cm^{-1} (C=O), banda en 1650 cm^{-1} (C=CH₂), banda en 880 cm^{-1} (=CH₂) y banda en 1142 cm^{-1} (C-O de C-O-C(=O)) (26); RMN dos dobletes, uno en 5.6 y otro en 6.3 ppm (c/u 1H, J=3.5 Hz) correspondientes a 13-H. -- Grupo epóxido: i.r. banda en 1256 cm^{-1} (Δ elongación simétrica); RMN singulete en 1.28 ppm (3H) correspondiente a 15-H, y doblete en 2.7 ppm (1H, J=9 Hz) correspondiente a H₅ (base del epóxido). Doble ligadura (otra); RMN singulete en 1.72 ppm (3H) correspondiente a 14-H, y señal ancha en 5.3 ppm (1H) correspondiente a H₁.

OBTENCION DE DERIVADOS. La partenólida por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la 11,13-dihidropartenólida. Por tratamiento con ácido perbenzóico de dicho dihidro derivado se obtuvo la -- 1,10-epoxi-11,13-dihidropartenólida la cual no reaccionó con -- $C(NO_2)_4$ (99). La 11,13-dihidropartenólida por tratamiento con -- $NaIO_4$ en presencia de OsO_4 , seguida de hidrólisis con HCl, y otra vez tratamiento con $NaIO_4$ dió el aldehído levulínico. Por hidrogenación catalítica (PtO_2) de la partenólida se obtuvo la tetrahidropartenólida la cual por tratamiento con $BF_3/EtOEt$ dió la 5-hidroxi-3germacrén-6,12-ólida. Dicho hidroxi derivado por tratamiento con Ac_2O dió el acetil derivado correspondiente. -- El hidroxi derivado por oxidación con $CrO_3/AcOH$ también dió la 3,4-epoxi-5-oxo-germacran-6,12-ólida.

Referencias principales: 26 y 51

PARTENOLIDA, dihidro-

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_3$

Peso molecular:..... 250

Rotación específica:.. -68° cPunto de fusión:..... 138° COrigen: Michelia lanuginosa Wall

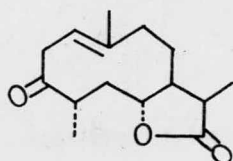
De esta planta también se aisló la lanuginólida.

ESPECTROSCOPIA. La dihidropartenólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1770 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1170 cm^{-1} ($C-O$ de $C-O-C(=O)$); RMN doblete en 1.28 ppm (3H, $J=7$ Hz) correspondiente al metilo en la posición 11, y triplete en 3.8 ppm (1H, J no reportada) correspondiente al protón en la posición 6 (base de la lactona). Grupo epóxido: i.r. bandas en 900 y 810 cm^{-1} (Δ elongación asimétrica)(98); RMN doblete en 2.7 ppm (1H, J no reportada) correspondiente al protón en la posición 5 (base del epóxido), y singulete en 1.26 ppm (3H) correspondiente al metilo cuaternario en la posición 4 (substituyente del epóxido). Doble ligadura: RMN multiplete en 5.6 ppm (1H) correspondiente al protón vinílico en la posición 1, y singulete en 1.72 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico en la posición 10.

OBTENCION DE DERIVADOS. La dihidropartenólida por oxidación con ácido perbenzóico dió la epoxidihidropartenólida. Por tratamiento con $BF_3/EtOEt$ de la dihidropartenólida se obtuvo la 4-hidroxi-1(10)-guaién-6,12-ólida. Este derivado por calentamiento en presencia de Pd-C dió el chamazuleno el cual también se obtuvo por deshidrogenación catalítica (Pd-C) de la dihidropartenólida. Por reducción con $LiAlH_4$ de la 4-hidroxi-1(10)-guaién-6,12-ólida se obtuvo el 4,6,12-trihidroxi-1(10)-guaieno. Este triól también se obtuvo por igual tratamiento ($LiAlH_4$) de la dihidropartenólida la cual por irradiación con luz ultravioleta también dió la 4-hidroxi-1(10)-guaién-6,12-ólida.

Referencias principales: 30 y 51

PELENOLIDA "a", ceto-

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_3$

Peso molecular:..... 250

Rotación específica:.. -277° Punto de fusión:..... $114^\circ C$ Origen: Artemisia absinthium L.

De esta planta también se aislaron: cetopelenólida "b" e hidroxipelenólida.

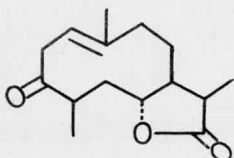
ESPECTROSCOPIA. La cetopelenólida "a" muestra los siguientes - grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1770 cm^{-1} ($C=O$); RMN doblete en 1.093 ppm (3H, $J=7.5$ Hz) correspondiente al metilo en C-11, y quintete en 2.82 ppm ($2H^*$, $J=7.5$ Hz) correspondiente al protón en C-11; y multiplete ancho en 4.25 ppm (1H) correspondiente al protón en C-6 (base de la lactona). Cetona - β,γ -insaturada: u.v. λ max en 293 nm ($\log \epsilon$ 2.59); i.r. banda en 1710 cm^{-1} ($C=O$). El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: triplete ancho en 5.37 ppm (1H, $J=9$ Hz) correspondiente al protón vinílico en C-1; singulete ancho en 1.65 ppm - (3H) correspondiente al metilo vinílico en C-10; doblete en 1.088 ppm (3H, $J=6.5$ Hz) correspondiente al metilo en C-4; señal en -- 2.82 ppm ($2H^*$) correspondiente al protón en C-4; y doblete de -- dobletes en 3.12 ppm ($2H$, $J=11$ y 9 Hz) correspondiente a los dos protones alílicos en C-2.

OBTENCION DE DERIVADOS. La cetopelenólida "a" por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la cetopelanólida "a" (dihidrocetopelenólida "a"). Este derivado por tratamiento con $HSCH_2CH_2SH$ en presencia de BF_3 dió el tíoacetal correspondiente (3,3-etilén-ditíoacetal-6,12-ólida) el cual por tratamiento con Ni Raney dió la germacrán-6,12-ólida. Mediante este derivado se correlacionó la estructura de la cetopelenólida "a" con la estructura de la costunólida(2 y 78).

*Señales sobrepuestas en 2.82 ppm ($2H$).

Referencias principales: 3 y 42

PELENOLIDA "b", ceto-

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_3$

Peso molecular:..... 250

Rotación específica:.. +213°

Punto de fusión:..... 172° C

Origen: Artemisia absinthium L.

De esta planta también se aislaron: cetopelenólida "b" e hidroxipelenólida.

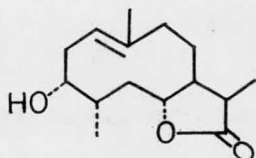
ESPECTROSCOPIA. La cetopelenólida "b" muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1770 cm^{-1} (C=O); RMN doblete en 1.18 ppm (3H, $J=7.2$ Hz) correspondiente al metilo en posición 11, y quintuplete en 2.84 ppm (2H*, $J=7.2$ Hz) correspondiente al protón en la posición 11; y doblete de tripletes en 3.57 ppm (1H, $J=11.5$ y 3 Hz) correspondiente al protón en la posición 6 (base de la lactona). Cetona β,γ -insaturada: - u.v. λ max en 293 nm ($\log \epsilon$ 2.32); i.r. banda en 1710 cm^{-1} (C=O). El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: triplete ancho en 5.52 ppm (1H, $J=8.5$ Hz) correspondiente al protón vinílico en la posición 1; singulete ancho en 1.63 ppm (3H) correspondiente al metilo vinílico en la posición 10; doblete en 1.08 ppm (3H, $J=6.8$ Hz) correspondiente al metilo en la posición 4; - doblete de cuartetos en 2.84 ppm (2H*, $J=12.5$ y 6.8 Hz) correspondiente al protón en la posición 4; triplete de dobletes en 1.86 ppm (2H, $J=12.5$ y 3 Hz) correspondiente a los protones en la posición 5; y doblete de dobletes en 3.06 ppm (2H, $J=13.5$ y 8.5 Hz) correspondiente a los protones en la posición 2. (Las constantes de acoplamiento se determinaron por experimentos de doble irradiación.)

OBTENCION DE DERIVADOS. La cetopelenólida "b" por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la cetopelanólida "b" (dihidrocetopelenólida "b"). La cetopelenólida "b" se obtuvo también por tratamiento con álcali de la cetopelenólida "a" (3 y 42).

*Señales sobrepuestas en 2.84 ppm (2H).

Referencias principales: 3 y 42

PELENOLIDA, hidroxí-

Fórmula:..... $C_{15}H_{24}O_3$

Peso molecular:..... 252

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... $98^{\circ} C$ Origen: Artemisia absinthium L.

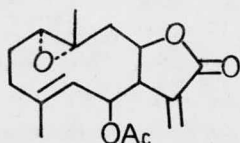
De esta planta también se aislaron: cetopelenólida "a"
y cetopelenólida "b".

ESPECTROSCOPIA. La hidroxipelenólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 17760 cm^{-1} — (C=O); RMN doblete en 1.10 ppm (3H, $J=7.2\text{ Hz}$) correspondiente al metilo en la posición 11, y doblete de cuartetos en 2.79 ppm (1H, $J=10$ y 7.2 Hz) correspondiente al protón también en la posición 11; y multiplete en 4.07 ppm (1H) correspondiente al protón en la posición 6 (base de la lactona). Grupo oxhidrilo: i.r. bandas en 3450 y 3600 cm^{-1} . El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: triplete ancho en 5.51 ppm (1H, $J=7.5\text{ Hz}$) correspondiente al protón vinílico en la posición 1; singulete ancho en 1.71 ppm (3H) correspondiente al metilo en la posición 10; doblete en 1.01 ppm (3H, $J=7.0\text{ Hz}$) correspondiente al metilo en la posición 4; y señal compleja centrada en 1.93 ppm (1H) correspondiente al protón en la posición 4.

OBTENCION DE DERIVADOS. La hidroxipelenólida por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la hidroxipelanólida (dihidrohídroxipele-nólida). Este derivado por oxidación con CrO_3 dió la dihidroce-topelenólida "a". Y por oxidación de Jones de la hidroxipelenólida se obtuvo la cetopelenólida "a" (3 y 42).

Referencias principales: 3 y 42

PIRETROSINA

Fórmula:..... $C_{17}H_{22}O_5$

Peso molecular:..... 306

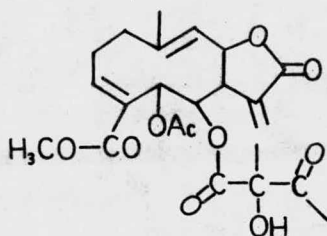
Rotación específica:.. -31° Punto de fusión:..... $199^\circ C$ Origen: Chrysanthemum cinerariaefolium Vis. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La piretrosina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 204 nm (ϵ 14,600); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O), y banda en 1650 cm^{-1} (C=CH₂). Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1735 cm^{-1} (C=O), y banda en 1242 cm^{-1} (C-O de CH₃-C(=O)-O). Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1670 cm^{-1} .

OBTENCION DE DERIVADOS. La piretrosina por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la dihidropiretrosina. Por ozonólisis de la dihidropiretrosina se obtuvo el formaldehído. Por hidrogenación catalítica (PtO₂) de la piretrosina se obtuvo la tetrahidropiretrosina la cual por tratamiento con BF₃/Et-O-Et dió la isotetrahidropiretrosina (6-acetoxi-1-oxogermacran-8,12-ólida); y la tetrahidropiretrosina por tratamiento con CrO₃ dió el ácido β -metiladípico. Por tratamiento con Ac₂O/ácido p-toluensulfónico de la piretrosina se obtuvo la acetilciclopiretrosina (1,6-diacetoxi-3,11(13)-eudesmadien-8,12-ólida). Este derivado por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la acetildihidrociclopiretrosina la cual por hidrólisis selectiva con NaHCO₃ dió la 6-acetoxi-1-hidroxi-3-eudesmén-8,12-ólida. Por oxidación con CrO₃ de este hidroxi derivado se obtuvo el ceto derivado correspondiente el cual por hidrólisis con NaOH seguida de acidificación con H₂SO₄ dió la 6-hidroxi-1-oxo-3-eudesmén-8,12-ólida y la 8-hidroxi-1-oxo-3-eudesmén-6,12-ólida. Esta última por oxidación con CrO₃ dió la 1,8-dioxo-3-eudesmén-6,12-ólida. Esta dicetona al ser tratada con NaOH dió el ácido 1,8-dioxo-4,6-eudesmadien-12-óico.

Referencias principales: 68, 69 y 90

POLIDALINA



Fórmula:..... $C_{23}H_{28}O_{10}$

Peso molecular:..... 464

Rotación específica:.. $+8^{\circ} c$

Punto de fusión:..... $182^{\circ} c$

Origen: Polymnia uvedalia (L.) L. (Compuesta)

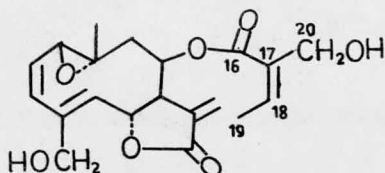
De esta planta también se aisló la uvedalina.

ESPECTROSCOPIA. La polidalina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo (ϵ 27,100 a 202 nm); i.r. banda en 1765 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobletes, uno en 5.74 ppm (1H, $J=3\text{ Hz}$) y otro en 6.26 ppm (1H, $J=3.5\text{ Hz}$) correspondientes a 13-H; y multiplete en 2.8 ppm (1H) correspondiente a H_7 . Tres grupos éster: 1.) α -metil- α -hidroxi- β -oxobutiroxi: i.r. banda en 1725 cm^{-1} (C=O); RMN doblete de dobletes en 6.60 ppm (1H, $J=8.4$ y 1.4 Hz) correspondiente a H_6 (base del éster); singulete en 1.50 ppm (3H) correspondiente al α - CH_3 ; y singulete en 2.19 ppm (3H) correspondiente al β - CH_3 . 2.) Acetoxi: i.r. banda en 1735 cm^{-1} (C=O); RMN doblete en 5.36 ppm (1H, $J=8.4\text{ Hz}$) correspondiente al H_5 (base del éster); y singulete en 2.00 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo. 3.) Carbometoxi conjugado con doble ligadura: i.r. banda en 1710 cm^{-1} (C=O) y banda en 1628 cm^{-1} (C=C); RMN singulete en 3.81 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo; y multiplete en 7.03 ppm (1H) correspondiente a H_3 . Doble ligadura (otra); i.r. banda en 1670 cm^{-1} ; RMN singulete ancho en 2.00 ppm (3H) correspondiente a 14-H.

REACCIONES QUIMICAS Y OBTENCION DE DERIVADOS. La polidalina dió reacción positiva en la prueba del yodoformo(99). Por tratamiento con $NaBH_4$ de la polidalina se obtuvo la tetrahidropolidalina la cual por oxidación con $NaIO_4$ dió el piruvato correspondiente.

Referencia principal: 48

PUNCTATINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{24}O_7$

Peso molecular:..... 376

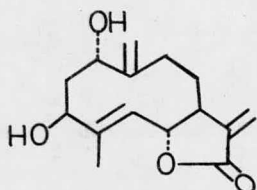
Rotación específica:.. -521° Punto de fusión:..... $164^{\circ} C$ Origen: Liatris punctata Hook. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La punctatina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo a 210 nm (intensa, ϵ no reportada; la intensidad de dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1765 cm^{-1} ($C=O$); RMN dos dobletes, uno en 5.77 ppm (1H, $J=1.4$ Hz) y otro en 6.40 ppm (1H, $J=2.1$ Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 5.15 ppm (1H, $J=10.1$ y 1 Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1720 cm^{-1} ($C=O$); RMN multiplete en 5.26 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base del éster). Dos grupos oxhidrilos primarios y alílicos: i.r. bandas en 3550 y 3450 cm^{-1} ; RMN singulete ancho en 4.17 ppm (4H) correspondiente a 15-H y 20-H (bases de dichos alcoholes). Grupo epóxido: RMN doblete de dobletes en 3.30 ppm (1H, $J=7.1$ y 0.5 Hz) correspondiente a H_1 (base del epóxido), y singulete en 1.43 ppm (3H) correspondiente a 14-H. Dos dobles ligaduras conjugadas: - u.v. λ hombro en 232 nm (ϵ 17,600); i.r. banda en 1655 cm^{-1} ; RMN doblete de dobletes en 5.69 ppm (1H, $J=12.0$ y 7.1 Hz) correspondiente a H_2 , doblete de dobletes en 6.19 ppm (1H, $J=12.0$ y 0.5 Hz) correspondiente a H_3 , y doblete ancho en 5.62 ppm (1H, $J=10.1$ y 0.5 Hz) correspondiente a H_5 . El espectro de RMN además muestra: cuartete en 6.41 ppm (1H, $J=7.2$ Hz) correspondiente a H_{18} ; y doblete en 2.04 ppm (3H, $J=7.2$ Hz) correspondiente a 19-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. El espacio no permite su mención.

Referencia principal: 63

RIDENTINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_4$

Peso molecular:..... 264

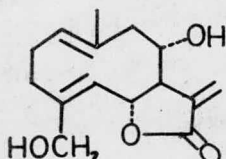
Rotación específica:.. -113° Punto de fusión:..... $216^\circ C$ Origen: Varias especies de Artemisia(49) (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La ridentina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo (ϵ 13,700 a 210 nm); i.r. banda en 1765 cm^{-1} -- (C=O) y banda en 1650 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en -- 5.41 y otro en 6.22 ppm (c/u 1H, J=3 Hz) correspondientes a 13-H. Grupo oxhidrilo: i.r. banda en $3,300\text{ cm}^{-1}$. Doble ligadura exocíclica (otra): RMN dos singuletes anchos, uno en 4.93 y otro en 5.32 ppm (c/u 1H) correspondientes a 14-H. Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1670 cm^{-1} ; RMN singulete ancho en 1.93 ppm (3H) correspondiente a 15-H. El espectro de RMN muestra además una señal compleja entre 4.18 y 4.77 ppm (3H) correspondiente a los -- protones de los dos grupos oxhidrilo y a H₆ (base de la lactona).

OBTENCION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS. La ridentina por tratamiento con NaBH₄ dió la dihidroridentina. Por acetilación del dihidro derivado se obtuvo la diacetildihidroridentina cuyo espectro de RMN muestra las siguientes señales: dos dobletes de -- dobletes, uno en 5.02 y otro en 5.07 ppm (c/u 1H, J no reportada) correspondientes a H₁ y H₃ (bases de los dos acetatos); triplete 4.41 ppm (1H, J=10 Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). La ridentina al igual que la dihidroridentina por tratamiento con HCl (conc) dieron una coloración azul intensa; mediante dicha -- reacción, la estructura de la ridentina se relacionó con la estructura de la artabsina(49) (10-hidroxi-1(5),3-guaiadien-6,12-ólide) ya que esta última dá la misma reacción de color por igual tratamiento(13, 49 y 74).

Referencia principal: 49

SALONITENOLIDA

Fórmula:..... C₁₅H₂₀O₄

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. +199°

Punto de fusión:..... 136° C

Origen: Centaurea salonitana Vis. (Compuesta)

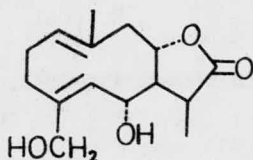
De esta planta también se aisló la salonitólida.

ESPECTROSCOPIA. La salonitenólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. - banda en 1738 cm⁻¹ (C=O), banda en 1646 cm⁻¹ (C=CH₂) y banda en 1160 cm⁻¹ (C-O de C-O-C(=O)); RMN dos cuartetos, uno en 6.16 ppm (1H, J=3.45 y 2.2 Hz) y otro en 6.35 ppm (1H, J=3.0 y 2.2 - Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 4.87 ppm (1H, J=9.5 y 8.0 Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo oxhidrilo primario y grupo oxhidrilo secundario: i.r. banda en 3,420 cm⁻¹; RMN multiplete complejo entre 3.76 y 4.27 ppm (3H) correspondiente al grupo CH₂OH en C-4; y multiplete en 3.96 ppm (1H) correspondiente a H₈ (base del alcohol secundario); al adicionar F₃CCOOH, la señal del CH₂OH se convierte en un cuartete de un sistema AB centrado en 4.00 ppm (2H, J_{gem}=14 Hz), y la señal de H₈ se simplifica. Dos dobles ligaduras (otras): RMN - singulete en 1.33 ppm (3H) correspondiente a 14-H; y doblete en 4.65 ppm (1H, J=9.5 Hz) correspondiente a H₅.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. La salonitenólida por ozonólisis oxidativa dió el ácido succínico (y no dió ácido levulínico). Por hidrogenación catalítica (Pt) de la salonitenólida se obtuvieron la hexahidro-15-desoxisalonitenólida y la hexahidrosalonitenólida. Esta última por oxidación de Jones dió un ceto-ácido lactónico (ácido 6,12-epoxi-8,12-dioxo-germacran-15-óico). Mediante éste ácido se correlacionó la estructura de la salonitenólida con la estructura de la cnicina(6, 17 y 18). La salonitenólida también se obtuvo(10) por hidrólisis suave (K₂CO₃) de la cnicina.

Referencias principales: 10 y 104

SALONITOLIDA

Fórmula:..... $C_{15}H_{22}O_4$

Peso molecular:..... 266

Rotación específica:.. $+100^\circ$ Punto de fusión:..... $184^\circ C$ Origen: Centaurea salonitana Vis. (Compuesta)

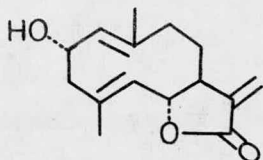
De esta planta también se aisló la salonitenólida.

ESPECTROSCOPIA. La salonitólida por espectroscopía i.r. muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: banda en 1759 cm^{-1} (C=O). Grupo oxhidrilo: bandas en 3,300 y 3,340 cm^{-1} . Doble ligadura: banda en 1664 cm^{-1} .

CORRELACION DE ESTRUCTURA Y CONFIGURACION. La estructura y configuración de la salonitólida se estableció al corroborar que dicho compuesto se obtuvo como derivado de otras germacranólidas de estructura y configuración ya establecidas; dichos compuestos fueron: la cnicina(17 y 18), la arctiopierina(5 y 8) y la onopordopicrina(5). La salonitólida se obtuvo de dichos compuestos como se describe enseguida: Por hidrogenación catalítica (Ni Raney) selectiva y subsecuente saponificación (K_2CO_3) de la cnicina se obtuvo la salonitólida. La arctiopierina por hidrólisis (KOH), seguida de acidificación (H_2SO_4 dil) y posterior tratamiento con Al(Hg) dió la salonitólida. Y la salonitólida también se obtuvo por saponificación (KOH), acidificación (H_2SO_4 dil) y reducción con Al(Hg) de la onopordopicrina. En los tres casos se lleva a cabo una relactonización de C-6 a C-8 para dar la salonitólida.

Referencia principal: 46

TAMAULIPINA A

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_3$

Peso molecular:..... 248

Rotación específica:.. $+171^\circ$ Punto de fusión:..... $160^\circ C$ Origen: Ambrosia confertiflora DC. (Compuesta)

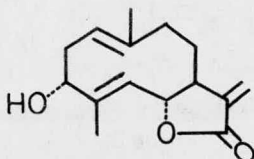
De esta planta también se aisló la tamaulipina B.

ESPECTROSCOPIA. La tamaulipina A muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 208 nm (ϵ 19,100); i.r. banda en 1745 cm^{-1} (C=O) y banda en 1660 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.58 ppm (1H, J=3.2 Hz) y otro en 6.30 ppm (1H, J=3.8 Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 4.56 ppm (1H, J=10.0 y 8.5 Hz) - correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo oxhidrilo secundario: i.r. banda en $3,480\text{ cm}^{-1}$; RMN doblete de tripletes en 4.70 ppm (1H, J=10.5 y 5.5 Hz) correspondiente a H₂ (base del alcohol). Dos dobles ligaduras (otras): RMN doblete ancho en 5.00 ppm (2H, J=10 Hz) correspondiente a H₁ y H₅; doblete en 1.74 ppm (3H, J=1.2 Hz) correspondiente a 14-H; y doblete en 1.49 ppm (3H, J=1.0 Hz) correspondiente a 15-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La tamaulipina A por acetilación dió la acetiltamaulipina A. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) de la tamaulipina A se obtuvo la dihidrotamaulipina A la cual por tratamiento con Ac₂O dió la acetildihidrotamaulipina A. Este último derivado por calentamiento dió un producto de transposición de Cope (2-acetoxi-1,3-elemadién-6,12-ólida). El producto de transposición por ozonización seguida de hidrogenación catalítica (Pd-C) dió un ceto-aldehído (2-acetil-3-formil-3,7-dimetil-8-oxo-9-oxabicyclo [4.3.0] nonano) el cual por oxidación con $KMnO_4$ dió el ceto-ácido correspondiente. Mediante este ácido se correlacionó la estructura de la tamaulipina A con la estructura de la saussurea lactona(90 y 102).

Referencia principal: 50

TAMAULIPINA B

Fórmula:..... C₁₅H₂₀O₃

Peso molecular:..... 248

Rotación específica:.. +99°

Punto de fusión:..... 141° C

Origen: Ambrosia confertiflora DC. (Compuesta)

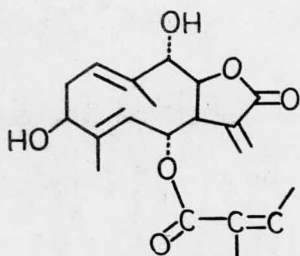
De esta planta también se aisló la tamaulipina A.

ESPECTROSCOPIA. La tamaulipina B muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 207 nm (ϵ 19,400); i.r. banda en 1745 cm^{-1} (C=O) y banda en 1660 cm^{-1} (C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.55 ppm (1H, J=3.2 Hz) y otro en 6.25 ppm (1H, J=3.5 Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 4.65 ppm (1H, J=10 y 8 Hz) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo oxhidrilo secundario: i.r. banda en 3,500 cm^{-1} ; RMN triplete en 4.50 ppm (1H, J=3 Hz) correspondiente a H₃ (base del alcohol). Dos dobles ligaduras - (otras): RMN doblete en 1.44 ppm (3H, J=1 Hz) correspondiente a 14-H; doblete en 1.63 ppm (3H, J=1.2 Hz) correspondiente a 15-H; y multiplete en 5.25 ppm (2H) correspondiente a H₁ y H₅.

OBTENCION DE DERIVADOS. La tamaulipina B por tratamiento con - Ac₂O dió la acetiltamaulipina B. Por hidrogenación catalítica (Pd-C) de la tamaulipina B se obtuvo la dihidrotamaulipina B la cual por tratamiento con Ac₂O dió la acetildihidrotamaulipina B. Este último derivado por calentamiento dió un producto de transposición de Cope (Se obtuvo una mezcla de equilibrio 2:3 de compuesto original y producto de transposición respectivamente). - El producto de transposición (3-acetoxi-1,3-elemadien-6,12-ólida) por ozonólisis y subsecuente oxidación con KMnO₄ dió un ceto-ácido (ácido 2-acetil-3,7-dimetil-8-oxo-9-oxabicyclo [4.3.0] nonan-3-carboxílico). Mediante este ácido, la estructura de la tamaulipina B se correlacionó con la estructura de la saussurea lactona (90 y 102) (1,3-elemadien-6,12-ólida) la cual mediante ozonólisis oxidativa también dá el mismo ácido.

Referencia principal: 45

TOMENTOSINA

Fórmula:..... $C_{20}H_{26}O_6$

Peso molecular:..... 362

Rotación específica:.. No reportada

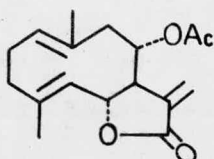
Punto de fusión:..... $194^{\circ} C$ Origen: Montanoa tomentosa Cerv. (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La tomentosina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo ($\log \epsilon$ 4.3 a 215 nm; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1750 cm^{-1} (C=O); RMN dos tripletes, uno en 5.7 y otro en 6.4 ppm (c/u 1H, J 1 Hz; la multiplicidad de estas señales se debe a que existe acoplamiento alílico y acoplamiento geminal de magnitud semejante.) correspondientes a H₃-H; y triplete en 5.38 ppm (1H, J 10 Hz) correspondiente a H₈ (base de la lactona). -- Grupo éster α, β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1700 cm^{-1} (C=O); RMN señal en 5.12 ppm (1H) correspondiente a H₆ (base del éster). (El grupo éster es angeloiloxi: la diacetiltomentosina presenta la señal del protón vinílico de dicho grupo como un cuartete en 6.10 ppm(58).) Dos grupos oxhidrilo secundarios: i.r. banda intensa en 3450 cm^{-1} ; RMN doblete de dobletes en 4.99 ppm (1H, J=11 y 5 Hz) correspondiente a H₃ (base de un alcohol); y doblete en 4.44 ppm (1H, J=9 Hz) correspondiente a H₉ (base del otro alcohol). El espectro de RMN además muestra: doblete de doblete de doblete en 2.8 ppm (1H, J=12, 8 y 5 Hz), y doblete de tripletes en 2.3 ppm (1H, J=12, 11 y 8 Hz); estas señales corresponden a 2-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La tomentosina por tratamiento con Ac_2O dió la diacetiltomentosina.

Referencia principal: 58

TULIPINOLIDA

Fórmula:..... $C_{17}H_{22}O_4$

Peso molecular:..... 290

Rotación específica:.. $+260^\circ$ bPunto de fusión:..... 181° COrigen: Liriodendron tulipifera L. (Magnoliacea)

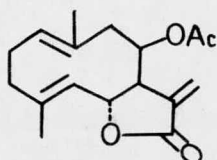
De esta planta también se aislaron: costunólida y epitulipinólida.

ESPECTROSCOPIA. La tulipinólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O), banda en 1660 cm^{-1} (C=CH₂) y banda en 894 cm^{-1} (=CH₂); RMN dos dobletes de dobletes, uno en 5.84 ppm (1H, J=3.0 y 1.5 Hz) y otro en 6.34 ppm (1H, J=3.5 y 1.5 Hz) correspondientes a H₃-H; y multiplete ancho en 3.08 ppm (1H) correspondiente a H₇. Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1742 cm^{-1} (C=O) y banda en 1243 cm^{-1} (C-O de CH₃-C(=O)-O); RMN singulete en 2.08 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo. Dos dobles ligadura (otras): RMN singulete ancho en 1.71 ppm (3H) correspondiente a H₁₄-H; y singulete ancho en 1.58 ppm (3H) correspondiente a H₁₅-H. El espectro de RMN además muestra: señal compleja entre 4.8 y 5.2 ppm (4H) correspondiente a H₁, H₅, H₆ (base de la lactona) y H₈ (base del éster); complejo no resuelto centrado en 2.2 ppm (6H) correspondiente a 2-H, 3-H y 9-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrólisis (KOH) de la tulipinólida se obtuvo el ácido acético. La tulipinólida por oxidación con ácido m-cloroperbenzónico dió la diepoxitulipinólida. Por tratamiento con SOCl₂ de la tulipinólida se obtuvieron la α - y β -ciclotulipinólida(47). Esta última por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la dihidro- β -ciclotulipinólida la cual por tratamiento con NaOCH₃ dió desacetildihidro- β -ciclotulipinólida. Y por ozonólisis de la dihidro- β -ciclotulipinólida se obtuvo una norcetona (8-acetoxi-4-oxo-4-noreudesmán-6,12-ólida).

Referencias principales: 47 y 105

TULIPINOLIDA, epi-

Fórmula:..... $C_{17}H_{22}O_4$

Peso molecular:..... 290

Rotación específica:.. $+76^\circ$ cPunto de fusión:..... 91° COrigen: Liriodendron tulipifera L. (Magnoliaceae)

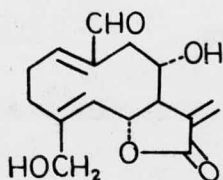
De esta planta también se aislaron: costunólida y tulipinólida.

ESPECTROSCOPIA. La epitulipinólida muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: - u.v. absorción de extremo ($\log \epsilon$ 4.36 a 210 nm); i.r. banda en 1767 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobletes, uno en 5.59 ppm (1H, $J=3.1$ Hz) y otro en 6.28 ppm (1H, $J=3.5$ Hz) correspondientes a 13-H; multiplete ancho en 2.93 ppm (1H) correspondiente a H_7 ; y doblete de - dobletes en 5.13 ppm (1H, $J=10.0$ y 8.1 Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1735 cm^{-1} (C=O), y banda en 1250 cm^{-1} (C-O de $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O}$); RMN sin gulete en 2.06 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo; y multiplete en 5.72 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base del éster). Dos dobles ligaduras (otras): i.r. banda en 1673 cm^{-1} ; RMN doblete en 1.76 ppm (3H, $J=1.3$ Hz) correspondiente a 14-H; singulete ancho en 1.52 ppm (3H) correspondiente a 15-H; y doblete de dobletes en 4.78 ppm (1H, $J=10.0$ y 1.3 Hz) correspondiente a H_5 .

OBTENCION DE DERIVADOS. Por hidrólisis de la epitulipinólida - (KOH) se obtuvo la desacetilepitulipinólida la cual por oxidación de Jones dió el ceto derivado correspondiente. La epitulipinólida por tratamiento con SOCl_2 dió tres cicloderivados (eudesmanólidas): α -, β -, y γ -cicloepitulipinólida(47). La desacetilepitulipinólida por tratamiento con SOCl_2 también dió los tres desacetilciclo derivados correspondientes(47), uno de los cuales, la - desacetil- β -cicloepitulipinólida, por tratamiento con Ac_2O dió la β -cicloepitulipinólida.

Referencia principal: 47

UROSPERMAL A

Fórmula:..... $C_{15}H_{18}O_5$

Peso molecular:..... 278

Rotación específica:.. -2° Punto de fusión:..... $164^\circ C$ Origen: Urospermum dalechampii F.W. Schmidt (Linguliflora)

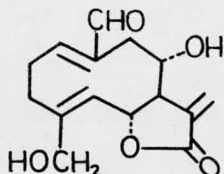
De esta planta también se aisló urospermal B.

ESPECTROSCOPIA. El urospermal A muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 221 nm ($\log \epsilon$ 3.6; dicha absorción es la suma de las absorciones del grupo de γ -lactona y del grupo aldehído, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O); RMN dos multipletes(44), uno en 6.04 y otro en 6.30 ppm (c/u 1H) correspondientes a 13-H; y doblete de dobletes en 4.89 ppm (1H, J=10 Hz; el otro valor de J no reportado) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo aldehído α,β -insaturado: u.v. ya mencionado; - i.r. banda en 1685 cm^{-1} (C=O); RMN singulete en 9.49 ppm (1H) correspondiente a H₁₄, y triplete en 6.96 ppm (1H, J=8 Hz) correspondiente a H₁. Grupo oxhidrilo primario: RMN doblete en 4.17 - ppm (2H, J=5 Hz), el cual se convierte en singulete por intercambio con deuterio, correspondiente a 15-H (base del alcohol primario). Grupo oxhidrilo secundario: RMN multiplete en 3.98 ppm (1H), el cual se simplifica por intercambio con deuterio, correspondiente a H₈ (base de dicho alcohol); y doblete en 5.60 ppm -- (1H, J=11 Hz), el cual desaparece del espectro por intercambio - con deuterio, correspondiente al OH en C-8. Doble ligadura (o--tra): RMN doblete en 5.09 ppm (1H, J=11 Hz) correspondiente a H₅.

CONFORMEROS. Por espectroscopía de RMN se concluyó(44) que el - urospermal A y el urospermal B(44) son conformémeros originados - por formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. En el - urospermal A dicho puente existe entre el grupo oxhidrilo en C-8 y el grupo aldehído en C-10.

Referencia principal: 44

UROSPERMAL B

Fórmula:..... C₁₅H₁₈O₅

Peso molecular:..... 278

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... 192° C

Origen: UrospERMUM dalechampii F.W. Schmidt (Linguliflora)

De esta planta también se aisló el urospermal A.

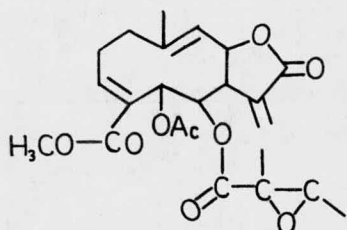
ESPECTROSCOPIA. El urospermal B muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 218 nm ($\log \epsilon$ 3.7; dicha absorción es la suma de las absorciones del grupo de γ -lactona y del grupo aldehído, ambos α, β -insaturados.); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O); RMN multiplete(44) en 6.07 ppm (2H) correspondiente a 13-H; y señal compleja entre 4.10 y 4.43 ppm (2H*) correspondiente a H₆ (base de la lactona). Grupo aldehído α, β -insaturado: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1685 cm^{-1} (C=O); RMN singulete en 9.49 ppm (1H) correspondiente a H₁₄, y triplete en 6.78 ppm (1H, J=8 Hz) correspondiente a H₁. Grupo oxhidrilo primario: RMN dos singuletes anchos, uno en 3.88 y otro en 3.98 ppm (c/u 1H) correspondientes a 15-H (base del alcohol); y triplete en 4.87 ppm (1H, J=5 Hz) correspondiente al OH en C-15. Grupo oxhidrilo secundario: RMN señal compleja entre -- 4.10 y 4.43 ppm (2H*) correspondiente a H₈ (base del alcohol); y doblete en 5.27 ppm (1H, J=6 Hz) correspondiente al OH en C-8. - Doble ligadura (otra): RMN doblete en 5.03 ppm (1H, J=10 Hz) correspondiente a H₅.

CONFORMEROS. Por medio de análisis espectroscópicos de RMN se **concluyó**(44) que el urospermal B y el urospermal A(44) son conformeros originados por formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. En el urospermal B dicho puente existe entre el oxhidrilo en C-8 y el oxhidrilo en C-15.

*Señales sobrepuestas entre 4.10 y 4.43 ppm (2H).

Referencia principal: 44

UVEDALINA



Fórmula:..... $C_{23}H_{28}O_9$

Peso molecular:..... 448

Rotación específica:.. $+13^{\circ}$ c

Punto de fusión:..... 132° C

Origen: Polymnia uvedalia (L.) L. (Compuesta)

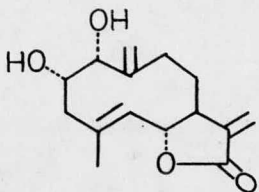
De esta planta también se aisló la polidalina.

ESPECTROSCOPIA. La uvedalina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 210 nm (ϵ 14,300); i.r. banda en 1765 cm^{-1} (C=O); RMN dos dobles, uno en 5.71 ppm (1H, $J=3.1$ Hz) y otro en 6.25 ppm (1H, $J=3.4$ Hz) correspondientes a 13-H; multiplete en 2.77 ppm (1H) correspondiente a H_7 ; y doblete de dobles en 5.10 ppm (1H, $J=10.3$ y 8.4 Hz) correspondiente a H_8 (base de la lactona). Tres grupos éster: 1.) α -metil- α,β -epoxibutiroxi: i.r. banda en 1725 cm^{-1} (C=O); RMN doblete de dobles en 6.64 ppm (1H, $J=8.4$ y 1.4 Hz) correspondiente a H_6 (base del éster); singulete en 1.46 ppm (3H) correspondiente al α - CH_3 ; cuartete en 3.01 ppm (1H, $J=5.4$ Hz) correspondiente al β -H; y doblete en 1.19 ppm (3H, $J=5.4$ Hz) correspondiente al β - CH_3 . 2.) Acetoxi: i.r. banda en 1740 cm^{-1} (C=O); RMN doblete en 5.40 ppm (1H, $J=8.4$ Hz) correspondiente a H_5 (base del éster); y singulete en 2.01 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo. 3.) Carbometoxi conjugado con doble ligadura: i.r. banda en 1710 cm^{-1} (C=O) y banda en 1625 cm^{-1} (C=C); RMN singulete en 3.81 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo; y señal compleja centrada en 6.99 ppm (1H) correspondiente a H_3 . Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1665 cm^{-1} ; RMN singulete en 2.01 ppm (3H) correspondiente a 14-H; y doblete ancho en 4.96 ppm (1H, $J=10.3$ Hz) correspondiente a H_9 .

DERIVADOS. El espacio disponible no permite su mención.

Referencia principal: 48

VERLATORINA

Fórmula:..... $C_{15}H_{20}O_4$

Peso molecular:..... 264

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... $131^{\circ} C$ Origen: Artemisia verlotorum Lamotte (Compuesta)

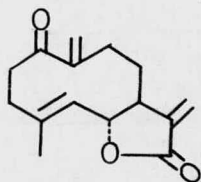
De esta planta también se aislaron: anhidroverlotorina y artemorina.

ESPECTROSCOPIA. La verlotorina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: RMN dos dobletes, uno en 5.47 y otro en 6.18 ppm (c/u 1H, $J=3$ Hz) - correspondientes a los dos protones vinílicos del metileno exocíclico en C-11; y triplete en 4.38 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente al protón alílico en C-6 (base de la lactona). Grupo oxhidrilo: i.r. banda en $3,560\text{ cm}^{-1}$. Doble ligadura exocíclica - (otra): RMN dos singuletes anchos, uno en 5.06 y otro en 5.22 ppm (c/u 1H) correspondientes a los dos protones vinílicos del metileno exocíclico en C-10. Doble ligadura (otra): RMN doblete en 5.30 ppm (1H, $J=10$ Hz) correspondiente al protón vinílico en C-5, y doblete en 1.69 ppm (3H, $J=1$ Hz) correspondiente al metilo vinílico en C-4.

REACCIONES QUIMICAS Y OBTENCION DE DERIVADOS. La verlotorina - por tratamiento con Ac_2O /Piridina dió la anhidroverlotorina(13) (1-oxo-4,11(13),10(14)-germacatrien-6,12-ólida), derivado idéntico al producto natural obtenido también de la misma planta. - (Dicho derivado es producto de una transposición pinacólica, lo cual comprueba la presencia de diól vicinal en la verlotorina - (13)). La verlotorina por tratamiento con HCl (conc) dió una - reacción de color; (dicha reacción se lleva a cabo mediante una ciclización a través de C-1 y C-5 para dar una estructura de guaianólida la cual permite la formación del producto colorido(49).)

Referencia principal: 13

VERLATORINA, anhidro-

Fórmula:..... $C_{15}H_{18}O_3$

Peso molecular:..... 246

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... $124^{\circ} C$ Origen: Artemisia verlotorum Lamotte (Compuesta)

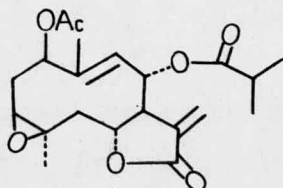
De esta planta también se aislaron: artemorina y verlotorina.

ESPECTROSCOPIA. La anhidroverlotorina muestra los siguientes - grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: i.r. banda en 1751 cm^{-1} ($C=O$); RMN dos dobletes, uno en 5.50 y otro en 6.23 ppm (c/u 1H, $J=3\text{ Hz}$) correspondientes a los dos protones vinílicos del metileno exocíclico en la posición 11; y triplete en 4.34 ppm (1H, $J=10\text{ Hz}$) correspondiente al protón alílico en la posición 6 (base de la lactona). Cetona conjugada con metileno exocíclico: i.r. banda intensa en 1660 cm^{-1} ($C=O$); RMN dos singuletes, uno en 5.69 y otro en 5.84 ppm (c/u 1H) correspondientes a los dos protones vinílicos del metileno exocíclico en la posición 10. Doble ligadura (otra): RMN doblete en 5.10 ppm (1H, $J=10\text{ Hz}$) correspondiente al protón vinílico en la posición 5, y doblete en 1.77 ppm (3H, $J=1\text{ Hz}$) correspondiente al metilo vinílico en posición 4. El espectro de RMN además muestra un complejo no resuelto entre 2.0 y 3.2 ppm (9H) correspondiente a los protones de las posiciones 2, 3, 7, 8 y 9.

CORRELACION DE ESTRUCTURA Y REACCIONES QUIMICAS. La anhidroverlotorina se obtuvo por tratamiento con Ac_2O /Piridina de la verlotorina(13) (mediante una transposición pinacólica de la última). El producto obtenido como derivado resultó ser idéntico al producto natural. La anhidroverlotorina no dió reacción de color al ser tratada con HCl (conc)(13, 49 y 74).

Referencia principal: 13

VIGUIESTENINA

Fórmula:..... $C_{21}H_{28}O_7$

Peso molecular:..... 392

Rotación específica:.. -120° Punto de fusión:..... $197^\circ C$ Origen: Viguiera stenoloba (Compuesta)

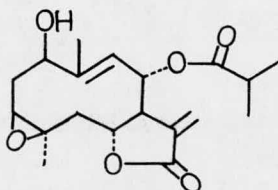
De esta planta también se aisló la desacetilviguiestenina.

ESPECTROSCOPIA. La viguiestenina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 214 nm (ϵ 10,000); i.r. banda en 1760 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1600 cm^{-1} ($C=CH_2$); RMN dos dobletes, uno en 5.77 y otro en 6.33 ppm (c/u 1H, $J=1$ Hz) correspondientes a 13-H; y multiplete en 5.21 ppm (1H) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster (isobutiroxi): i.r. banda intensa en 1740 cm^{-1} (correspondiente a los dos carbonilos de los dos grupos éster); RMN doblete en 1.18 ppm (6H, $J=6.5$ Hz) correspondiente a los dos metilos de dicho grupo; y doblete de dobletes en 6.2 ppm (1H, $J=12$ y 1.5 Hz) correspondiente a H_8 (base de dicho éster). Grupo éster (acetoxi): i.r. ya mencionado; RMN singulete en 2.18 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo; y señal en 5.3 ppm (1H) correspondiente a H_1 (base de dicho éster). Grupo epóxido: RMN señal en 2.8 ppm (1H) correspondiente a H_3 (base del epóxido), y singulete en 1.52 ppm (3H) correspondiente a 15-H. Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1670 cm^{-1} ; RMN doblete de dobletes en 5.3 ppm (1H, $J=12$ y 1.5 Hz) correspondiente a H_9 , y doblete en 1.9 ppm (3H, $J=1.5$ Hz) correspondiente a 14-H.

OBTENCION DE DERIVADOS. La viguiestenina por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la 11,13-dihidroviguiestenina. Por saponificación selectiva (K_2CO_3) de dicho derivado se obtuvo la desacetil-11,13-dihidroviguiestenina la cual por oxidación con CrO_3 dió la desacetil-1-dehido-11,13-dihidroviguiestenina.

Referencia principal: 56

VIGUIESTENINA, desacetil-

Fórmula:..... $C_{19}H_{26}O_6$

Peso molecular:..... 350

Rotación específica:.. No reportada

Punto de fusión:..... $213^{\circ} C$ Origen: Viguiera stenoloba (Compuesta)

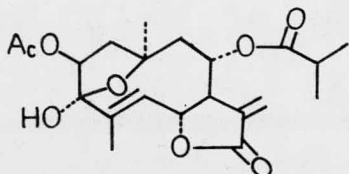
De esta planta también se aisló la viguiestenina.

EPECTROSCOPIA. No se reportan(56) datos espectroscópicos de ultravioleta ni de infrarrojo para éste compuesto. Sin embargo por espectroscopía de RMN la desacetilviguiestenina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno - exocíclico: dos dobletes, uno en 5.76 ppm (1H, J=2 Hz) y otro en 6.35 ppm (1H, J=2.2 Hz) correspondientes a los dos protones vinílicos del metileno exocíclico en la posición 11; y multiplete en 5.18 ppm (1H) correspondiente al protón en la posición 6 (base de la lactona). Grupo éster: doblete de dobletes en 6.62 ppm (1H, J=12 y 2.5 Hz) correspondiente al protón alílico en la posición 8 (base del éster). Grupo epóxido: singulete en 1.5 ppm -- (3H) correspondiente al metilo en la posición 4 (metilo en carbono unido a oxígeno substituyente del epóxido). Grupo oxhidrilo secundario: doblete de dobletes en 4.48 ppm (1H, J no reportada) correspondiente al protón alílico en la posición 1 (base del alcohol). Doble ligadura (otra): doblete de dobletes en 5.27 - ppm (1H, J=12 y 1 Hz) correspondiente al protón vinílico en la posición 9, y doblete en 1.8 ppm (3H, J=1 Hz) correspondiente al metilo vinílico en posición 10.

OBTENCION DE DERIVADOS. La desacetilviguiestenina por tratamiento con Ac_2O dió la viguiestenina(56). La identidad del acetil - derivado con el producto natural correspondiente se corroboró - por puntos de fusión y por comparación de los espectros de infrarrojo correspondientes(56)

Referencia principal: 56

WOODHOUSINA

Fórmula:..... C₂₁H₂₈O₈

Peso molecular:..... 408

Rotación específica:.. -206.3°

Punto de fusión:..... 184° C

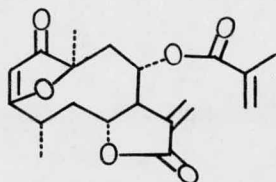
Origen: Bahia woodhousei (Gray) Gray (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La woodhousina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. absorción de extremo a 208 nm (ϵ 19,00); i.r. banda en 1765 cm⁻¹ (C=O); RMN dos dobletes, uno en 5.60 ppm (1H, J=2.0 Hz) y otro en 6.23 ppm (1H, J=2.4 Hz) correspondientes a 13-H. Grupo éster (isobutiroxi): i.r. banda en 1730 cm⁻¹ (C=O); RMN dos dobletes, uno en 1.05 y otro en 1.07 ppm (c/u 3H, J=7 Hz) correspondientes a los dos metilos de dicho grupo. (La base de dicho grupo éster (H₈), y la base de la lactona (H₆), se presentan en el espectro como una señal compleja centrada en 5.50 ppm (2H)). Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1750 cm⁻¹ (C=O); RMN singulete en 2.12 ppm (3H) correspondiente al metilo de dicho grupo, y doblete ancho en 5.36 ppm (1H, J=5.0 Hz) correspondiente a H₂ (base de dicho éster). Grupo oxhidrilo: i.r. bandas en 3570 y en 3440 cm⁻¹; RMN singulete en 3.23 ppm (1H) que desaparece del espectro al adicionar D₂O, correspondiente al OH en C-3. Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1665 cm⁻¹; RMN señal compleja centrada en 5.60 ppm (1H) correspondiente a H₅, y triplete en 1.77 ppm (3H, J=1.5 Hz) correspondiente a 15-H. El espectro de RMN también muestra un singulete en 1.50 ppm (3H) correspondiente a 14-H (metilo cuaternario en carbono unido a oxígeno).

OBTENCION DE DERIVADOS. La woodhousina por tratamiento con NaBH₄ dió la 11,13-dihidrowoodhousina. Por hidrogenación catalítica -- (Pd-BaSO₄) de la woodhousina se obtuvo la tetrahidrowoodhousina. Y por tratamiento con ácido m-cloroperbenzóico la woodhousina dió la 4,5-epoxiwoodhousina.

Referencia principal: 64

ZEXBREVINA

Fórmula:..... $C_{19}H_{22}O_6$

Peso molecular:..... 346

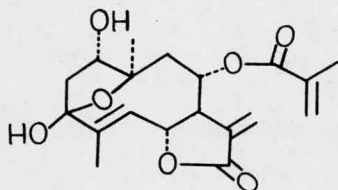
Rotación específica:.. $+41^{\circ}$ cPunto de fusión:..... 218° COrigen: Zexmenia brevifolia (Compuesta)

ESPECTROSCOPIA. La zexbrevina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 210 nm (ϵ 18,600; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1760 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1639 cm^{-1} ($C=CH_2$ exocíclico); RMN dos dobletes, uno en 5.68 ppm (1H, $J=3$ Hz) y otro en 6.30 ppm (1H, $J=3.5$ Hz) correspondientes a 13-H; y doblete de doblete de doblete en 4.45 ppm (1H, $J=9, 5, \text{ y } 1$ Hz) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Cetona α,β -insaturada en anillo furánico: u.v. λ hombro en 259 nm (ϵ 11,255); i.r. banda en 1690 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1590 cm^{-1} ($C=C$); RMN doblete en 5.54 ppm (1H, $J=1.2$ Hz) correspondiente a H_2 . Grupo éster conjugado con metileno terminal (metaciloxi): u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1710 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1625 cm^{-1} ($C=CH_2$ terminal); RMN señal compleja en 5.57 ppm (1H) y señal compleja en 5.95 ppm (1H) correspondientes a $C=CH_2$; doblete de dobletes en 1.82 ppm (3H, $J=1.15$ y 1.0 Hz) correspondiente al metilo de dicho grupo; y doblete de doblete de doblete en 5.14 ppm (1H, $J=4.5, 2.5$ y 1.0 Hz) correspondiente a H_8 (base del éster).

OBTENCION DE DERIVADOS. La zexbrevina por hidrogenación catalítica (Pd-C) dió la tetrahidrozexbrevina. Este derivado por hidrogenación catalítica (PtO_2) dió la hexahidrozexbrevina. Por hidrólisis de la hexahidrozexbrevina se obtuvo la desmetacrilil-epihexahidrozexbrevina la cual por oxidación con CrO_3 dió el ceto derivado correspondiente.

Referencia principal: 44

ZEXBREVINA B



Fórmula:..... $C_{19}H_{24}O_7 \cdot H_2O$

Peso molecular:..... 382

Rotación específica:.. -145°

Punto de fusión:..... $104^\circ C$

Origen: Zexmenia brevifolia (Compuesta)

De esta planta también se aislaron: zexbrevina, zexbrevina C y zexbrevina D.

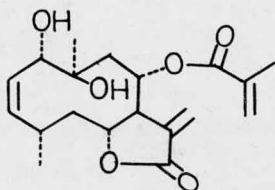
ESPECTROSCOPIA. La zexbrevina B muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{max} en 213 nm (ϵ 18,300; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1770 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1640 cm^{-1} ($C=CH_2$ exocíclico); RMN dos dobletes, uno en 5.60 y otro en 6.27 ppm (c/u 1H, $J=2$ Hz) correspondientes a 13-H; y señal compleja centrada en 5.60 ppm (2H*) correspondiente a H_6 (base de la lactona). Grupo éster conjugado con metileno terminal (metacriloxi): u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1710 cm^{-1} ($C=O$), y banda en 1605 cm^{-1} ($C=CH_2$ terminal); RMN multiplete en 5.36 ppm (1H) correspondiente a H_8 (base del éster); triplete en 5.94 ppm (1H, $J=1.0$ Hz) y señal compleja -- centrada en 5.60 ppm (2H*) correspondiente a $C=CH_2$ de dicho grupo; y triplete en 1.86 ppm (6H, J no reportada) correspondiente al metilo de dicho grupo y a 15-H. Dos grupos oxhidrilo: i.r. banda en 3535 cm^{-1} ; RMN señal compleja, δ no reportada, (2H) que desaparece del espectro al adicionar D_2O , correspondiente a los grupos OH . Doble ligadura (otra): i.r. banda en 1660 cm^{-1} ; RMN señal de 15-H ya mencionada.

OBTENCION DE DERIVADOS. La zexbrevina B por oxidación con CrO_3 - dió un ceto derivado α,β -insaturado en anillo furánico que resultó ser idéntico a la calaxina(56).

* Señales sobrepuestas en 5.60 ppm (2H).

Referencia principal: 55

ZEXBREVINA C

Fórmula:..... $C_{19}H_{26}O_6$

Peso molecular:..... 350

Rotación específica:.. -165° Punto de fusión:..... $92^\circ C$ Origen: Zexmenia brevifolia (Compuesta)

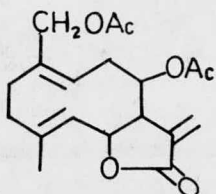
De esta planta también se aislaron: zexbrevina, zexbrevina B y zexbrevina D.

ESPECTROSCOPIA. La zexbrevina C muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: u.v. λ max en 215 nm (ϵ 16,000; dicha absorción indica la contribución de dos cromóforos similares: el grupo de γ -lactona y el grupo éster, ambos α,β -insaturados.); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O); RMN señal en 4.80 ppm (1H) correspondiente a H_c (base de la lactona). Grupo éster conjugado con metileno terminal: u.v. ya mencionado; i.r. banda en 1710 cm^{-1} (C=O), y banda en 1615 cm^{-1} (C=CH₂ terminal); RMN señal en 5.34 ppm (1H) correspondiente a H_g (base del éster), y señales en 5.52 y 5.96 ppm (c/u 1H) correspondientes a los protones vinílicos geminales de dicho grupo. Grupo oxhidrilo secundario y grupo oxhidrilo terciario: i.r. banda en 3460 cm^{-1} ; RMN singulete en 4.15 ppm (1H) correspondiente a H_1 (base del alcohol secundario; esta señal se desplaza a 5.2 ppm en el espectro de RMN del monoacetil derivado el cual por espectroscopía i.r. muestra también grupo oxhidrilo: banda en 3620 cm^{-1}). Doble ligadura (otra): RMN señal en 5.95 ppm (1H) correspondiente a H_2 , y señal en 5.68 ppm (1H) correspondiente a H_3 .

OBTENCION DE DERIVADOS. La zexbrevina C por tratamiento con --ácido peryódico (91 y 92) dió la α -metilén- β -(1-metacriloxi-3-oxobutíl)- γ -(2-metil-5-oxo-3-penteníl)butanólida cual por cromatografía en alúmina dió la 7-metil-2-metilén-1-(3-oxobutilén)-8-(2-oxoetil)-4-oxabicyclo [3.3.0] octán-3-ona (un producto de una adición de Michael intramolecular).

Referencia principal: 62

ZEXBREVINA D

Fórmula:..... C₁₉H₂₄O₆

Peso molecular:..... 350

Rotación específica:.. +17.7°

Punto de fusión:..... 156° C

Origen: Zexmenia brevifolia (Compuesta)

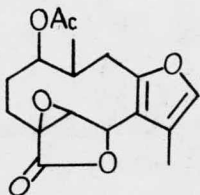
De esta planta también se aislaron: zexbrevina, zexbrevina B y zexbrevina C.

ESPECTROSCOPIA. La zexbrevina D muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona conjugada con metileno exocíclico: u.v. λ_{\max} en 216 nm (ϵ 10,200); i.r. banda en 1760 cm^{-1} (C=O), y banda en 890 cm^{-1} (CH₂ de C=CH₂); RMN dos dobletes, uno en 5.60 y otro en 6.30 ppm (c/u 1H, J=3 Hz) correspondientes a 13-H. Dos grupos acetoxi, uno primario alílico y otro secundario: i.r. banda intensa en 1740 cm^{-1} (correspondiente a los dos carbonilos de dichos grupos); RMN dos singuletes, uno en 2.03 y otro en 2.05 ppm (c/u 3H) correspondientes a los dos metilos de dichos grupos; dos dobletes de un sistema AB, uno en 4.28 y otro en 4.77 ppm (c/u 1H, J=12 Hz) correspondientes a 14-H (base del acetato primario alílico); multiplete en 5.68 ppm (1H) correspondiente a H₈ (base del acetato secundario). Doble ligadura (otra); i.r. banda en 1660 cm^{-1} ; RMN doblete en 1.73 ppm (3H, J=1.5 Hz) correspondiente a 15-H, y doblete de dobletes en 4.9 ppm (1H, j=9 y 2 Hz) correspondiente a H₅. El espectro de RMN además muestra las siguientes señales: señal compleja centrada en 5.15 ppm (2H) correspondiente a H₁ y a H₆ (base de la lactona); señal compleja centrada en 3.08 ppm (1H) correspondiente a H₇; señal compleja centrada en 2.31 ppm (5H) correspondiente a 2-H, 3-H y H₉; y señal compleja centrada en 2.82 ppm (1H) correspondiente a H₉.

OBTENCION DE DERIVADOS. No se obtuvieron derivados de este compuesto; pero el compuesto mismo se obtuvo por tratamiento con Ac₂O de las fracciones cromatográficas correspondientes.

Referencia principal: 61

ZEYLANANO

Fórmula:..... C₁₇H₁₈O₆

Peso molecular:..... 318

Rotación específica:.. +231°

Punto de fusión:..... 151° C

Origen: Neolitsea aciculata Koidz

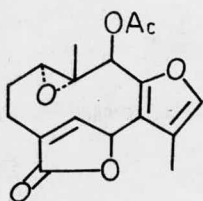
De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderadina, linderano, litseaculano, litsealactona, neolinderano, pseudoneolinderano y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. Los siguientes son los únicos datos espectroscópicos reportados(32) para el zeylanano. El espectro de RMN del zeylanano muestra las siguientes señales: singulete en 4.09 ppm (1H) correspondiente al protón en la posición 5 (protón en carbono unido a oxígeno); singulete en 5.32 ppm (1H) correspondiente al protón alílico en la posición 6 (base de la lactona). Los protones de la posiciones 9 y 14 presentan el Efecto Nuclear de Overhauser: por irradiación de 14-H la intensidad de la señal de H₉ aumenta aproximadamente 20%; dicho efecto indica que el metilo sobre la posición 10 y H₉ están orientados cis mutuamente.

OBTENCION DE DERIVADOS Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. El zeylanano por tratamiento con CrCl₂ dió la zeylanina(32 y 36). Por hidrólisis del zeylanano se obtuvo el desacetilzeylanano. Este derivado por hidrogenación catalítica (Pd-C) seguida de tratamiento con CH₂N₂ dió el metil éster correspondiente (4,5(β)-8,12-diepoxi-1(β)-hidroxi-7,11-germacradién-15-oáto de metilo), producto de hidrogenólisis de la función lactónica. - - - - - Este éster por oxidación con CrO₃ dió el ceto derivado correspondiente mediante el cual la estructura y configuración del zeylanano se correlacionó con la estructura y configuración del linderano(35,36 y 39)

Referencia principal: 32

ZEYLANICINA

Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_6$

Peso molecular:..... 318

Rotación específica:.. -153° Punto de fusión:..... $235^\circ C$ Origen: Neolitsea zeylanica Merr. (Lauracea)

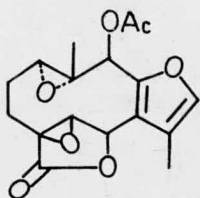
De esta planta también se aislaron: linderalactona, linderano, neolinderano, zeylanidina y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. La zeylanicina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α,β -insaturada: u.v. λ max en 210 nm -- ($\log \epsilon$ 4.08); i.r. banda en 1758 cm^{-1} (C=O), y banda en 1640 cm^{-1} (C=C). Anillo furánico: i.r. banda en 3130 cm^{-1} (C-H de heteroaromático), y bandas en 1580, 1553 y 1298 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ esqueléticas)(98). Grupo éster: i.r. banda en 1743 cm^{-1} (C=O). - Grupo epóxido: i.r. banda en 1230 cm^{-1} (\triangle elongación simétrica)(98).

OBTENCION DE DERIVADOS. No se efectuó obtención de derivados para la zeylanicina(36).

Referencia principal: 36

ZEYLANIDINA



Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_7$

Peso molecular:..... 334

Rotación específica:.. -174°

Punto de fusión:..... $220^\circ C$

Origen: Neolitsea zeylanica Merr. (Lauracea)

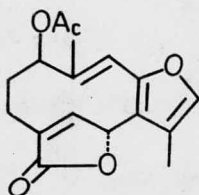
De esta planta también se aislaron: linderalactona, linderano, neolinderano, zeylanicina y zeylanina.

ESPECTROSCOPIA. La zeylanidina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona saturada: i.r. banda en 1779 cm^{-1} ($C=O$). Anillo furánico: u.v. λ max en 214 nm ($\log \epsilon$ 3.75), y λ max en 224 nm ($\log \epsilon$ 3.74); i.r. bandas en 3130 y 3060 cm^{-1} ($C-H$ de heteroaromático), y bandas en 1539 y 1332 cm^{-1} ($C=C-O-C=C$ esqueléticas)(98). Grupo éster: i.r. banda en 1744 cm^{-1} ($C=O$). Grupo epóxido: i.r. banda en 1224 cm^{-1} (Δ elongación simétrica)(98).

OBTENCION DE DERIVADOS. No se efectuó obtención de derivados para la zeylanidina(36).

Referencia principal: 36

ZEYLANINA

Fórmula:..... $C_{17}H_{18}O_5$

Peso molecular:..... 302

Rotación específica:.. $+271^\circ$ Punto de fusión:..... $175^\circ C$ Origen: Neolitsea aciculata Koidz

De esta planta también se aislaron: isolinderalactona, linderalactona, linderadina, linderano, litseaculano, litsealactona, neolinderano, pseudoneolinderano, y zeylanano.

ESPECTROSCOPIA. La zeylanina muestra los siguientes grupos funcionales: γ -lactona α, β -insaturada: u.v. λ max en 204 nm ($\log \epsilon$ 4.06); i.r. banda en 1755 cm^{-1} (C=O). Anillo furánico conjugado con doble ligadura: u.v. λ hombro en 252 nm ($\log \epsilon$ 3.76); i.r. banda en 3130 cm^{-1} (C-H de heteroaromático), y banda en 1530 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ esquelética)(98). Grupo éster (acetoxi): i.r. banda en 1745 cm^{-1} (C=O), y banda en 1244 cm^{-1} (C-O de $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$). Doble ligadura: i.r. banda en 1640 cm^{-1} .

OBTENCION (de la zeylanina) Y CORRELACION DE ESTRUCTURA. La zeylanina se obtuvo de la planta mencionada en "Origen", pero también se obtuvo mediante tratamiento con CrCl_2 del zeylanano(32). De esta forma se correlacionó la estructura de la zeylanina con la estructura del zeylanano.

OBTENCION DE DERIVADOS. No se reporta(32 y 36) obtención de derivados para este compuesto.

Referencias principales: 32 y 36

C A P I T U L O I V

C O N C L U S I O N

- A. U B I C A C I O N D E L A F U N C I O N L A C T O N I C A
- B. O T R O S G R U P O S F U N C I O N A L E S C O M U N M E N T E P R E S E N T E S

A. Ubicación de la Función Lactónica

A través de la literatura revisada, se pudo observar que - la función lactónica mas común en la mayoría de este tipo de compuestos es la que comprende al anillo lactónico entre las posiciones 6 y 12 y conjugada con el metileno exocíclico formado entre las posiciones 11 y 13. También se observó que otros lugares comunes de ubicación del anillo lactónico son entre las posiciones 8 y 12 y entre las posiciones 6 y 15. Las lactonas tipo 8,12, en la mayoría de los casos también se encontraron conjugadas con el metileno exocíclico. De hecho las lactonas saturadas con metilo en la posición α fueron relativamente pocas. - Así mismo las lactonas tipo 6,15 con frecuencia aparecieron conjugadas (en posiciones α, β) con dobles ligaduras endocíclicas. -

La función lactónica también se encontró con frecuencia en dos ubicaciones en el mismo compuesto (dilactonas). Los tipos - comunes de dilactonas fueron las que tienen las funciones latónicas entre las posiciones 6,12 y 2,14, y entre las posiciones 8,12 y 6,15.

B. Otros Grupos Funcionales

Así mismo, se pudo observar que la mayoría de las lactonas sesquiterpénicas (en este caso las germacranólidas) son compuestos polifuncionales. Los otros grupos funcionales (aparte de la función lactónica) comunmente encontrados fueron:

1. Esteres.

Los ésteres encontrados fueron: acetatos, isobutiratos, metacrilatos, angelatos, tiglatos, acrilatos, metilbutiratos, - etc, y ésteres mas complejos que pueden ser α, β -insaturados y/o con grupos oxhidrilo, ceto, o epoxi (y aún acetoxi) en diferentes posiciones de su propio esqueleto de carbono; pero nunca se encontraron ésteres con mas de cinco átomos de carbono en su esqueleto de carbono. Los ésteres generalmente se encontraron en las posiciones 6 u 8, particularmente los que no eran acetatos. Los acetatos se presentaron practicamente en cualquiera posición

incluyendo la 6 y la 8.

2. Grupos Oxhidrilo.

Los grupos oxhidrilo se encontraron en varias posiciones, especialmente donde se encontraron los ésteres. Se observó la presencia de grupos oxhidrilo primarios, secundarios, y terciarios y con frecuencia alílicos. Los grupos oxhidrilo primarios aparecieron comunmente en las posiciones 14 y 15. A veces se encontraron varios grupos oxhidrilo en una molécula y en ocasiones formando dioles vicinales.

3. Grupos Ceto y Grupos Formilo.

Los grupos ceto aparecieron en cualquier lugar que podía haber aparecido un grupo oxhidrilo secundario, y los grupos formilo se observaron en cualquiera posición que se podía haber observado un grupo oxhidrilo primario. Dichos grupos con frecuencia aparecieron conjugados con dobles ligaduras olefínicas.

4. Anillos Furanoides.

El anillo furanóide también se observó con frecuencia en este tipo de lactonas sesquiterpénicas. El puente de oxígeno correspondiente se encontró entre las posiciones 8 y 12 y entre las posiciones 3 y 10. También se observó que el anillo furanóide entre las posiciones 3 y 10 con frecuencia puede abarcar otras funciones oxigenadas como oxhidrilos y cetonas en las posiciones 1, 2 o 3.

5. Grupos Epoxido (anillo oxiránico).

Se observó que las lactonas sesquiterpénicas, incluyendo desde luego las germacranólidas, frecuentemente se encuentran epoxidadas. Los grupos 1,2-epóxido se encontraron comunmente entre las posiciones 1 y 10, y entre las posiciones 4 y 5.

6. Dobles Ligaduras Carbono-Carbono.

La función olefínica se encontró ubicada en diferentes partes de la molécula. Pero las posiciones más comunes fueron

las 1,10, las 4,5 y las 11,12 y 11,13. En ocasiones se presentó la función de dieno conjugado. Siempre que se encontró dicha función, las posiciones de su ubicación fueron las 2,3,4 y 5 ó - las 7,8,11 y 12.

7. Otras Funciones.

Otra función que a veces se encontró (aunque su presencia ya quedó implícita en la discusión de las funciones anteriores) fué la función hemicetálica. Esta función invariablemente se encontró en la posición 3 combinada con la estructura furanói de en la que el puente de oxígeno está entre los carbonos 3 y 10.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Suchý, M. et al. Constitution and Configuration of Albicolide from *Jurinea albicaulis*; Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 3934, (1967).
2. Herout, V. et al. Isolation and Structure of Costunolide, -Balchanolide, Isobalchanolide, and Hydroxybalchanolide, Sesquiterpenic Lactones of Germacrane Type from *Artemisia balchanorum*; Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2612, (1961).
3. Suchý, M. et al. Constitution and Configuration of Pelenolides, a New Group of Sesquiterpene Lactone Germacranolides; -Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 3917, (1967).
4. Suchý, M. et al. The Structure and Absolute Configuration of Scabiolide; Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 2238, (1968).
5. Drozdák, B. et al. The Constitution and Absolute Configuration of Onopordopicrine--A Sesquiterpenic Lactone from *Onopordon acanthium*; Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 1730, (1968).
6. Suchý, M. et al. Revision of Structure of Arctiopicrin, Cnicin, and Scabiolide; Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 3473, -- (1965).
7. Suchý, M. et al. On the Nature of Arctiopicrin--The Unsaturated Lactone from *Arctium minus* BERNH; Coll. Czech. Chem. -Comm., 22, 1902, (1957).
8. Suchý, M. et al. Proof of Structure of Arctiopicrin with a Note on its Stereochemistry; Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 1542, (1959).
9. Martin-Smith, M. et al. Revised Structure of Aristolactone; Tet. Lett., 3, 2321, (1964).
10. Yoshioka, H. et al. The Structure of Salonitenolide and the Preferential C-8 Lactonization of Germacranolides Containing C-6 and C-8 Lactonizable -Oxygen Groups; Chem. Comm., -No. 1-12, 148, (1970).
11. Porter, T. H. et al. The Isolation and Structure Determination of Artemisiifolin, a New Germacranolide from *Ambrosia artemisiifolia* L. (Compositae); Phytochem., 9, 199, (1970).
12. Yoshioka, H. and Mabry, T. J. The Structure and Chemistry of Isabelin--A New Germacranolide Dilactone from *Ambrosia psilostachya* DC. (Compositae); Tetrahedron, 25, 4767, (1969).
13. Geissman, T. A. Sesquiterpene Lactones of *Artemisia*--*A. verlotorum* and *A. vulgaris*; Phytochem., 9, 2377, (1970).

14. Hochmannova, J. et al. Isolation and Structure of Sesquiterpenic Lactones from Common Yarrow (*Achillea millefolium* L.); Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1826, (1961).
15. Suchý, M. et al. Lactones of the Germacranolide Group and - Their Stereochemical Relationships; Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1715, (1963).
16. L'Homme, M. F. et al. The Structure of Chamissonin; Tet. Lett. No. 37, 3161, (1969).
17. Samek, Z. et al. Revision of the Structure of Cnicin; Tet. - Lett., No. 34, 2931, (1969).
18. Suchý, M. et al. Absolute Configuration of Cnicin and Scabiolidide; Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 2398, (1962).
19. Suchý, M. et al. The Proof of Existence and Structure of - Hydroxycostunolide, a Sesquiterpenic Lactone of Germacrane Type in *Artemisia balchanorum* H. KRASCH.; Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1618, (1963).
20. Simonović, D. M. et al. The Synthesis of Tetrahydraussurea Lactone; Tetrahedron, 19, 1061, (1963).
21. McClure, R. J. et al. Conformations of Ten-membered Ring -- Sesquiterpenes by X-Ray Crystallography; Chem. Comm., 128, (1970).
22. Kupchan, M. S. et al. The Isolation and Structural Elucidation of Two Novel Sesquiterpenoid Tumor Inhibitors from *Elephantopus elatus*; J.A.C.S., 88, 3674, (1966).
23. Kurokawa, T. et al. Deoxyelephantopin and its Interrelation with Elephantopin; Tet. Lett., No. 33, 2863, (1970).
24. Suchý, M. et al. Isolation and Structure of Scabiolide, -- Further Sesquiterpenic Lactone with a Ten-membered Ring in Molecule; Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1905, (1962).
25. Dolejs, L. and Herout, V. Constitution of Eupatoriopicrin, a Germacranolide from *Eupatorium cannabinum* L.; Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 2654, (1962).
26. Soucek, M. et al. Constitution of Parthenolide; Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 803, (1961).
27. Morimoto, H. et al. Chemical Studies on Heliangine. A New - Sesquiterpenic Lactone Isolated from the Leaves of *Helianthus tuberosus* L.; Tetrahedron, 22, 3173, (1966).
28. Yoshioka, H. et al. Isabelin, a Novel Germacranolide Dilactone from *Ambrosia psilostachya* DC.; Chem. Comm., 1679, -- (1968).

29. Suchý, M. et al. The Constitution of Jurineolide, a New -- Germacranolide from *Jurinea cyanoides* (L.) RCHB.; Coll. -- Czech. Chem. Comm., 34, 229, (1969).
30. Talapatra, S. K. et al. Lanuginolide and Dihydropathenolide, Two New Sesquiterpenoid Lactones from *Mechelia lanuginosa*. - The Structure, Absolute Configuration, and a Novel Rearrangement of Lanuginolide; Chem. Comm., 1534, (1970).
31. Takeda, K. et al. Components of the Root of *Lindera strychnifolia* Vill. Part XVII. Structures of Neolinderalactone and Lindenenone; J. Chem. Soc., (C), 2786, (1969).
32. Takeda, K. et al. Components of *Neolitsea aciculata* Koidz. Structure and Absolute Configuration of Litsealactone, Litseaculane, Zeylanine, and Zeylanane; Chem. Comm., 940, -- (1968).
33. Takeda, K. et al. Absolute Configuration of Neolinderane, - Pseudoneolinderane, and Linderadine; Chem. Comm., 1168, -- (1968).
34. Takeda, K. et al. Components of the Root of *Lindera strychnifolia* Vill. Part XV. Absolute Configuration of Linderalactone, Linderane, and Isolinderalactone and its Derivatives; J. Chem. Soc., 1491, (1969) (C).
35. Takeda, K. et al. Absolute Configuration of Linderalactone and Linderane; Chem. Comm., 637, (1968).
36. Joshi, B. S. et al. Sesquiterpenes of *Neolitsea zeylanica* - **MERR.** - I. Isolation of Some Constituents; Tetrahedron, 23, 261, (1967).
37. Takeda, K. et al. Components of The Root of *Lindera strychnifolia* Vill. Part VIII. Structures of Linderactone and Iso linderalactone; J. Chem. Soc., 4578, (1964).
38. Herz, W. et al. The Structure of Mikanolide, a New Sesquiterpenic Dilactone from *Mikania scandens* (L.) WILLD; Tet. - Lett., No. 32, 3111, (1967).
39. Takeda, K. et al. Components of the Root of *Lindera strychnifolia* Vill. - VII. Structure of Linderane; Tetrahedron, - 19, 2307, (1963).
40. Herz, W. et al. Structure Elucidation of Sesquiterpene Dilactones from *Mikania Scandens* (L.) WILLD; J. Org. Chem., - 35, 1453, (1970).
41. Benesová, V. et al. The Structure of Nobilin; Tet. Lett., - No. 57, 5017, (1970).
42. Herout, V. und Sorm, F. Monocyclische Lactone aus Wermut - (*Artemisia absinthium* L.); Coll. Czech. Chem. Comm., 21, -

- 1494, (1956).
43. Suchý, M. et al. Geometry of Double Bonds in the Ten-membered Ring of Costunolide; Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 2899, -- (1966).
 44. Bentley, R. K. et al. Urospermal A and Urospermal B, Conformers of a Germacranolide Aldehyde from *Urospermum dalechampii* F. W. Schmidt.; Chem. Comm., 435, (1970).
 45. Fisher, N. H. and Mabry, T. J. The Structure of Tamaulipin-B, a New Germacranolide, and the Thermal Conversion of a trans-1,2-Divinylcyclohexane Derivative into a Cyclodeca-1,5-diene System; Chem. Comm., 1235, (1967).
 46. Suchý, M. et al. The Structure of Salonitolide, a Sesquiterpenic Lactone of Germacrane Type from *Centaurea salonitana* - VIS.; Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 2863, (1965).
 47. Doskotch, R. W. and El-Feraly, F. S. The Structure of Tulipinonolide and Epitulipinolide. Cytotoxic Sesquiterpenes from *Liriodendron tulipifera* L.; J. Org. Chem., 35, 1928, (1970).
 48. Herz, W. and Bhat, S. V. Isolation and Structure of Two New Germacranolides from *Polymnia uvedalia*; J. Org. Chem., 35, - 2605, (1970).
 49. Irwin, M. A. et al. Sesquiterpene Lactones of *Artemisia*. Ridentin; Phytochem., 8, 2009, (1969).
 50. Fisher, N. H. and Mabry, T. J. The Structure of Tamaulipin-A. A New Germacranolide from *Ambrosia confertiflora* DC. (COMPOSITAE); Tetrahedron, 24, 4091, (1968).
 51. Govindachari, T. R. et al. Structure of Parthenolide; Tetrahedron, 21, 1509, (1965).
 52. de Vivar, A. R. et al. Structure and Stereochemistry of Zexbrevin, a 3 (2H) Furanone Germacranolide; Tetrahedron, 26, - 1657, (1970).
 53. Toubiana, R. et Gaudemer, A. Structure du Vernolide, Nouvel Ester Sesquiterpenique Isole de *Vernonia colorata*; Tet. Lett. 1333, (1967).
 54. Horák, M. and Plíva, J. Detection of Conjugated Methylene-Lactones by Infrared Spectroscopy; Chem. and Ind., 102, -- (1960).
 55. Ortega, A. et al. La Orizabina y la Zexbrevina B, Nuevos Germacranólidos Furánicos; Rev. Latinoamer. Quim., 2, 38, (1971).
 56. Ortega, A. et al. Determinación de las Estructuras de la Calaxina y de la Ciliarina, Nuevos Germacranólidos Furanónicos; Rev. Latinoamer. Quim., 1, 81, (1970).

57. Saitoh, T. et al. Sesquiterpene Lactones of *Eriophyllum confertiflorum* (DC) Gray; *Rev. Latinoamer. Quim.*, 2, 69, (1971).
58. Geissman, T. A. and Griffin, T. S. Sesquiterpene Lactones. - Tomentosin from *Montanoa tomentosa* CERV; *Rev. Latinoamer. - Quim.*, 2, 81, (1971).
59. Torrance, S. J. et al. Sesquiterpene Lactones. The Constituents of *Eriophyllum confertiflorum*; *Phytochem.*, 8, 2381, - (1969).
60. Guerrero, C. et al. Estructura de la Viguiestenina y de la Desacetil Viguiestenina; *Rev. Latinoamer. Quim.*, 4, 118, - (1973).
61. Ortega, A. et al. Estructura de la Zexbrevina D; *Rev. Latinoamer. Quim.*, 4, 91, (1973).
62. Ortega, A. et al. Los Componentes de *Zexmenia brevifolia* III. Estructura de Zexbrevina C; *Rev. Latinoamer. Quim.*, 4, 1, - (1973).
63. Herz, W. and Wahlberg, I. Punctatin: A New Germacradienolide from *Liatris punctata*; *Phytochem.*, 12, 1421, (1973).
64. Herz, W. and Bhat, S. V. Woodhousin, a New Germacranolide -- from *Bahia woodhousei* (Gray) Gray; *J. Org. Chem.*, 37, 906, (1972).
65. Kupchan, S. M. et al. Tumor Inhibitors. 69. Structure-Cytotoxicity Relationships among the Sesquiterpene Lactones; *J. Med. Chem.*, 14, 1147, (1971).
66. Sumi, M. *Proc. Japan. Acad.*, 32, 684, (1956).
67. Cavallito, C. J. and Kirchner, F. K. The Antibacterial Principle of *Arctium minus*. II. The Unsaturated Lactone Structure; *J.A.C.S.*; 69, 3030, (1947).
68. Barton, D. H. R. and de Mayo, P. Sesquiterpenoids. Part -- VIII. The Constitution of Pyrethrosin; *J. Chem. Soc.*, 150, (1957).
69. Barton, D. H. R. et al. Sesquiterpenoids. Part XII. Further Investigations on the Chemistry of Pyrethrosin; *J. Chem. - Soc.*, 2263, (1960).
70. Takeda, K. Stereospecific Cope Rearrangement of the Germacrene-type Sesquiterpenes; *Tetrahedron*, 30, 1525, (1974).
71. Padolina, W. G. et al. Glaucolide-A and -B, New Germacranolide-type Sesquiterpene Lactones from *Vernonia* (COMPOSITAE); *Tetrahedron*, 30, 1161, (1974).
72. Suchý, K. et al. The Constitution of Arctiopicrin; *Tet. Lett.*,

No. 51, 3907, (1964).

73. Cavallito, C. J. et al. The Antibacterial Principle of Arctium minus. I. Isolation, Physical Properties and Antibacterial Action; J.A.C.S., 67, 948, (1945).
74. Yoshitake, A. and Geissman, T. A. Sesquiterpene Lactones of *Baileya* Species. Pleniradin and Radiatin; Phytochem., 8, -- 1753, (1969).
75. Jimenez R., L. Determinación de la Estructuras de la Budleína A y la Budleína B. Tesis de Maestría. UNAM (1975).
76. Horeau, A. et Kagan, H. B. Determinación des Configuración par "Dedoublement-Partial"; Tetrahedron, 20, 2431, (1964).
77. Waddell, T. G. et al. Circular Dichroism of Sesquiterpene Lactones; Tetrahedron Letters, 1313, (1969).
78. Herout, V. and Sorm, F. Isolation and Structure of Costunolide from *Artemisia balchanorum*; Chem. and Ind. (London), -- 1067, (1959).
79. Suchý, M. et al. Die Structur des Cnicins, eines Sesquiterpen-Lactons *Cnicus benedictus* L.; Chem. Ber., 93, 2449, -- (1960).
80. Horák, M. et al.
Die Terpene, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten.
Akademie Verlag
Berlin (1963).
81. Suchý, M. and Herout, V. Identity of the Bitter Principle from *Centaurea stoebe* (L.) Sch. et Thell. with Cnicin; Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1510, (1962).
82. Brown, H. C. and Carg, C. P. A Simple Procedure for the -- Chromic Acid Oxidation of Alcohols to Ketones of High Purity; J.A.C.S., 83, 2952, (1961).
83. Rao, A. S. et al. Costunolide, a New Sesquiterpene Lactone from *Costus* Root Oil; Chem. and Ind., 1359, (1958).
84. Kovács, O. et al. Hydrogenation Products of Santonin and -- Alantolactone; Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 225, (1956).
85. Cocker, W. and McMurry, T. B. H. The Stereochemistry of -- Some Reduction Products of Santonin; J. Chem. Soc., 4549, (1956).
86. Suchý, M. et al; Croat. Chem. Acta, 29, 247, (1957).
87. Suchý, M et al. The Structure of Arctiopocrin; Chem. and --

- Ind. (London), 894, (1957).
88. Suchý, M. et al. Contribution on the Structure of Cnicin, - the Bitter Principle from *Cnicus benedictus* L.; Tet. Lett., 10, 5, (1959).
89. Renold, W. et al. Chihuahuin, a New Germacranolide from -- *Ambrosia confertiflora* DC. (Compositae); J. Org. Chem., 35, 4264, (1970).
90. Sorm, F. and Dolejs, L.
Guaianolides and Germacranolides
Hermann
Paris (1965).
91. Shriner, R. L. et al
The Systematic Identification of Organic Compounds
P. 145
Fifth Edition
John Wiley & Sons, Inc.
New York (1964).
92. Jackson, E. L.
Adam's Organic Reactions
Vol. II
Chap. 8: Periodic Acid Oxidation
John Wiley & Sons, Inc.
New York (1944).
93. Vichnewski, W. et al. Goyazensolide, a Schistosomicidal He-
golide from *Eremanthus goyazensis*; Phytochem., 15, 191, --
(1976).
94. Vichnewski, W. et al. 15-Deoxygoyazensolide, a New Heliang-
olide from *Vanillosmopsis erythropappa*; Phytochem., 15, --
1775, (1976).
95. Badger, G. M.
The Chemistry of Heterocyclic Compounds
Chap. 3: Furans, Benzofurans, and Dibenzofurans
P. 106
Academic Press Inc.
New York (1961).
96. Feigl, F.
Spot Tests in Organic Analysis
P. 381
Elsevier Publishing Company
Amsterdam (1966).
97. Mabry, T. J. et al. The Structure of Psilostachyin, a New -
Sesquiterpene Dilactone from *Ambrosia psilostachyia*; Tetra-
hedron, 22, 1139, (1966).

98. Silverstein, R. M. et al
Spectrometric Identification of Organic Compounds
John Wiley & Sons, Inc.
New York (1974).
99. Pasto, D. J. and Johnson, C. R.
Organic Structure Determination
Prentice-Hall, Inc.
Englewood Cliffs, N.J. (1969).
100. Kupchan, S. M. et al. Liatrin, a Novel Antileukemic Sesquiterpene Lactone from *Liatris chapmanii*; *J.A.C.S.*, 93, 4916, (1971).
101. Benesová, V. et al. Isolation and Structure of Nobilin, a - Sesquiterpenic Lactone with a Ten-membered Ring; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 29, 3096, (1964).
102. Rao, A. S. et al. Structure of Saussurea Lactone; *Tetrahedron*, 13, 319, (1961).
103. Kupchan, S. M. et al. Eupacunin, a a Novel Antileukemic Sesquiterpene Lactone from *Eupatorium cuneifolium*; *J.A.C.S.*, - 93, 4914, (1971).
104. Suchý, M. et al. The Structure of Salonitenolide, a Sesquiterpenic Lactone of Germacrane Type from *Centaurea salonitana* Vis.; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, 2016, (1967).
105. Doskotch, R. W. and El-Feraly, F. S. Antitumor Agents II: - Tulipinolide, a New Germacranolide Sesquiterpene, and Costunolide. Two Cytotoxic Substances from *Liriodendron tulipifera* L.; *J. Pharm. Sci.*, 58, 877, (1969).
106. Geissman, T. A. and Crout, D. H. G.
Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism
Freeman, Cooper & Company
San Francisco (1969).
107. Stecher, P. G. Ed.
The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals and Drugs
Eighth Edition
Merck & Co., Inc.
Rahway, N.J. (1968).
108. Roberts, J. D. and Caserio, M. C.
Basic Principles of Organic Chemistry
W. A. Benjamin, Inc.
New York (1964).
109. Allinger, N. L. et al
Organic Chemistry
Worth Publishers, Inc.
New York (1971).

110. Herz, W. and Högenauer, G. Isolation and Structure of Coronopilin, a New Sesquiterpene Lactone; J. Org. Chem., 26, - 5011, (1961).
111. Wright, I. D. et al. Isolation of a New Acetate-replacing Factor; J.A.C.S., 78, 5273, (1956).
112. Sanchez V., F. and Romo, J. Estafiatin, a New Sesquiterpene Lactone Isolated from *Artemisia Mexicana*; Tetrahedron, 19, 1285, (1963).



IMPRESA EN

COPIFIEL

M. A. de Quevedo 320

554 69 63 Coyoacán, D. F.