



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTRUCTURA Y ESTEREOQUIMICA DE  
AMIDAS AISLADAS DE ALGUNAS  
ESPECIES DE CHRYSANTHEMUM**

**FELIPE MONTIEL URBANO**

**MEXICO, D. F.**

**1972**

**4**

**9**

**8**



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 AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTRUCTURA Y ESTEREOQUIMICA DE  
AMIDAS AISLADAS DE ALGUNAS  
ESPECIES DE CHRYSANTHEMUM**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A  
**FELIPE MONTIEL URBANO**

**MEXICO, D. F.**

**1972**

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Prof. Francisco Sánchez Viesca</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Prof. Alfonso Romo de Vivar</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Prof. Graciela Chávez Beltrán</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>Prof. Víctor M. Coronado Bravo</b>
<b>2do. SUPLENTE</b>	<b>Prof. Ma. del Socorro Salas Tavares</b>

**ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO  
DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIO  
NAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA  
DIRECCION DEL DR. ALFONSO ROMO DE  
VIVAR CON UNA BECA DE LA DIRECCION  
GENERAL DE PROFESORADO.**

A MIS PADRES :  
POR SUS ESTIMULOS .

A MIS HERMANOS .

MI AGRADECIMIENTO AL DR.  
ALFONSO ROMO DE VIVAR,  
POR SU VALIOSA DIRECCION.  
AL QUIMICO EDUARDO DIAZ  
POR SU GRAN AYUDA.

## CONTENIDO

- I.- INTRODUCCION
- II.- PARTE TEORICA
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- CONCLUSIONES
- V.- BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

Algunas plantas de la familia de las compuestas especialmente las del género *Chrysanthemum* han sido de mucha utilidad en la industria de los insecticidas, algunas de ellas con valor comercial como el *Chrysanthemum cinerariaefolium* y *Chrysanthemum coccineum* cuyo principio activo se conoce como piretrinas<sup>1</sup>.

Ciertos compuestos de origen natural aunque tienen poca o ninguna actividad insecticida, se usan como sinérgicos porque incrementan la efectividad de la sustancia con actividad insecticida propia; se ha observado que dichas sustancias poseen un grupo metilendioxfenil, una unión amídica o ambos, y además que la actividad varía con alteraciones en la estructura y estereoquímica; ejemplos del primer caso son la sesamina y la asarinina. Una amida muy conocida con efecto sinérgico es la afinina<sup>2</sup> - sustancia que posee propiedades de anestésico local y una fuerte acción sialagoga, la planta que la contiene es usada para calmar el dolor de muelas.

Las plantas de ornato conocidas como margaritas (*Chrysanthemum frutescens*, *coronarium*, *leucanthemum*) aunque en menor proporción tienen propiedades anestésicas y producen salivación cuando se mastican las hojas,



por lo que se usan también para calmar dolores de muelas; estas similitudes con la afinina nos hicieron buscar su principio activo, cuyo aislamiento es estructura y estereoquímica será el tema de la presente tesis.

Se encontró que dichos principios activos son las dos amidas : --

N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil) -3,5- hexadienoico; y - - - - -

N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil) - 2,4 - hexadienoico.

## PARTE TEORICA

En el mes de octubre de 1971 se recolectó en el Distrito Federal la planta de ornato conocida vulgarmente como margarita e identificada botánicamente como *Chrysanthemum frutescens*,\* de ella se aisló por cromatografía, la N - isobutilamida del ácido 6 - (2 - tienil) -3,5 - hexadienoico cuya estructura y estereoquímica se determinó empleando las técnicas de doble y triple irradiación en RMN<sup>3</sup> y con ayuda de la espectrometría de masas<sup>4</sup>.

La N - isobutilamida del ácido 6 - (2 - tienil) -3,5 - hexadienoico (I) es un sólido cristalino con p.f. 113°-115°C;  $[\alpha]_D^{22} = 0$  y cuyo análisis elemental corresponde a la fórmula  $C_{14}H_{19}ONS$ ; su espectro de UV presenta una absorción máxima a 308 nm. con  $\epsilon = 30700$ , la gran extinción indica que la amida que nos ocupa es una substancia grandemente insaturada. En su espectro de IR se observan dos bandas que indican la presencia de una amida secundaria, una a 3430  $cm^{-1}$  (N-H alargamiento) y otra a 1510  $cm^{-1}$  (N-H deformación), la banda correspondiente a su carbonilo apareció a 1660  $cm^{-1}$ ; se puede ver otra banda 1610  $cm^{-1}$  la cual corres-

---

\* Agradecemos a la Srta. Silvia del Amo, del Instituto de Biología de la U.N.A.M. la clasificación de la planta.

ponde a dobles ligaduras, las dos bandas a 1470 y 1380  $\text{cm.}^{-1}$  indican la presencia de metilenos y metilos.

Su espectro de RMN muestra dos singuletes a 0.85 y 0.97 ppm. que integran para seis protones correspondientes a los metilos de un isobutilo cuyo hidrógeno terciario aparece como una señal múltiple centrada a 1.8 ppm., un triplete y un doble sobrepuestos a 3.1 ppm corresponden al metileno del isobutilo y al metileno  $\alpha$  al carbonilo, varias señales sobrepuestas centradas a 6.25 ppm que integran para cinco protones se atribuyen a los cuatro protones vinílicos y el protón de la amida, por último una señal múltiple centrada a 7 ppm que integra para tres protones, fué asignada a los tres hidrógenos de un anillo tiofénico.

El espectro de masas fué de gran utilidad para elucidar y confirmar la estructura ya que en el se observaron los siguientes fragmentos que no dejan lugar a duda acerca de la estructura propuesta:

ION OBSERVADO

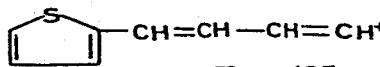
% ABUNDANCIA RELATIVA

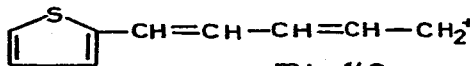
M<sup>+</sup> 15  
m/e 249

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2^+ \end{array}$  100 PICO BASE  
m/e 57

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH-C}\equiv\text{O}^+ \end{array}$  16.5  
m/e 100

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH-C}=\text{CH}_2 \end{array}$  7<sup>+</sup> 84.5  
m/e 115

 49.5  
m/e 135

 50  
m/e 149

Se tuvo una evidencia más de que el compuesto I era en efecto una isobutilamida al hacer su hidrólisis en etanol y ácido clorhídrico, de la cual se separó e identificó el clorhidrato de la isobutilamina por su p.f.  $173^{\circ}$ - $175^{\circ}\text{C}$ ; la fracción correspondiente al ácido resultó ser una mezcla de productos soluble en solución de  $\text{NaHCO}_3$  la cual no se pudo separar e identificar.

Para comprobar la presencia de azufre y nitrógeno en la molécula de I, se fundió con sodio un poco de la sustancia y se hizo una prueba para azufre con nitroprusiato de sodio y otro para nitrógeno con sulfato de fierro y amonio, las cuales resultaron positivas confirmando así lo que ya se había observado en los espectros de RMN y masas.

Cuando la amida I se hidrogenó catalíticamente en metanol usando Pd/C como catalizador se obtuvo un aceite incristalizable; la N-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-hexanoico (II), que mostró en su espectro de masas un ion molecular a m/e 253 (cuatro unidades más que para I); y en su espectro de RMN se observó la desaparición de la superposición de las señales de protones vinílicos que presentaba la sustancia I a 6.25 ppm, indicando la saturación de las dobles ligaduras; en cambio se pudieron ver tres tripletes a 2.2, 2.8 y 3 ppm con  $J=4$  cps (acoplamiento vicinal) que fueron asignados a los metilenos:  $\alpha$  al tiofeno  $\alpha$  al carbonilo y del isobutilo respectivamente; una señal múltiple centrada -

a 6.8 ppm que integra para tres protones se atribuyó a un tiofeno substituído en la posición 2 ya que dichas señales son similares a las reportadas para el 2-metil, tiofeno; finalmente la señal ancha que semeja un triplete a 7.7 ppm y que integra para un proton se atribuyó al hidrógeno de la amida, ya que cuando se irradió esta última señal el triplete a 3 ppm del metileno del isobutilo se convirtió en doblete al perderse el acoplamiento vicinal con el proton de la amida; se comprobó que la señal que aparece en forma de triplete a 2.2 ppm corresponde al metileno  $\alpha$  al tiofeno pues cuando se irradió dicha señal se observó simplificación en las señales correspondientes al tiofeno.

Esterеоquímica de la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-Hexadienóico (I).

Mediante la amplificación y una mejor resolución de las señales debidas a los protones vinílicos, se puede observar una señal cuántuple a 5.8 ppm asignada al proton H<sub>4</sub> (III) con J = 7 cps del acoplamiento vicinal entre H<sub>4</sub> y los protones del metileno  $\alpha$  al carbonilo, una J = 16 cps que indica que H<sub>4</sub> y H<sub>3</sub> están en posición trans<sup>5</sup> uno respecto del otro; se observó además una señal múltiple centrada a 6.25 ppm que se atribuyó a H<sub>3</sub> y una sobreposición de señales a 6.6 ppm debidas a los protones H<sub>2</sub> y H<sub>1</sub>; cuando se irradió la señal a 3.1 ppm debidas a los protones del metileno  $\alpha$  al carbonilo la señal a 5.8 ppm H<sub>4</sub> se transformó en

un doblete con  $J_{4,3} = 16$  cps, y la señal múltiple a 6.25 ppm correspondiente a  $H_3$  se convirtió en doblete de doblete de doblete con las siguientes constantes de acoplamiento:  $J_{3,4} = 16$  cps,  $J = 7$  cps del acoplamiento vicinal entre  $H_3$  y  $H_2$  y  $J = 3$  cps que indica el acoplamiento alílico<sup>5</sup> de los protones  $H_3$  y  $H_1$ ; la sobreposición de señales a 6.6 ppm ( $H_2$  y  $H_1$ ) permanece inalterada, sin embargo se observó la  $J_{3,1} = 3$  cps la  $J_{2,3} = 7$  cps y una constante de acoplamiento trans ( $J = 16$  cps) que indica la posición trans entre los protones  $H_1$  y  $H_2$ . De esta manera quedó establecida la estereoquímica de I como: N- isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-trans, trans-3,5-hexadienoico (III).

Aislamiento y Determinación de la Estereoquímica de la N- isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico.

Los *Chrysanthemum leucanthemum* y *coronarum* fueron recolectados el mes de septiembre de 1971, el *Ch. leucanthemum* en Huejotzingo -- Pue., y el *Ch. coronarium* en el Distrito Federal; de ambas plantas se aisló la misma sustancia: la N, isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico (IV); una vez que se determinó la estructura se encontró -- que ya había sido aislada y reportada de *Chrysanthemum frutescens*<sup>6</sup>, sin embargo no se han discutido ampliamente los resultados espectroscópicos, -- razón por la cual aquí se describen junto con el procedimiento para establecer la estereoquímica.

La N-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienóico (IV) es un sólido cristalino con p.f.  $103^{\circ}-105^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = 0$  en su espectro de UV presenta una absorción máxima a 257 nm con  $\epsilon = 24011$ ; en su espectro de IR presenta dos bandas una a  $3450 \text{ cm.}^{-1}$  (N-H alargamiento) y otra a  $1510 \text{ cm.}^{-1}$  (N-H deformación) que indican la presencia de una amida secundaria cuyo carbonilo presenta una banda a  $1660 \text{ cm.}^{-1}$ , dos bandas a  $1640$  y  $1620 \text{ cm.}^{-1}$  que corresponden a dobles ligaduras, otras dos bandas a  $1470$  y  $1350 \text{ cm.}^{-1}$  que indican la presencia de metilenos y metilos.

En su espectro de RMN aparecen las señales de los metilos del grupo isobutilo como dos singuletes a 0.85 y 0.97 ppm, el protón del metileno como un multiplete a 1.8 ppm y un triplete a 3.1 ppm debido a los protones de su metileno; además se observó un doblete ancho a 3.65 ppm que integra para dos protones se asignó al metileno  $\alpha$  al tiofeno, otro doblete a 5.8 ppm con  $J = 16$  cps y una sobreposición de señales centrada a 6.2 ppm que integran para cuatro protones vinílicos; finalmente una señal múltiple centrada a 7 ppm que integra para cuatro protones asignada a los tres-hidrógenos del anillo tiofénico y el protón de la amida.

En su espectro de masas se observaron los picos para los siguientes fragmentos: (la presencia en el espectro del pico a  $m/e$  115 nos indi-

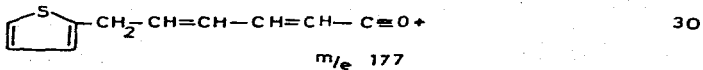
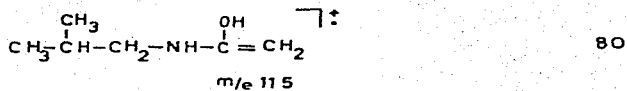


ca. que en el aparato se debe llevar a cabo una isomerización parcial de la amida IV a la amida I, de otro modo sería inexplicable la aparición del pico para ése fragmento.<sup>7)</sup>

ION OBSERVADO

%. ABUNDANCIA RELATIVA

M+ 38  
m/e 249



Estereoquímica de la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-Hexadienoico (IV).

Por un análisis detallado de las señales de los protones vinílicos empleando las técnicas de doble y triple irradiación y de cambio de disolventes en RMN<sup>3</sup>, se pudieron medir directamente las constantes de acoplamiento debidas a la interacción entre estos protones, de tal manera que -- cuando se usó CDCl<sub>3</sub> como disolvente se observó un doblete a 5.75 ppm -- asignado al proton H<sub>4</sub> (V) con J = 16 cps de un acoplamiento trans entre los protones H<sub>4</sub> y H<sub>1</sub>, una señal múltiple a 6.15 ppm debida a sobreposición de señales de los protones H<sub>3</sub> y H<sub>2</sub> pero que permiten observar una -- J = 16 cps que indica el acoplamiento trans entre estos protones (H<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>), una señal poco definida a 7.25 ppm se asignó al proton H<sub>1</sub>. Cuando se -- usó como disolvente C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> el espectro de IV mostró el triplete del metileno del isobutilo a 3.05 ppm y un doblete 3.17 ppm del metileno α al tiofeno el cual se irradió observándose simplificación en las señales del tiofeno y de los protones H<sub>2</sub> y H<sub>3</sub> confirmando así la interacción de los protones del metileno α al tiofeno con H<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>; finalmente se pudo observar en este espectro la señal que no se distinguía claramente en CDCl<sub>3</sub>, apareciendo como un doblete de doblete centrado a 7.32 ppm en el que se observó la J<sub>1,4</sub> = 16 cps y una J = 10 cps del acoplamiento vicinal entre --

H<sub>1</sub> y H<sub>3</sub>. Así quedó establecida la estereoquímica de esta amida como: --  
N- isobutilamida del ácido 6-(2-fenil)-trans, trans-2,4- hexadienoico --  
(V).

#### Isomerización.

Como la amida IV que aislamos de *Ch. leucanthemum* y *Ch. coronarium* ya había sido aislada anteriormente de *Ch. frutescens* del cual nosotros obtuvimos la otra amida (I), se pensó en la posibilidad de que la --  
alúmina utilizada en la cromatografía de este, catalizara la isomerización --  
de la amida IV a la amida I. Para confirmar o eliminar dicha posibilidad --  
se hicieron algunas pruebas con una mezcla de las amidas (1:1) usando alú --  
mina y sílice como catalizadores y como disolventes benceno, acetona y --  
etanol; observando que cuando se usó alúmina y benceno la amida IV se --  
isomerizó casi totalmente a la amida I en un lapso de aproximadamente cin --  
co días, y en todos los demás casos la isomerización ocurrió de I a IV en --  
un tiempo no menor de cuatro días. También se repitió la cromatografía --  
en alúmina y se hizo otra más en sílice de extracto de *Ch. coronarium* --  
(IV); en ninguna de las dos separaciones fué observada alguna isomeriza --  
ción.

Las pruebas anteriores nos ayudaron a eliminar la posibilidad de --  
isomerización en la columna de cromatografía, ya que durante el tiem --

po que IV permanece en contacto con la alúmina (máximo 24 hrs. antes de ser eluída) la isomerización no puede ser total, debiéndose obtener una mezcla de las dos amidas en que la cantidad de IV sería predominantemente, sin embargo no se obtuvo ya que de *Ch. frutescens* se aisló únicamente la amida I, lo mismo se debió obtener cuando se hizo la cromatografía en alúmina de *Ch. coronarium*; una mezcla en que la cantidad de la amida IV sería mayor que la de la amida I y exclusivamente la amida IV cuando se -- hizo en sílice.

## PARTE EXPERIMENTAL

El *Chrysanthemum frutescens* y *Ch. coronarium* se recolectaron - en el Distrito Federal los meses de octubre y septiembre de 1971; el mes de septiembre del mismo año se recolectó el *Ch. leucanthemum* en Huejotzingo, Pue.

En el caso de los *Chrysanthemum coronarium* y *leucanthemum* se - trabajaron aproximadamente 3 Kg. de planta; del *Ch. frutescens* se trabajaron 6 Kg., de planta fresca y picada. El procedimiento fue el siguiente para cada uno de ellos: se picaron y se extrajeron por separado dos veces con etanol a temperatura ambiente durante 24 hrs., el extracto alcohólico se - concentró a una tercera parte de su volumen y le fue agregado otro tanto de agua, se dejó reposar durante 12 hrs. y se filtró a través de celita lavando el residuo con agua; el filtrado se extrajo directamente con cloroformo el cual se secó con sulfato de sodio anhidro y se volvió a filtrar, a este filtrado se le eliminó el disolvente y el residuo se pesó; el *Ch. leucanthemum* produjo 18.5 gr. el *Ch. coronarium* 14.4 gr. y el *Ch. frutescens* - 43 gr.

El extracto de *Ch. frutescens* se cromatografió en 850 gr. de -

alúmina y de las fracciones eluidas con benceno acetato de etilo (9:1) se obtuvo una substancia que cristalizó de acetona-eter isopropílico con p.f. 109°-112°C (785 mg.); para preparar la muestra analítica se recrystalizó con el mismo sistema de disolventes p.f. 112°-113°C y después se sublimó--obteniéndose un p. f. 113° - 115°C; esta substancia se caracterizó como la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-hexadienoico I. Su análisis elemental fué calculado para  $C_{14}H_{13}ONS$ : C 67.44%; H 7.68%; O 6.41%; N 5.62%; S 12.83% encontrado: C 67.43%; H 7.61%; O 6.46%; N 5.56%; S 12.54%;  $\nu_{max}$  3430  $cm^{-1}$  (N-H); 1660  $cm^{-1}$  (C=O amida); 1610  $cm^{-1}$  (dobles ligaduras); 1510  $cm^{-1}$  (amida secundaria).

Los extractos secos de *Ch. leucanthemum* y *Ch. coronarium* se cromatografiaron por separado en alúmina (1:20); de las fracciones eluidas con benceno acetato de etilo (9:1) se obtuvo una substancia que cristalizó de acetona-eter isopropílico con p. f. 99° = 102°C y por sublimación alcanzó un p. f. 103° -105°C. Su espectro de masas muestra un peso molecular de 249 que corresponde a la fórmula  $C_{14}H_{19}ONS$ ; esta substancia se identificó como la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico IV  $\nu_{max}$  3450  $cm^{-1}$ ; (N-H); 1660  $cm^{-1}$  (C=O amida); 1615  $cm^{-1}$  (dobles ligaduras) 1510  $cm^{-1}$  (amida secundaria).

Hidrogenación de la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-hexadienoico I.

200 mg. de la substancia se disolvieron en 25 ml. de metanol y se hidrogenaron durante 6 hrs. usando como catalizador 20 mg. de paladio sobre carbono; después se separó el catalizador por filtración y el filtrado se evaporó a sequedad quedando un residuo aceitoso incristalizable (160 mg.). En su espectro de masas se observó un peso molecular de 253 correspondiente a la fórmula  $C_{14}H_{23}ONS$ ;  $\nu_{\max}$  3300  $cm.^{-1}$  (N-H); 1640  $cm.^{-1}$  (C = O amida); 1550  $cm.^{-1}$  (amida secundaria).

Hidrólisis de la N-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-hexadienoico I.

200 mg. de substancia se disolvieron en 5 ml. de etanol y 0.5 ml. de ácido clorhídrico, esta solución se calentó entre 99° y 102°C durante 96 hrs. en un tubo sellado, después de este tiempo la mezcla de reacción se diluyó con 15 ml. de agua y se extrajo con cloroformo, (la solución acuosa junto con las aguas del lavado se reunieron para trabajarse por separado) el extracto clorofórmico se lavó con agua hasta pH neutro, se secó con sulfato de sodio anhidro y se le evaporó el disolvente, el residuo se puso a reflujo durante 2 hrs. en una solución de 550 mg. de KOH en 20 ml. de etanol, al término de las 2 hrs. la solución se enfrió aciduló y diluyó con agua, se secó y se le eliminó el disolvente, el residuo resultó una mezcla aceitosa (95 mg.) difícil de separar y soluble en solución de  $NaHCO_3$  al 5%. La solución acuosa ácida junto con las aguas del primer



lavado se concentró a sequedad obteniéndose un sólido cristalino que después de recrystalizarse de acetato de etilo alcanzó p.f. 174°-175°C correspondiente al clorhidrato de la isobutilamina.

Prueba para azufre y nitrógeno de la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-Hexadienoico I.

Aproximadamente 50 mg. de la substancia se fundió perfectamente con un trocito de sodio en un tubo de ensaye; después se enfrió y se le añadieron 2 ml. de etanol y un poco de agua para disolver los productos de la fusión; se filtró y a 4 ml. de la solución le fué agregado unas gotas de una solución de nitroprusiato de sodio observándose una coloración violeta que indica la presencia de azufre; a otros 4 o 5 ml. de la solución se le ajustó el pH a 13 y se le añadieron unas gotas de solución saturada de sulfato de fierro y amonio, la solución resultante se hirvió cuidadosamente y se aciduló con solución de ácido sulfúrico hasta disolución del hidróxido de fierro; observándose la formación de un precipitado color azul de Prusia característico.

#### Isomerización.

100 mg. de una mezcla de ambas amidas 1:1 se disolvió en benceno usando como catalizador 3 gr. de alúmina dejando esta mezcla a temperatura ambiente y siguiendo la isomerización por cromatoplaque; al término de 5 días se observó casi exclusivamente la mancha correspondiente -

a la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-hexadienoico I p.f. - - 112°-114°C. Similarmente se realizó la prueba con sílice, al término de cuatro días se observó casi únicamente la mancha de la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4 hexadienoico IV p.f. 101°-103°C. De la misma manera se hizo con acetona y etanol usando también como catalizadores alúmina y sílice; se observó que tanto en alúmina-acetona como en sílice-acetona la isomerización se llevó a cabo en un promedio de 7 días a la N - isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico IV p.f. 101°-103°C. En alúmina - etanol y sílice - etanol; en 10 días se observó un ligero aumento en la mancha debida a la amida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico IV.

Tanto para las cromatografías como para la isomerización se usó alúmina Alcoa F-20. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los análisis elementales los llevó a cabo el Dr. F. Pascher en Bonn, Alemania.

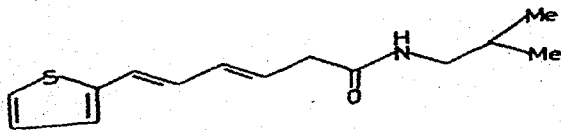
Los espectros de UV los determinó el Quím. Noé Rosas, usando como disolvente etanol al 95% en un espectrofotómetro Perkin-Elmer mod. 202.

Los espectros de IR también fueron determinados por el Quím. Noé Rosas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer mod. 337 en solución clorofórmica.

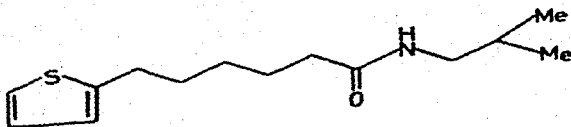
Los espectros de RMN los determinó el Químico Eduardo Díaz en espectrometros A-60 y HA-100 en solución de deuterio cloroformo a menos que se especifique otra cosa. Los desplazamientos están expresados en ppm, usando como referencia interna tetrametilsilano. Los experimentos de irradiación se efectuaron en el espectrómetro HA-100 con audioosciladores Hewlett-Packard modelos 200 AB y 200 CD.

Los espectros de masas los determinó el Químico Eduardo Cortés en un espectrómetro Hitachi-Perkin Elmer mod. RMU-6D.

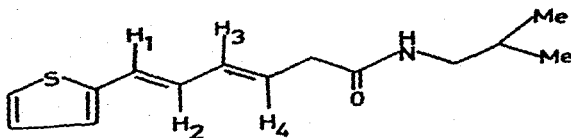
ESQUEMA No. 1



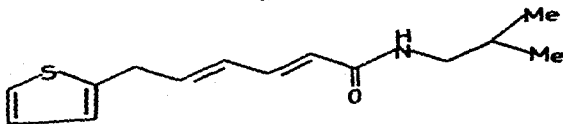
I



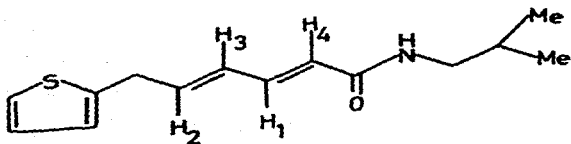
II



III



IV

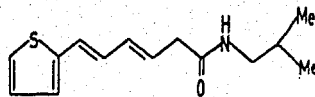
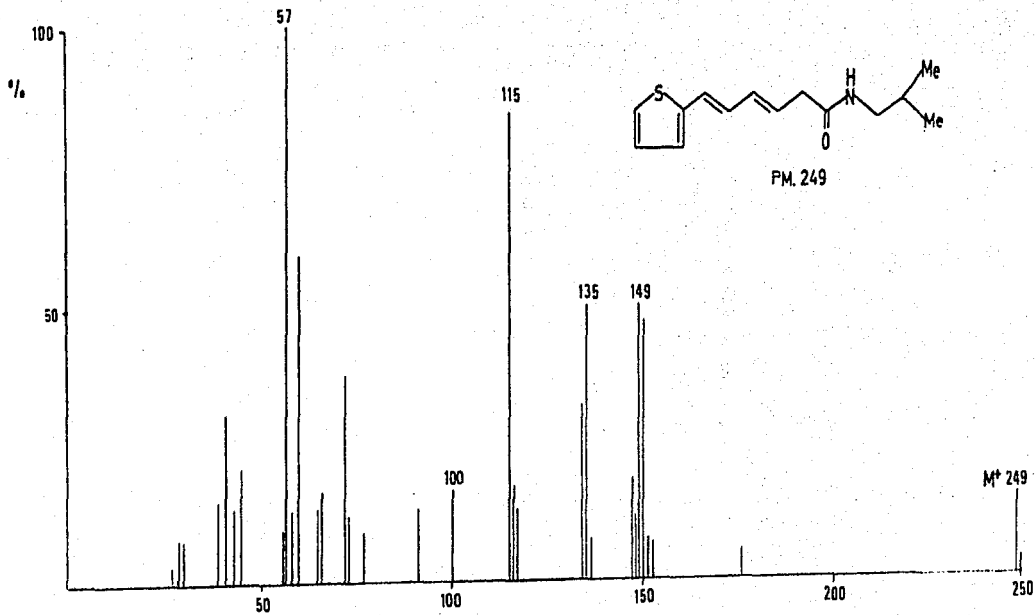


V

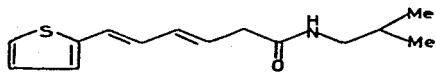
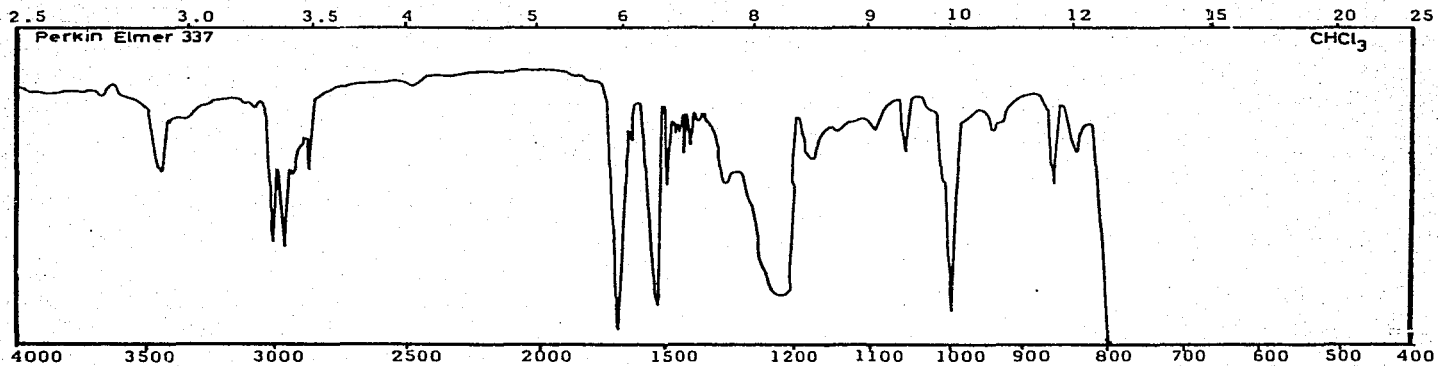
## CONCLUSIONES

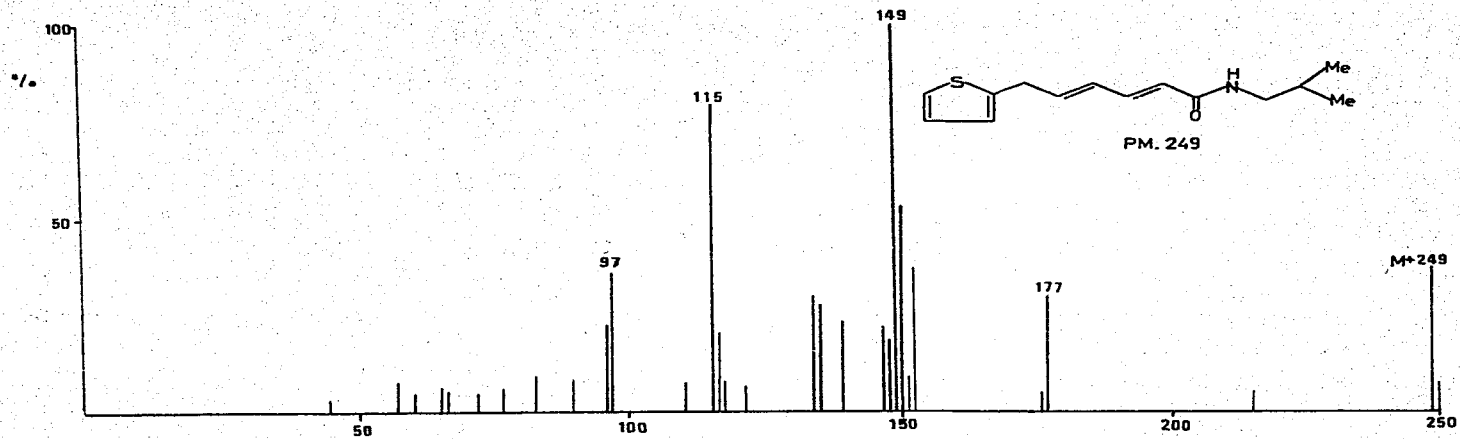
De dos de las especies de *Chrysanthemum* estudiadas; *Chrysanthemum leucanthemum* y *Ch. coronarium* se aisló una amida ya conocida la *N*-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-2,4-hexadienoico, de la otra especie trabajada el *Chrysanthemum frutescens* se aisló una nueva amida que difiere de la primera únicamente en la posición de las dobles ligaduras ya que la estereoquímica de sus dobles enlaces también es la misma, ésta última amida es la *N*-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-3,5-hexadienoico, las dos amidas producen el mismo efecto de salivación y adormecimiento de la lengua. Su estructura y estereoquímica es:

*N*-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-*trans*, *trans*-2,4-hexadienoico y *N*-isobutilamida del ácido 6-(2-tienil)-*trans*, *trans*-3,5-hexadienoico y se elucidó casi exclusivamente por métodos espectroscópicos tales como la RMN y espectrometría de masas.



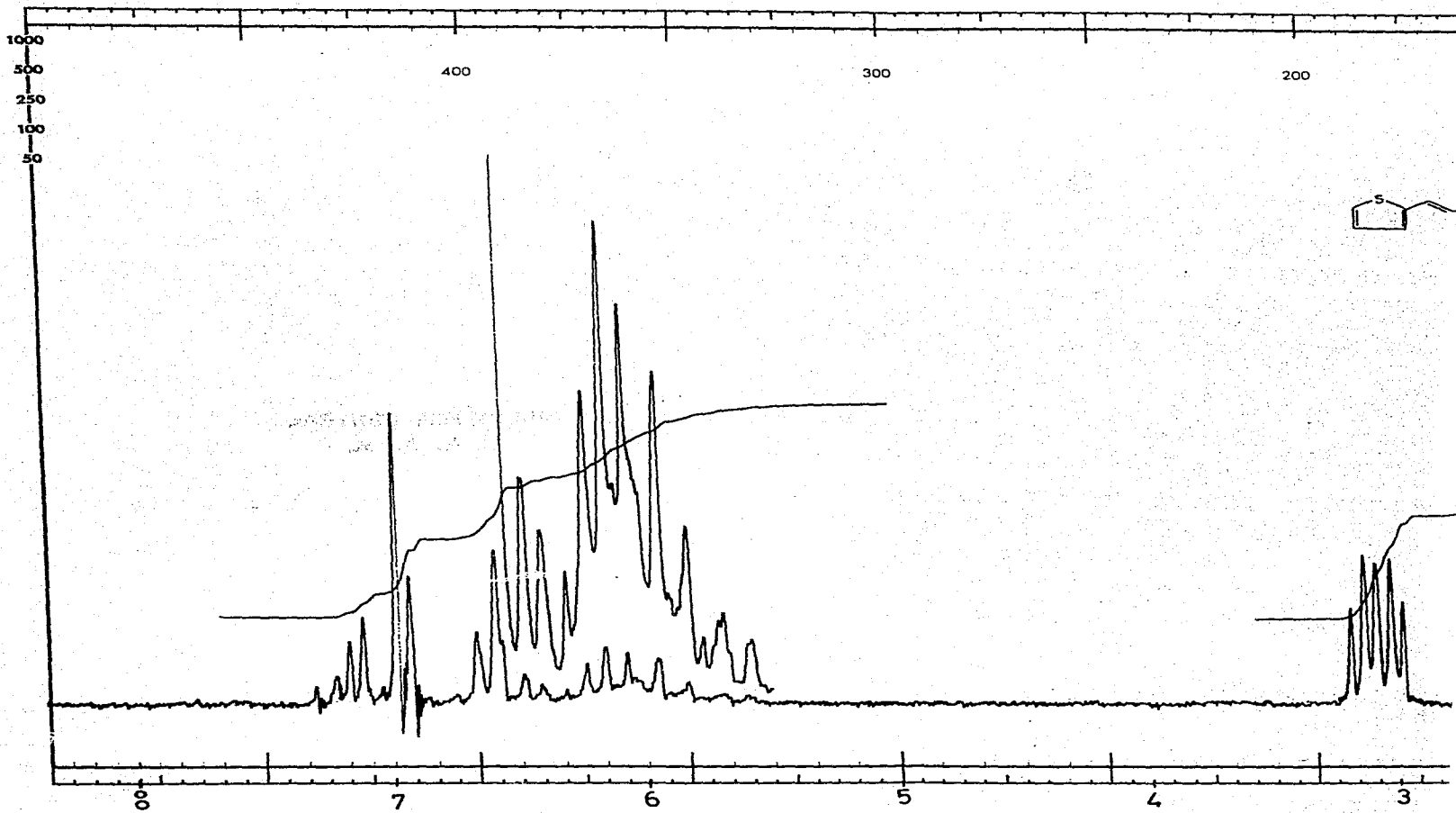
PM. 249

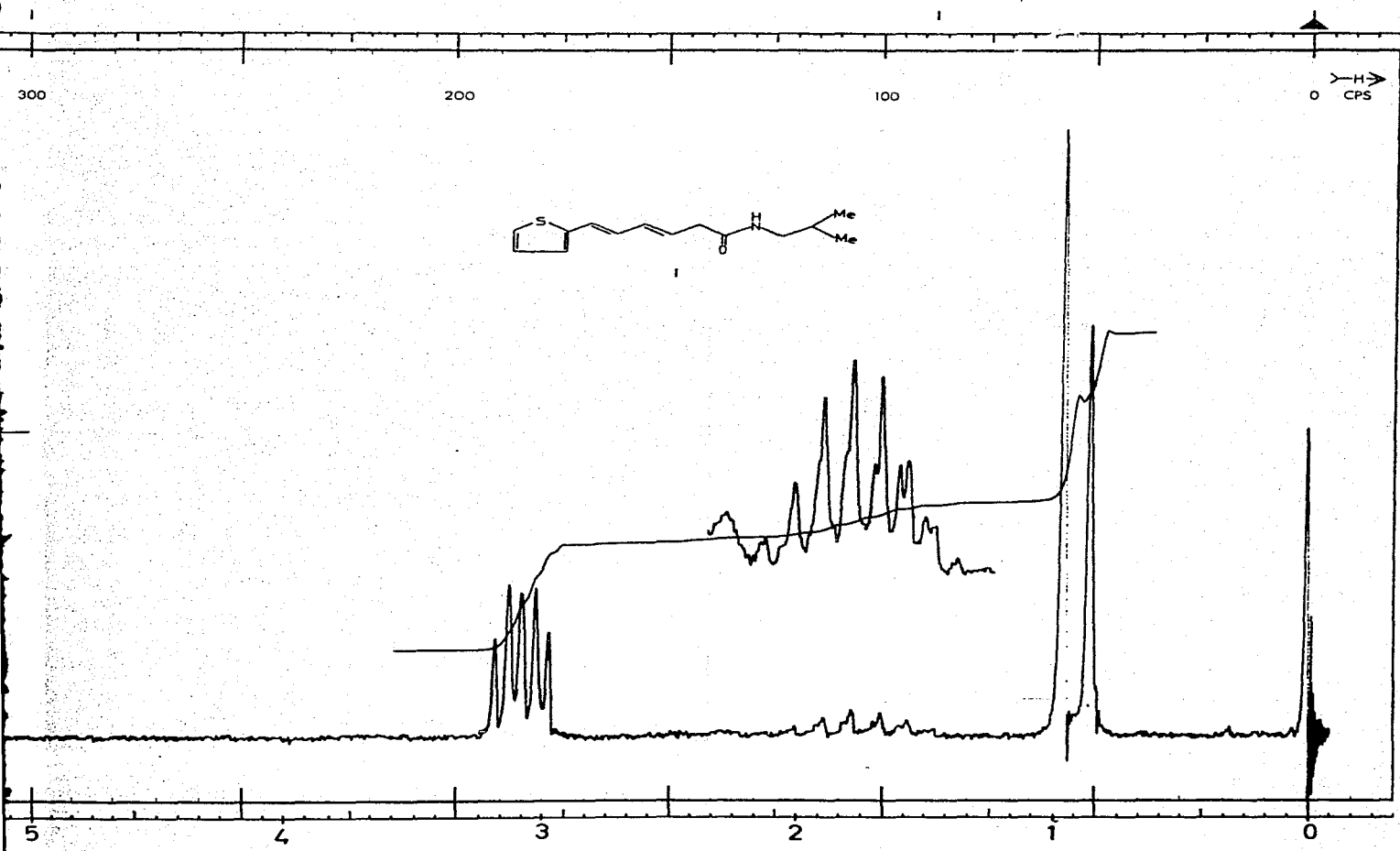


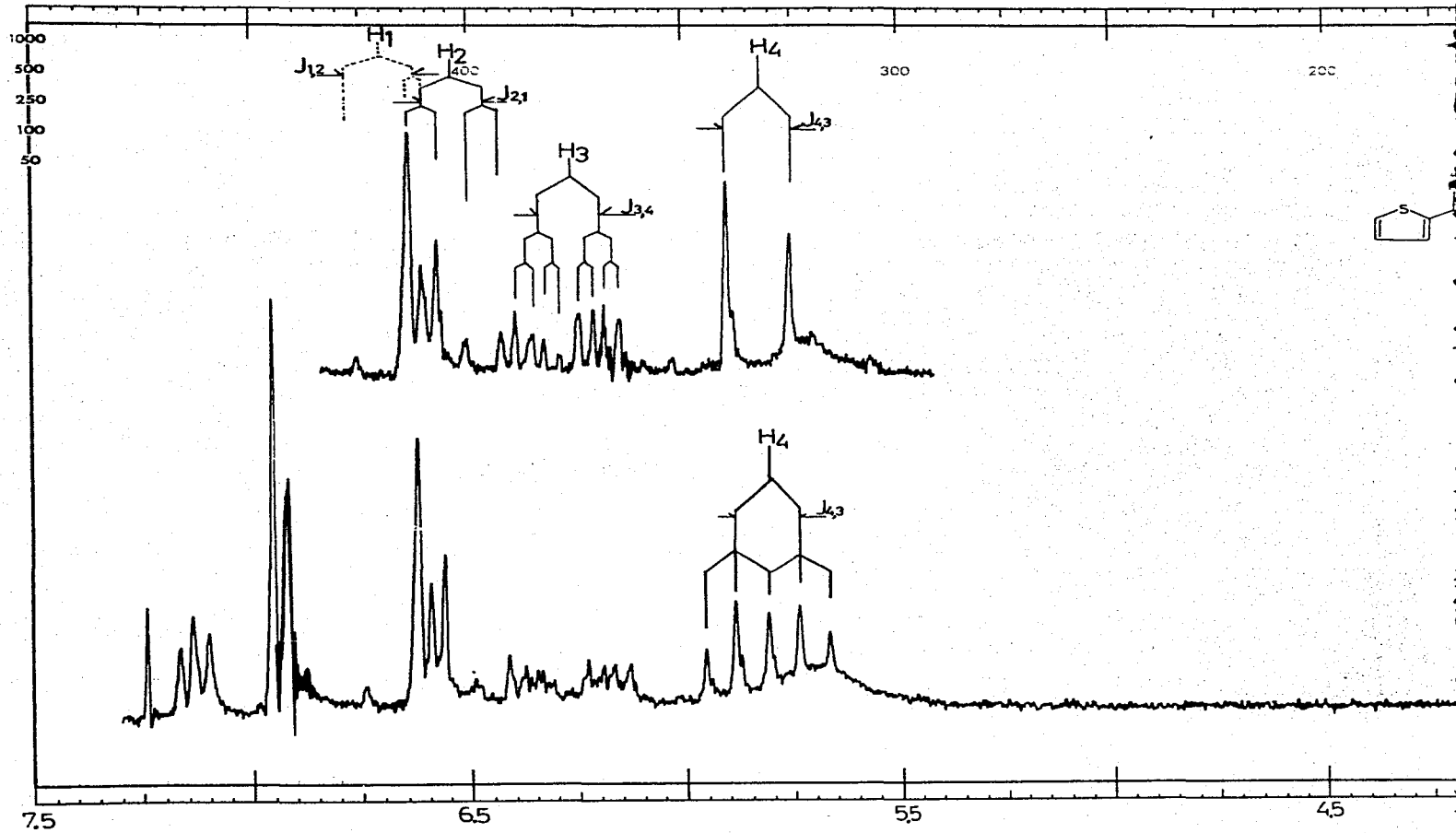






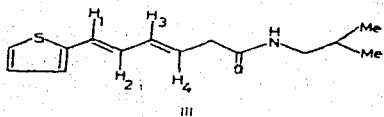






200

100

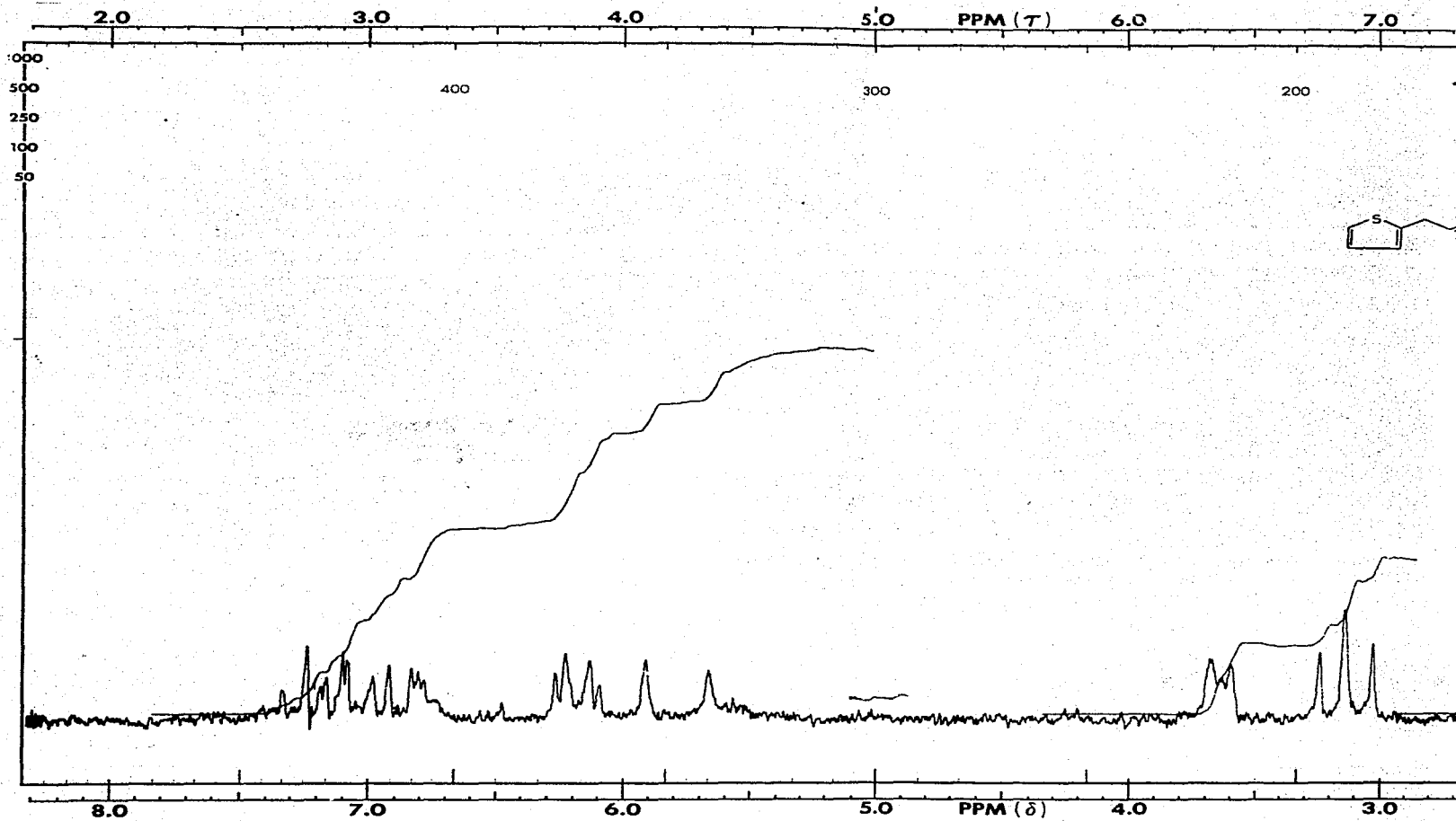
c → H →  
CPS

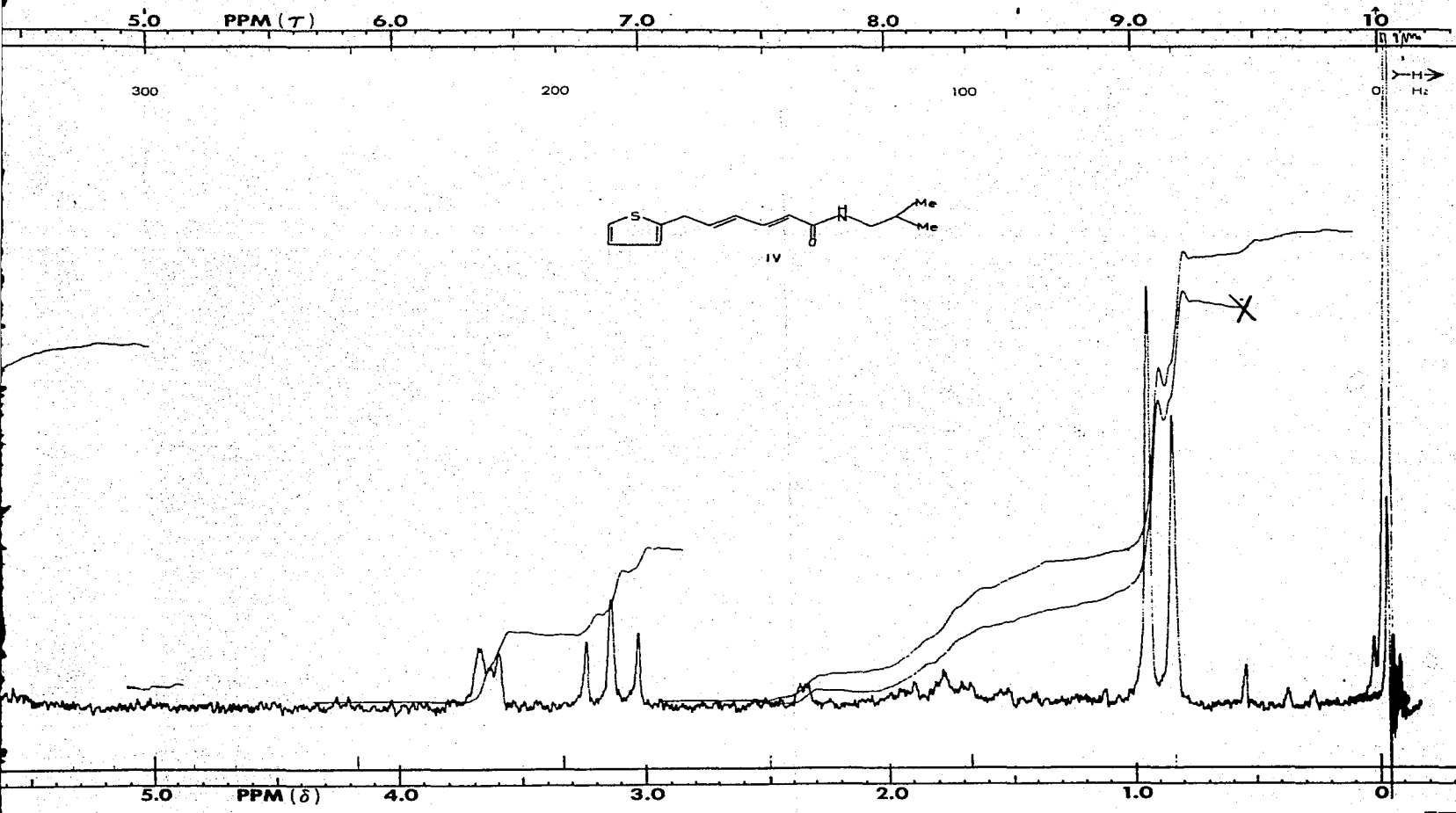
III

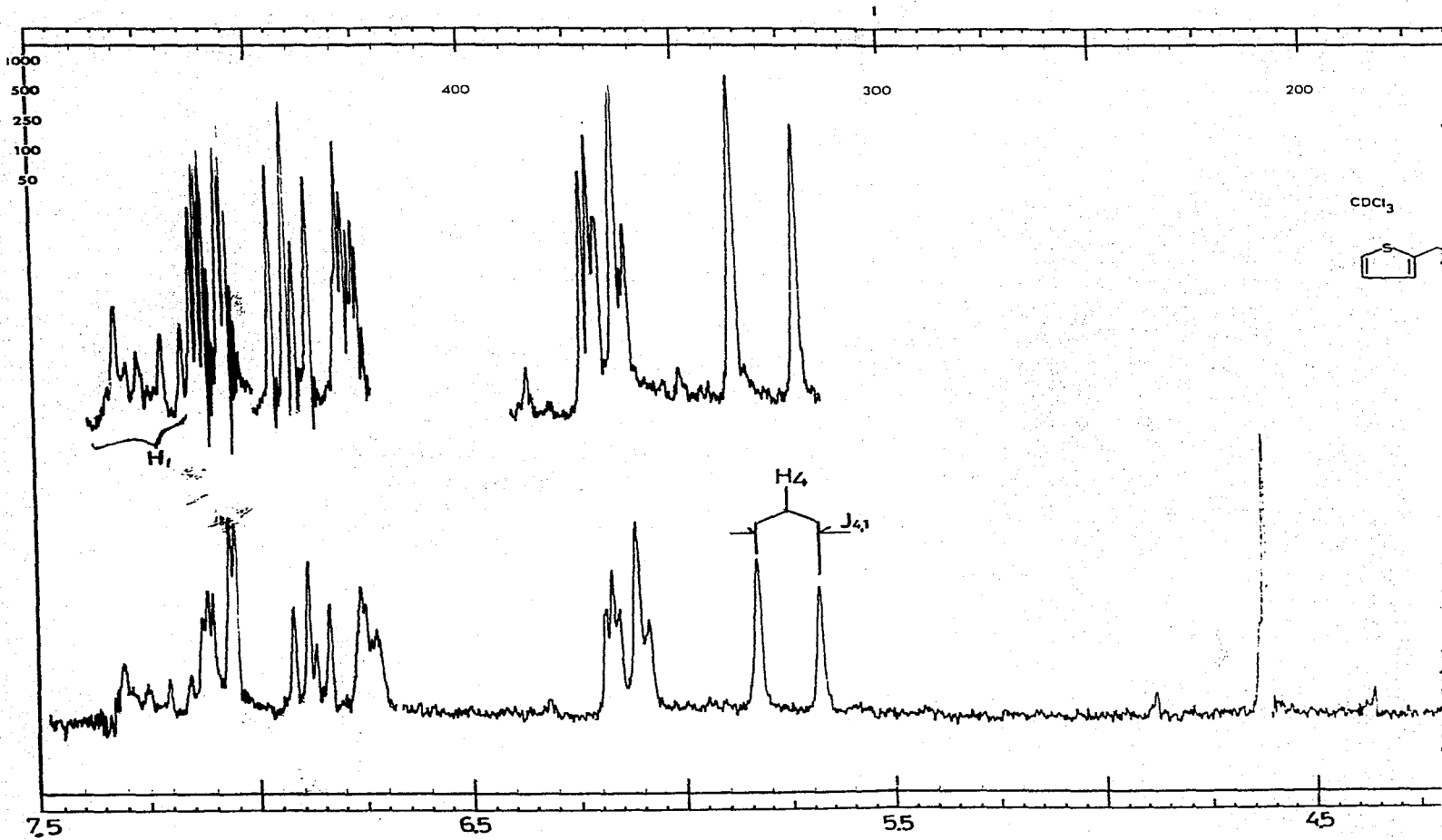
45

35

25





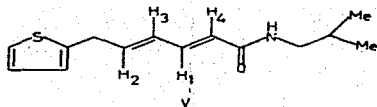




300

200

100

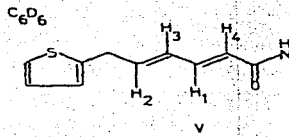
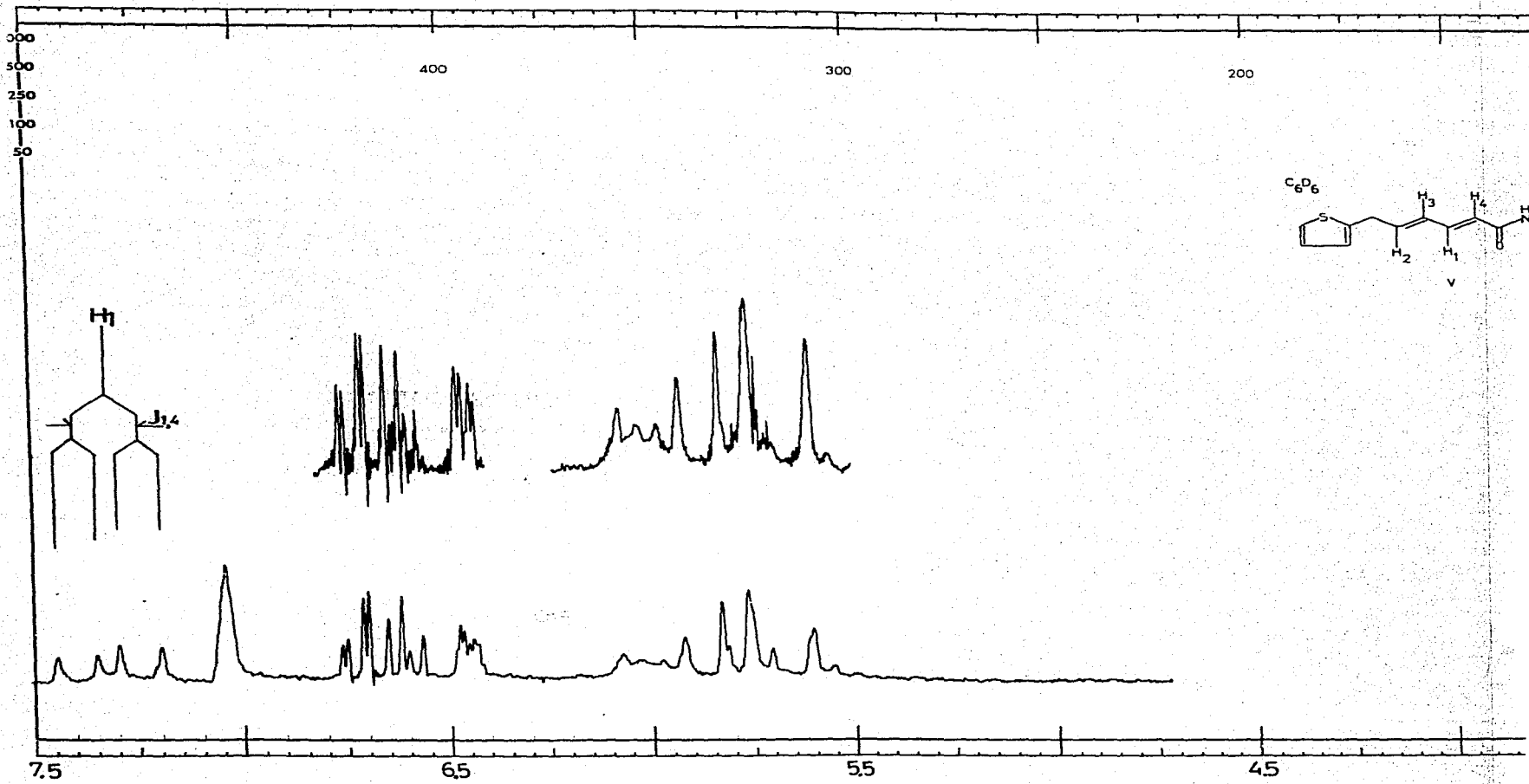
H  
O CPSCDCl<sub>3</sub>J<sub>4,1</sub>

55

45

35

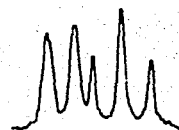
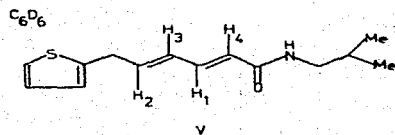
25



300

200

100

0  
H  
CP5

55

45

35

25

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Barton D.H.R., Courtois J.E., et al.  
Progress in the Chemistry of Organic Natural Products  
19 120, Springer Verlag. Viena (1961).
- 2.- Acree F., Jacobson M., Haller H.L.  
J. Org. Chem. X 236 (1945).
- 3.- Jackman y Sternhell  
Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in  
Organic Chemistry. Pergamon Press (1969).
- 4.- Silverstein y Bassler.  
Spectrometric Identification of Organic Compounds  
pág. 4 John Wiley and Sons Co. (1963).
- 5.- Dyer, J.R.  
Applications of Absorption Spectroscopy of Organic  
Compounds pág. 99 Prentice Hall (1965).
- 6.- Winterfeldt, E.  
Chem. Ber. 96 3349 (1963).
- 7.- Budzikiewicz H., Djerassi C., y Williams D.  
Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds  
Pág. 80 Holden Day Inc. San Francisco (1964).