

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

**"AISLAMIENTO Y ESTRUCTURA DE DOS NUEVOS  
SESTERTERPENOS, ACIDO ALBOCERICO-I y ALBOCEROL"**

T E S I S

Que para obtener el grado académico de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Presenta el Químico

JOSE SERAFIN CALDERON PARDO



1973

INSTITUTO DE QUÍMICA  
BIBLIOTECA



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.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO EN EL  
INSTITUTO DE QUIMICA DE LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO,  
BAJO LA DIRECCION DEL DR. TIRSO RIOS C.

Con cariño para mi esposa Asumary:  
La compañera de mi vida.

A mis hijos.

A mis padres.

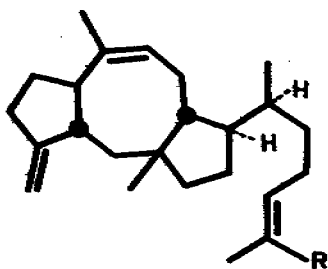
## INTRODUCCION

Con el nombre genérico de sesterterpenos (del latín *sester-tius* que significa dos y media veces la unidad), se denomina a un grupo de compuestos de origen natural, que contienen 25 átomos de carbono.

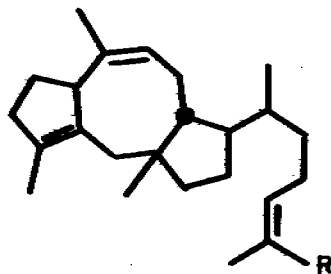
Los primeros sesterterpenos conocidos fueron los alcoholes ceroplastol-I (Ia) y ceroplastol-II (IIa), aislados en el año de 1965<sup>1a</sup> de la cera de los insectos Ceroplastes albolineatus, pertenecientes a la familia Coccidae. En este mismo año se publicó la estructura de la ofiobolina-A (III)<sup>2</sup>, compuesto sesterterpénico aislado como metabolito de los hongos patógenos Ophiobolus miyabeanus, el cual contiene un sistema tricíclico de dos anillos de ciclopentano unidos a uno de ciclooctano.

Años más tarde se determinaron las estructuras de los siguientes sesterterpenos, que contienen en su estructura el sistema tricíclico 5-8-5 que son: ceroplastol-I (Ia),<sup>3</sup> ácido ceroplastérico (Ib),<sup>3</sup> ceroplastol-II (IIa),<sup>4</sup> ácido albólico (IIb),<sup>5</sup> ofiobolina-B (IV),<sup>6,7</sup> ofiobolina-C (V)<sup>8</sup> y ofiobolina\_D (VI),<sup>8,9</sup> aislados de las excreciones de insectos y como metabolitos de los hongos patógenos de algunas plantas.

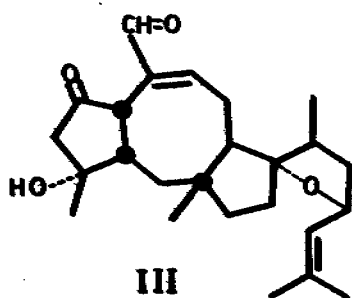
También se han encontrado sesterterpenos lineales como el geranilnerolidol (VII),<sup>10</sup> geranilfarnesol (VIII),<sup>11</sup> moenocinol (IXa),<sup>12</sup> siendo de gran importancia el aislamiento del geranilfarnesol, ya que



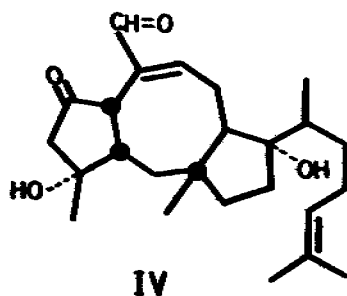
Ia R = CH<sub>2</sub>OH  
 Ib R = COOH  
 Ic R = COOMe



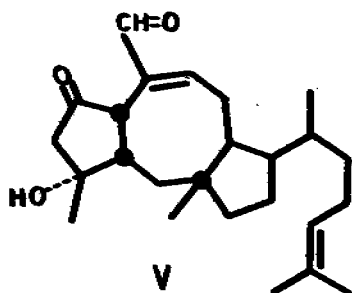
IIa R = CH<sub>2</sub>OH  
 IIb R = COOH



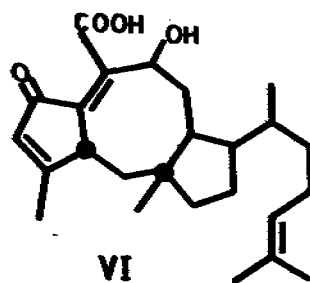
III



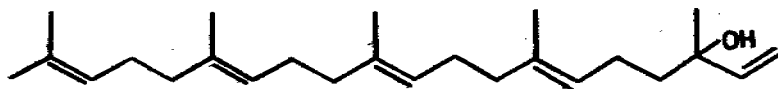
IV



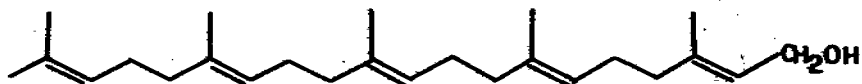
V



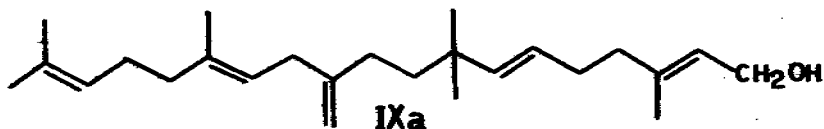
VI



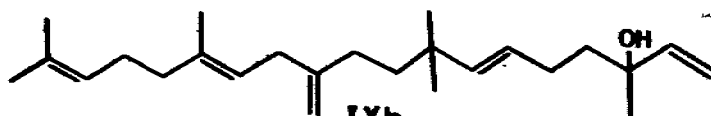
VII



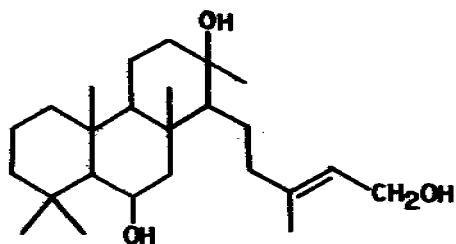
VIII



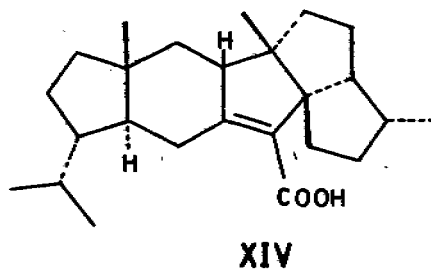
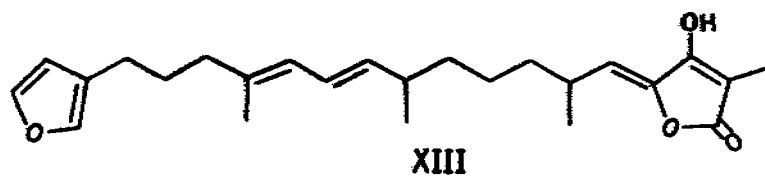
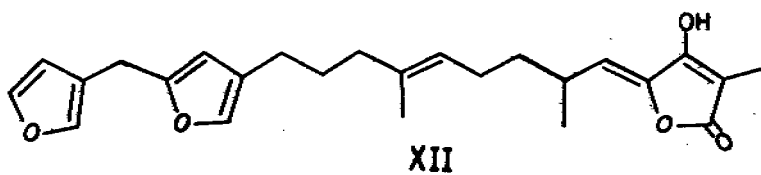
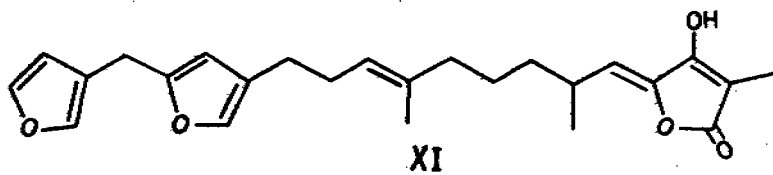
IXa



IXb



X





sostiene en parte la hipótesis de la biosíntesis de los sesterterpenos.

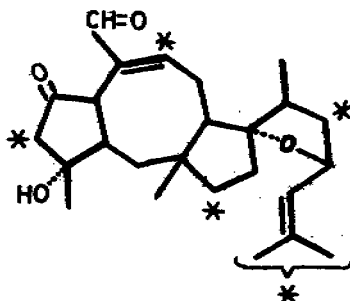
Del helecho Cheilanthes farinosa, fue aislado un alcohol ses-  
terterpénico, que fue denominado queilantatriol (X),<sup>13</sup> el cual posee  
un esqueleto de perhidrofenantreno.

En las esponjas marinas se han encontrado sesterterpenos li-  
neales, conteniendo en su estructura anillos furánicos; la ircinina-1  
(XI)<sup>14</sup> y la ircinina-2 (XII)<sup>14</sup> que fueron aisladas de la esponja Ircinia  
oros y la fasciculatina (XIII)<sup>15</sup> de Ircinia fasciculata.

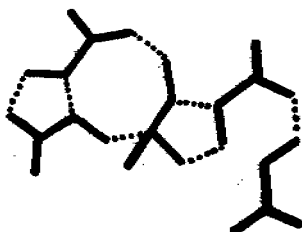
Recientemente de los líquenes del grupo Lobaria retígera inves-  
tigadores japoneses, aislaron el ácido retigeránico (XIV).<sup>16</sup>

Es importante señalar, que para establecer la estructura este-  
reoquímica y configuración absoluta de la mayor parte de los sesterter-  
penos mencionados anteriormente fue necesario emplear el método de  
análisis cristalográfico de rayos X.

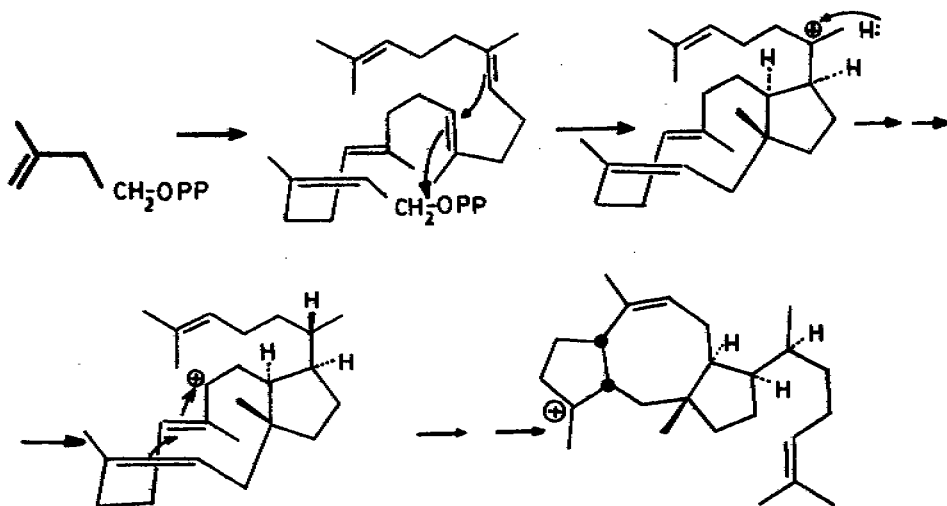
La biogénesis de los sesterterpenos fue estudiada por primera  
vez por investigadores italianos, los cuales postularon que estos ter-  
penoides de 25 átomos de carbono, no eran triterpenos degradados,  
sino que estaban constituidos por 5 moléculas de isopreno unidas una  
con otra por una unión regular cabeza-cola; para comprobar esta hipó-  
tesis realizaron estudios degradativos de ofiobolina-A, biosintetizada  
a partir de mevalolactona marcada con C<sup>14</sup> en el carbono-2, encon-  
trando que los carbonos radiactivos en la molécula de ofiobolina-A,  
fueron los marcados con asteriscos en la fórmula siguiente !<sup>7</sup>



Por lo cual se deduce que las cinco unidades de isopreno que están formando el esqueleto de la molécula de ofiobolina-A se encuentran localizadas como se muestra a continuación:



Además se han realizado estudios utilizando compuestos marcados con  $O^{18}$ ,  $C^{14}$  y  $H^3$ , para comprobar que el pirofosfato de geranilfar nesilo (o su equivalente bioquímico) dan origen a las ofiobolinas mediante una serie de ciclizaciones y desplazamientos de iones hidruro, para dar el sistema tricíclico 5-8-5 característico de estos sesterterpenos, como se muestra en el diagrama siguiente:<sup>18-23</sup>

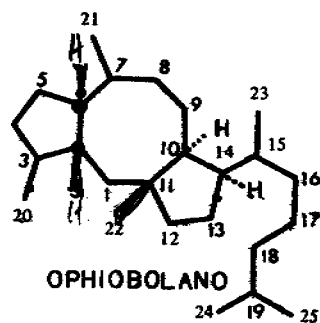
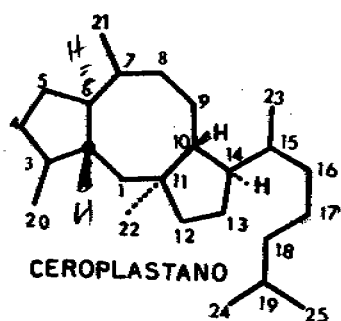


La nomenclatura de los sesterterpenos tricíclicos se ha establecido de acuerdo a la fusión de sus anillos, dividiéndose en dos grupos :

a) Cuando la fusión de anillos es "trans-trans" se propone el nombre de ceroplastano para el hidrocarburo fundamental.

b) Cuando la fusión de anillos es "cis-trans" se propuso<sup>2a</sup> el nombre de ofiobolano para el hidrocarburo fundamental.

Ambos esqueletos se representan como se muestra en las fórmulas siguientes :



En el presente trabajo que se describe a continuación, se determinó la estructura de dos nuevos sesterterpenos, denominados ácido albocérico-I y albocerol, aislados de la cera que recubre a los insectos Ceroplastes albolineatus.

## PARTE TEORICA

Acido albocérico-I.

Las hembras de los insectos Ceroplastes albolineatus, se recubren de cera para protegerse contra la desecación; esta cera fue saponificada con una solución acuosa de NaOH, obteniéndose una fracción ácida y una neutra.

De la fracción ácida se aislaron ácidos grasos<sup>1b</sup> y un compuesto al que se denominó ácido albocérico-I (XVa), el cual resultó ser un líquido incoloro y viscoso, con una  $[\alpha]_D +70$  ( $\text{CHCl}_3$ ) y que contiene en su estructura un agrupamiento ácido  $\alpha, \beta$ -no saturado, como puede deducirse de su espectro de absorción en el UV ( $\lambda$  máx. 213 nm;  $\epsilon$ , 13600), de su espectro en el IR (bandas en 2900, 1690 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) y de su espectro de RMN (señal triple centrada en 6.87 ppm, con una  $J = 7.5$  Hz y que integra para un protón). Contiene además una doble ligadura aislada que se encuentra como metileno exocíclico ya que el infrarrojo exhibe una banda en 870  $\text{cm}^{-1}$  y en RMN, presenta una señal simple y ancha en 4.83 que integra para dos protones.

Su espectro de RMN (Fig. 1) muestra, además, señales en 0.75 (3H), 1.15 (3H) y 1.82 ppm, correspondientes a un metilo terciario, metilo sobre un átomo de carbono el cual soporta una función oxigenada y un metilo vinílico, respectivamente. Una señal doble ( $J = 6.5$  Hz, 3H) centrada en 0.83 ppm atribuida a un metilo secundario.

El espectro de masas del ácido albocérico-I, no mostró el ión molecular ( $M^+$ ), pero presentó picos importantes de  $m/e$  227, 44 y 18.

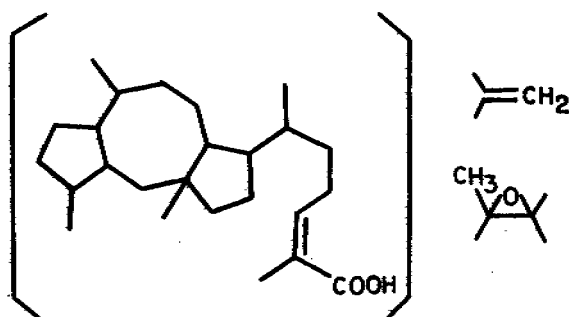
Al tratar el ácido albocérico-I, con una solución etérea de diazometano, se obtuvo el éster metílico (XVb), que resultó ser un líquido incoloro con una  $[\alpha]_D^{+58}$  ( $CHCl_3$ ), su espectro de absorción en el IR mostró una banda fuerte en  $1710\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al carbonilo del éster  $\alpha, \beta$ -no saturado.

Su espectro de RMN (Fig. 2) es muy similar al del ácido original, con la diferencia de que la señal en 11,28 ppm para el protón del ácido no aparece, pero en cambio se encuentra una nueva señal simple en 3.70 ppm, 3H, asignada al grupo metilo del éster, su espectro de masas muestra además del ión molecular ( $m/e$  400,  $C_{28}H_{40}O_3$ ) picos de  $m/e$  382 y 227 (fragmento encontrado en el ácido libre).

Conocido el peso molecular del éster metílico (XVb) se deduce que al ácido albocérico-I le corresponde un peso molecular de 386 y una fórmula de  $C_{28}H_{38}O_3$ . Como dos átomos de oxígeno pertenecen al grupo ácido, el tercero debe estar formando parte de un epóxido, ya que en el espectro de masas del éster metílico (XVb) aparece un fragmento de  $m/e$  382 correspondiente a la pérdida de una molécula de agua, proveniente de la ruptura del epóxido y posterior deshidratación.

Tomando en consideración los datos espectroscópicos anteriormente mencionados para el ácido albocérico-I y para su éster metílico y el hecho de que este sesterterpeno se aisló de la cera, de la cual

previamente se habían aislado los ácidos ceroplastérico<sup>3</sup> (Ib) y albólico<sup>5</sup> (IIb), proponemos la siguiente estructura parcial para el ácido albocérico-I.

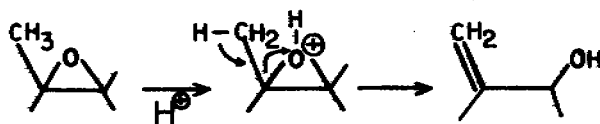


Una evidencia que apoya la estructura parcial anterior, es la presencia del fragmento  $m/e$  227 en el espectro de masas del ácido albocérico-I, correspondiente a la pérdida de una molécula de agua y de la cadena lateral de 8 átomos de carbono<sup>6</sup> que involucra al grupo carboxilo [ $M^+ - (H_2O + C_8H_{13}O_2)$ ].

Para establecer la posición del epóxido, se trató el éster metílico XVb con eterato de  $BF_3$  en éter anhidro, para convertir el epóxido en cetona y discriminar mediante la espectroscopía en el IR, si ésta se encuentra en el anillo de cinco u ocho miembros.

El producto de reacción XVI tiene un peso molecular de 400 determinado por espectrometría de masas y una fórmula elemental de  $C_{28}H_{40}O_3$ . El espectro de absorción en el IR presenta una banda en  $3425\text{ cm}^{-1}$  característica de oxhidrilo, y en el espectro de RMN (Fig. 3) se observa una señal triple en 4.4 ppm ( $J = 7.0\text{ Hz}$ , 1H) atribuida a un protón alílico y unido a un átomo de carbono que soporta un grupo

oxhidrilo, la señal para el metilo base de epóxido en 1.13 ppm no se observó, pero se encontró una señal simple en 5.08 ppm (2 H), asignada a un nuevo metileno exocíclico; indicando que el epóxido reaccionó para formar un alcohol alílico, mediante el siguiente mecanismo:



El grupo oxhidrilo secundario en XVI, se puso de manifiesto químicamente, al acetilarse con anhídrido acético y piridina, el monoacetato formado XX, mostró bandas en el IR para grupos carbonilo de acetato y de éster  $\alpha, \beta$ -no saturado en 1740 y 1715  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En su espectro de RMN se observó una señal simple en 2.0 ppm, que integró para 3H (metilo del acetato); desplazándose la señal en 4.4 ppm ( $J = 7.0$  Hz, 1H) del alcohol original a 5.33 ppm (protón base del acetato).

Como no pudo obtenerse la cetona XVIII a partir de XVb, ésta se sintetizó de la siguiente manera:

El alcohol XVI, se oxidó con el reactivo de Jones, obteniéndose la correspondiente cetona  $\alpha, \beta$ -no saturada XVII como puede deducirse de las siguientes constantes espectroscópicas: El peso molecular obtenido por espectrometría de masas fue de 398, congruente con la fórmula  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3$ . En el espectro de IR presentó una banda en 1695



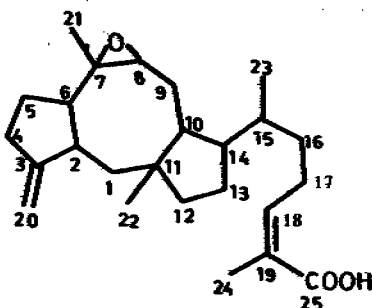
$\text{cm}^{-1}$  (cetona  $\alpha, \beta$ -no saturada). El espectro en el UV, mostró una  $\lambda_{\text{máx.}}$  222 nm ( $\epsilon$ , 12,200). En el espectro de RMN (Fig. 4) se observan dos señales en 5.0 y 5.1 ppm atribuidas al metileno conjugado con la cetona y no se observa la señal triple en 4.4 ppm ( $J = 7.0$  Hz, 1H) asignada al protón base del alcohol secundario alílico.

El compuesto XVII fue reducido químicamente con amalgama de aluminio, obteniéndose dos productos de reacción (XVIII y XIX).

Al alcohol XIX cuya fórmula empírica es  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_3$  mostró en el IR bandas en  $3,400 \text{ cm}^{-1}$  (oxhidrilo), en  $1710 \text{ cm}^{-1}$  (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado) y en  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico). Su espectro de RMN (Fig. 5) es similar al del alcohol XVI y difiere solamente en la señal para el protón base del grupo oxhidrilo secundario, la cual aparece como una señal doble de doble centrada en 4.3 ppm. Los datos anteriores nos conducen a la suposición de que este compuesto es el epímero del alcohol XVI, lo cual quedó confirmado al oxidarlo con reactivo de Jones, obteniéndose un producto de reacción cuyo Rf, espectro en el IR y de RMN fueron idénticos con los de la cetona XVII.

La cetona XVIII cuya fórmula empírica es  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_3$ , y peso molecular de 400; exhibe en el IR una banda en  $1690 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a una cetona en anillo de ocho miembros.<sup>9</sup> El espectro de RMN (Fig. 6) no presentó las dos señales en 5.0 y 5.1 ppm (2H), correspondientes al metileno exocíclico conjugado con la cetona; pero se observa una señal doble centrada en 1.2 ppm ( $J = 7.5$  Hz, 3H) asignada al metilo secundario en posición  $\alpha$  a una cetona.

La obtención del compuesto XVIII con el grupo cetona en el anillo de ocho miembros, nos permite ubicar el metileno exocíclico en el C-3 y proponer la siguiente estructura para el ácido albocérico-I.

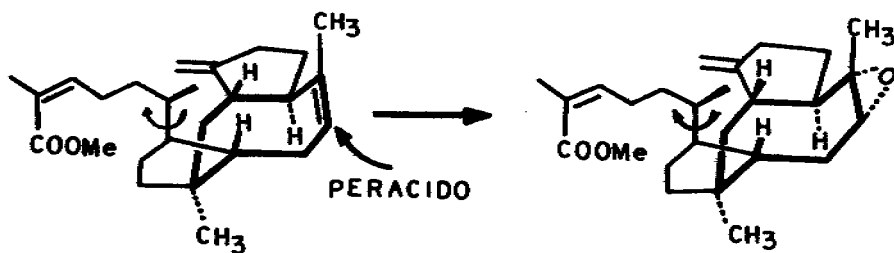


La correlación del ácido albocérico-I con el ácido ceroplastérico (Ib), de estructura y configuración previamente establecida,<sup>3</sup> se llevó a cabo reduciendo el epóxido del éster metílico XVb, con cloruro cromoso en ácido acético; el producto de reacción fue idéntico en todos aspectos con una muestra auténtica de ceroplastolato de metilo (Ic) (espectros de IR y RMN superponibles). De esta manera quedó establecida la estereoquímica en los siguientes centros asimétricos: C-2, C-6, C-10, C-11, C-14 y C-15. Faltando por determinar la estereoquímica del grupo epóxido, la cual se estableció de la siguiente manera:

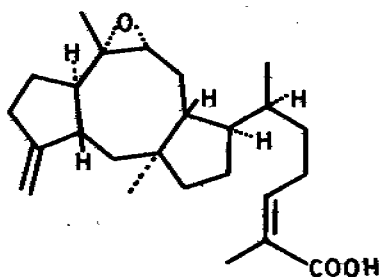
Cuando se hizo reaccionar el albocerato de metilo (XVb) con ácido p-toluen sulfónico y con trifluoruro de boro en éter etílico, se obtuvo en ambos casos el alcohol XVI con la doble ligadura 7-21, en lugar de la más estable 6-7. Como la ruptura de los epóxidos en medio ácido para formar alcoholes alílicos, va preferentemente por un meca--

nismo trans y concertado,<sup>25</sup> se puede establecer la estereoquímica del epóxido como alfa; ya que de esta manera se explicaría la formación del alcohol XVI, porque el protón en C-6 que también es alfa, no puede eliminarse para formar la doble ligadura 6-7 (el protón y el epóxido quedan en posición cis).

La comprobación de la estereoquímica del epóxido se llevó a cabo, epoxidando selectivamente la doble ligadura 7-8 del ceroplastato de metilo (Ic) con ácido m-cloro perbenzoico. Como la reacción de epoxidación es estereoespecífica, el perácido ataca a la doble ligadura por el lado menos impedido, produciendo el epóxido con estereoquímica alfa, como puede apreciarse en la siguiente figura:



El epóxido sintetizado y el éster metílico del ácido albocérico-I (XVb) aislado de la cera, resultaron idénticos en todos los aspectos, quedando establecida la estereoquímica del ácido albocérico-I como se representa a continuación:



El metileno exocíclico del ácido albocérico-I, se puso de manifiesto químicamente al epoxidarlo con ácido m-cloro perbenzoico. El diepóxido formado (XXI) fue un líquido incoloro, viscoso, que en el IR no mostró la banda en  $870\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro de RMN se observan dos señales dobles centradas en 2.6 y 2.8 ppm ( $J = 4.5\text{ Hz}$ , 2H) correspondientes al metileno del espiroepóxido<sup>26</sup> y no aparece la señal en 4.9 asignada al metileno exocíclico.

El éster metílico XVb, fue sometido a una oxidación con  $\text{KMnO}_4$  en presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dando dos productos de oxidación. El compuesto menos polar XXII exhibe en su espectro de masas un ión molecular de  $m/e$  330, y al cual se le atribuye una fórmula de  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . En el IR mostró bandas en  $2710$  y  $1725\text{ cm}^{-1}$  (características para un grupo aldehído), en el espectro de RMN no se observan las señales debidas al protón y al metilo vinílicos de la doble ligadura conjugada con el éster, ya que esta ligadura fue la que sufrió la oxidación. El producto de oxidación más polar XXIII, dio por espectrometría de masas un peso molecular de 432, congruente con la fórmula  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5$ , contiene un

grupo oxhidrilo como lo indica la banda en el IR en  $3450\text{ cm}^{-1}$ , un grupo cetona ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) y un éster saturado (banda en  $1750\text{ cm}^{-1}$ ) el espectro de RMN es muy similar al del éster metílico original XVb, con la diferencia de que las señales para el metilo y protón vinílicos del doble enlace conjugado no se observan; pero en cambio se encuentra una nueva señal simple en 1.5 ppm asignada al metilo terciario en C-19.

La hidrogenación catalítica del éster metílico XVb con óxido de platino en metanol, dio dos productos:

a) El hexahidroderivado XXIV tiene un peso molecular de 406 y una fórmula de  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (absorción de tres moles de hidrógeno). Su espectro en el IR exhibe una banda para oxhidrilo en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que confirma la hidrogenólisis del epóxido; además se encuentra una banda para éster saturado en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de RMN carece de señales para protones vinílicos, lo cual comprueba la saturación de las dobles ligaduras.

b) El dihidroisoderivado XXV, muestra en el IR una banda para carbonilo de éster saturado en  $1740\text{ cm}^{-1}$  (saturación del doble enlace conjugado). En el espectro de RMN se observa una señal en 1.66 ppm, asignada al metilo vinílico en C-3, proveniente de la isomerización del metileno exocíclico, el peso molecular de 402 obtenido por espectrometría de masas, confirmó la saturación de un solo enlace.

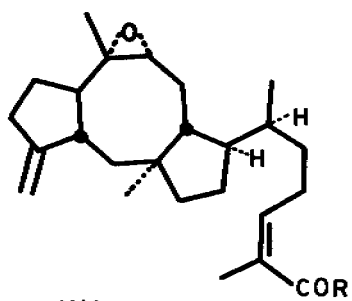
La hidrogenación catalítica del compuesto XVIII, usando Pd/C

como catalizador, dio el compuesto XXVI cuyo peso molecular de 404 es congruente con la fórmula  $C_{28}H_{44}O_3$  (absorción de dos moles de hidrógeno), su espectro de IR muestra dos bandas en 1695 y 1740  $cm^{-1}$  correspondientes a los carbonilos de la cetona y del éster. El espectro de RMN (Fig. 7) exhibe dos nuevas señales dobles ( $J = 7.0$  Hz, 3H) centradas en 1.13 y 0.92 ppm, atribuidas a los metilos secundarios en C-19 y C-3 provenientes de la hidrogenación de la doble ligadura conjugada y del metileno exocíclico, respectivamente.

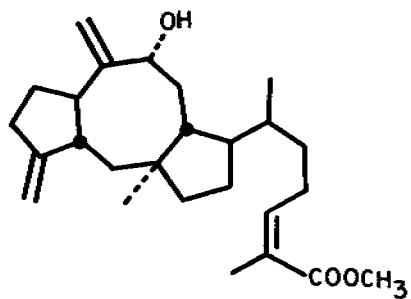
#### Albocerol (XXVIIa).

De la fracción neutra obtenida de la saponificación de la cera, se aisló un líquido viscoso e incoloro, al cual se le denominó albocerol.

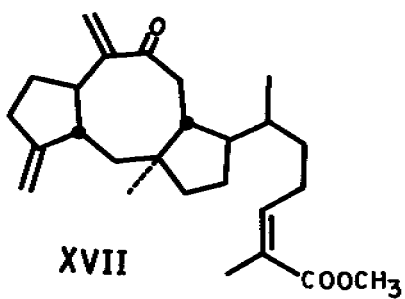
El albocerol (XXVIIa), tiene una fórmula elemental de  $C_{28}H_{40}O_2$  y un peso de 372 determinado por espectrometría de masas;  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , 207 nm ( $\epsilon$ , 5800);  $[\alpha]_D + 47$  ( $CHCl_3$ ). Su espectro en el IR muestra una banda característica para oxhidrilo en 3420  $cm^{-1}$  y bandas para dobles ligaduras en 1650 y 875  $cm^{-1}$ . En el espectro de RMN (Fig. 8) se observan las siguientes señales: Tres simples en 1.62, 1.16 y 0.76 ppm correspondientes a un metilo vinílico, un metilo terciario sobre un carbono que soporta una función oxigenada y un metilo angular, respectivamente; una doble centrada en 0.8 ppm ( $J = 6.5$  Hz, 3H) atribuida a un metilo secundario; una triplete centrada en 5.32 ppm ( $J = 7.0$  Hz, 1H) asignada a un protón vinílico y una simple y ancha en 4.82 ppm corres-



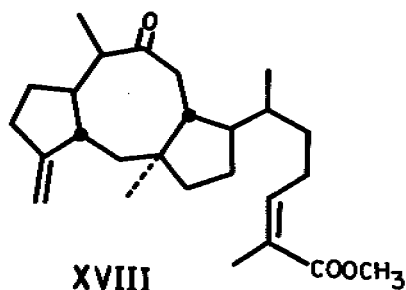
XVa R=OH  
XVb R=OCH<sub>3</sub>



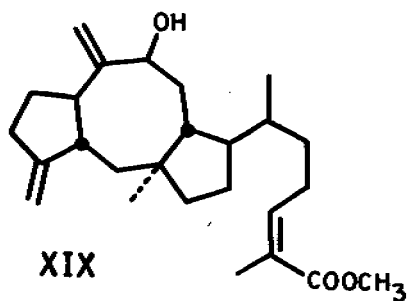
XVI



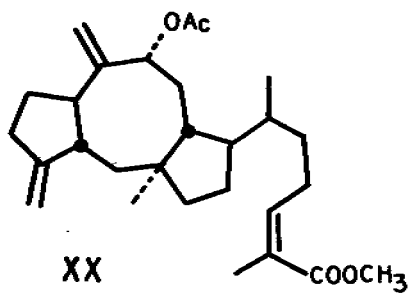
XVII



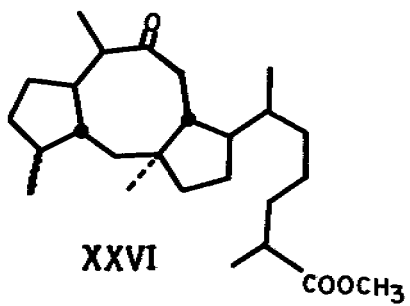
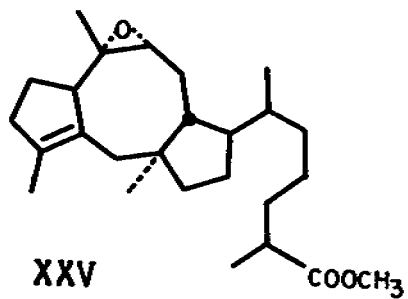
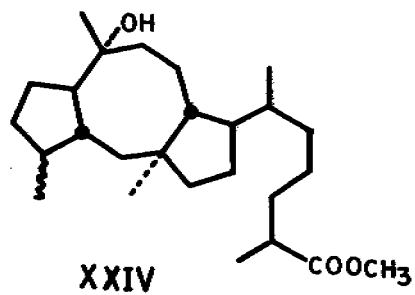
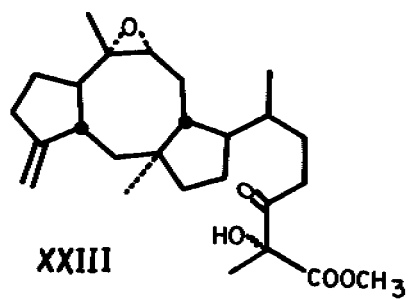
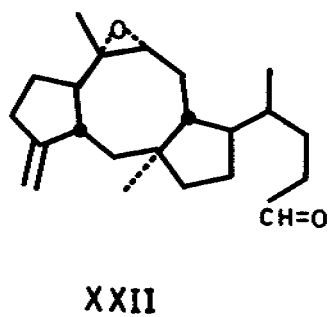
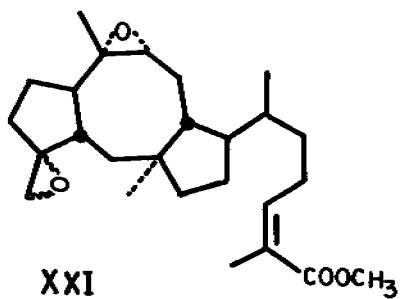
XVIII



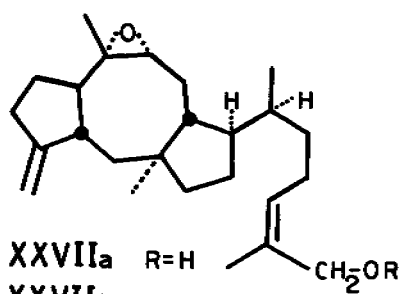
XIX



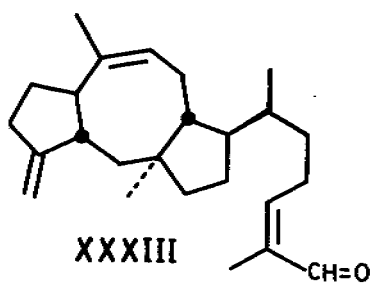
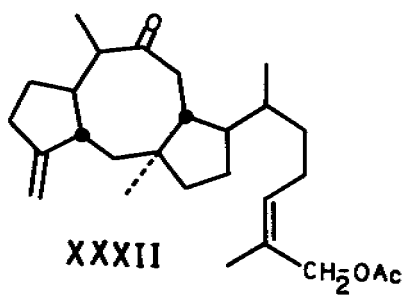
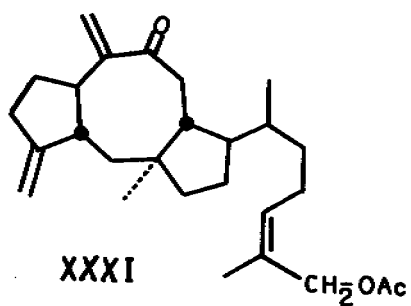
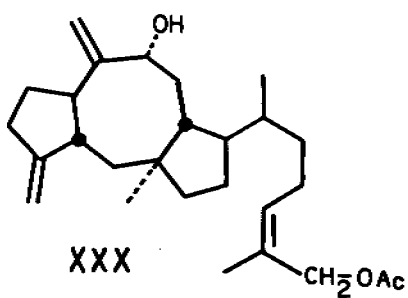
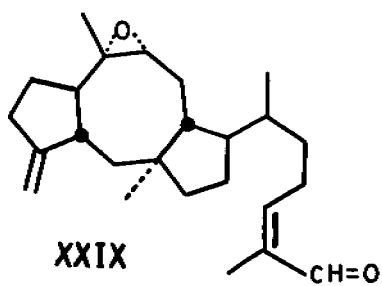
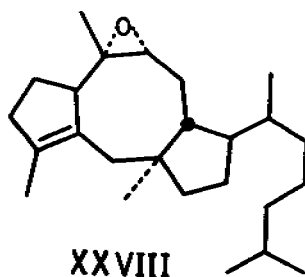
XX

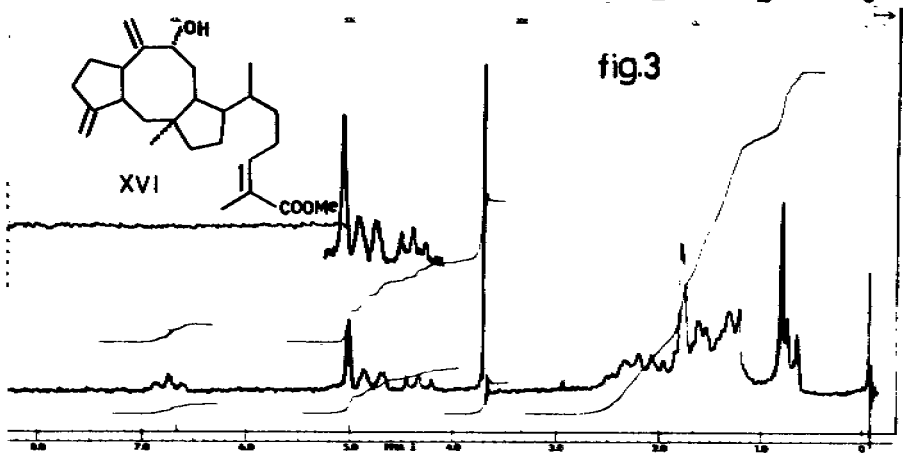
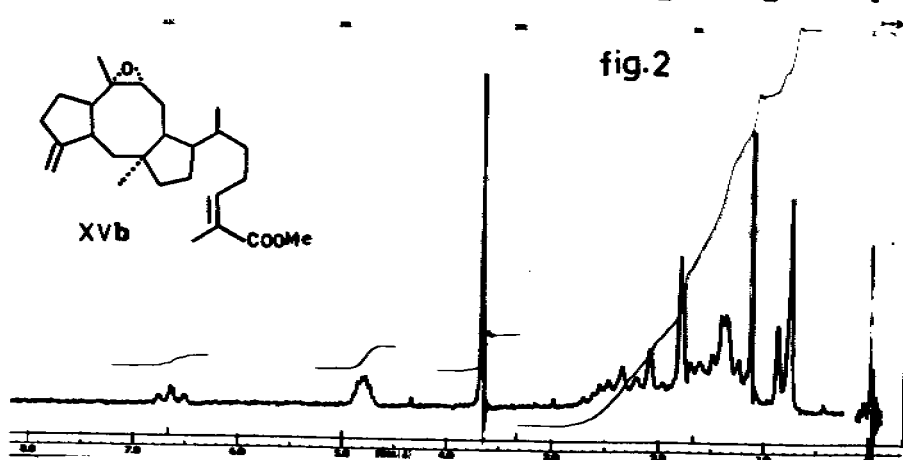
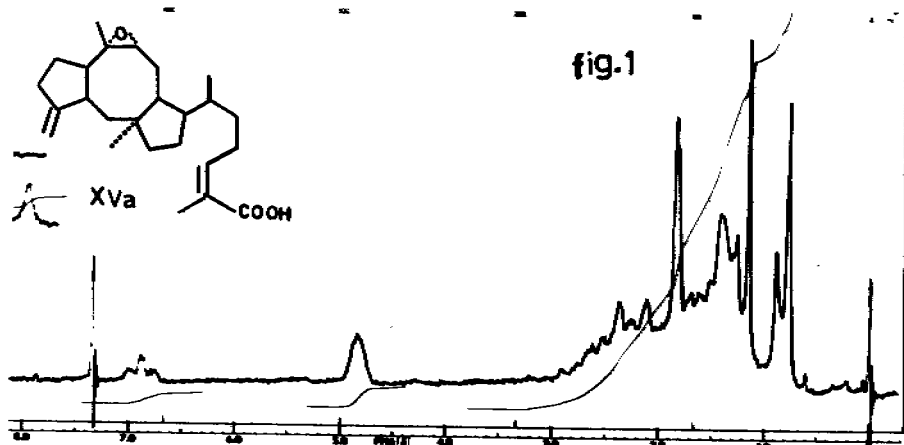


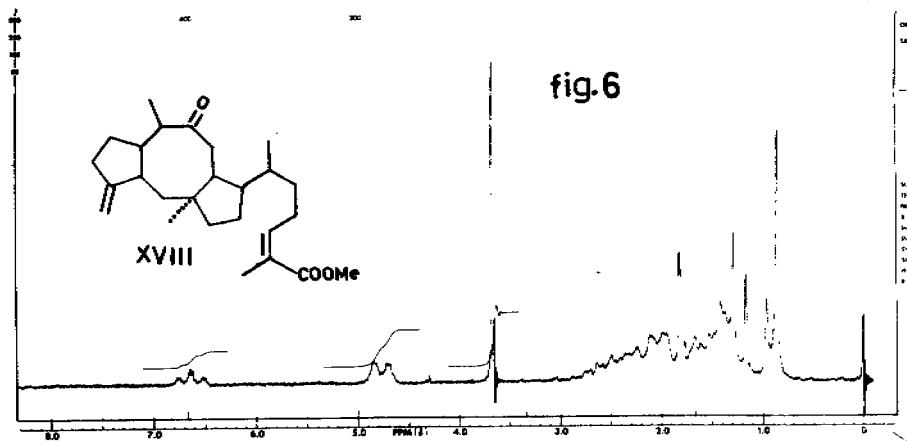
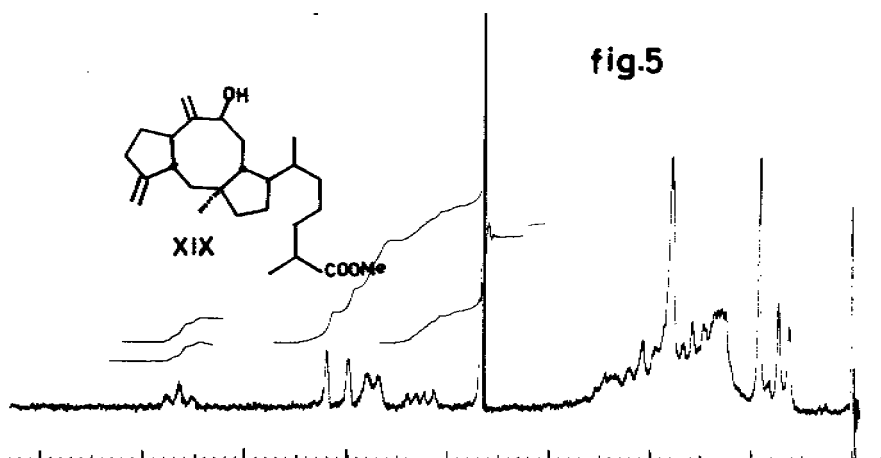
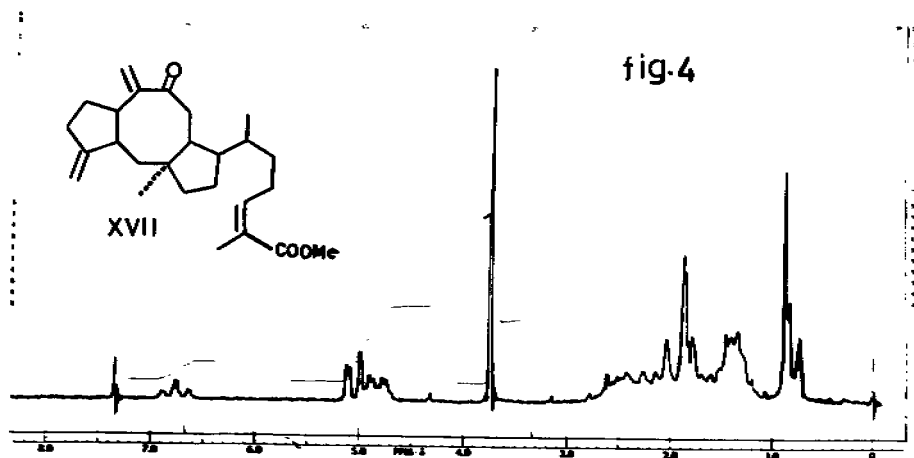


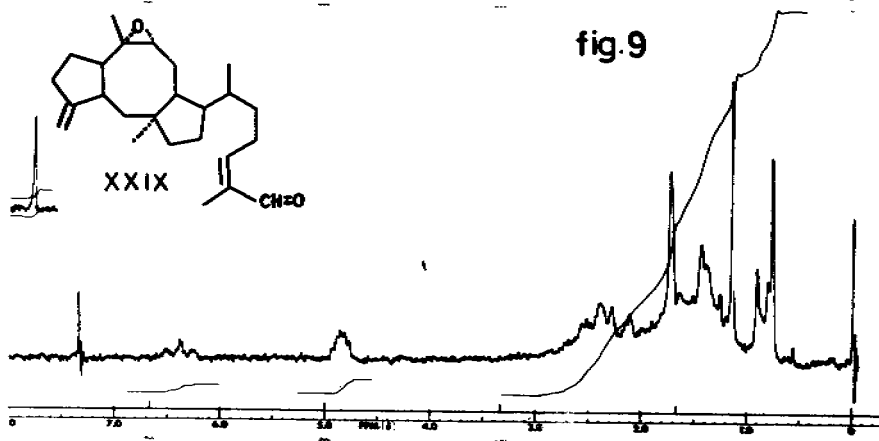
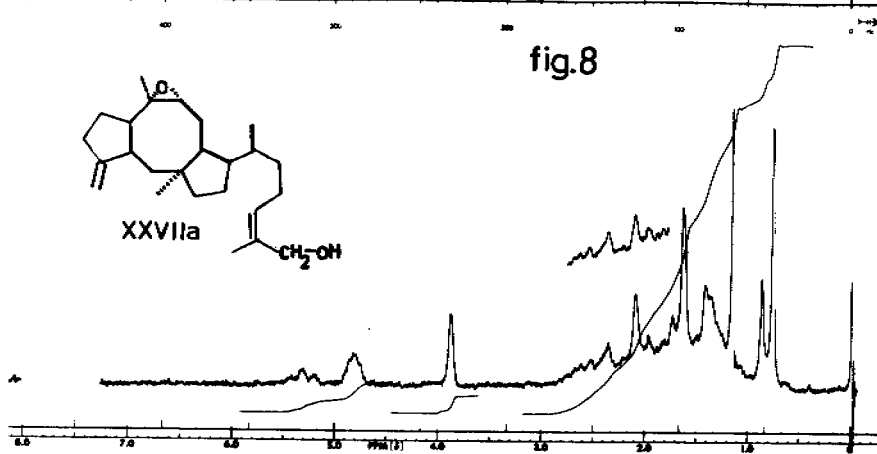
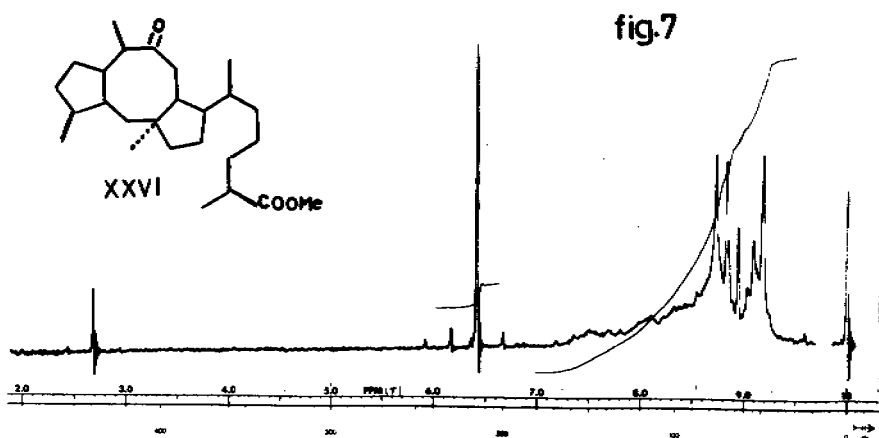


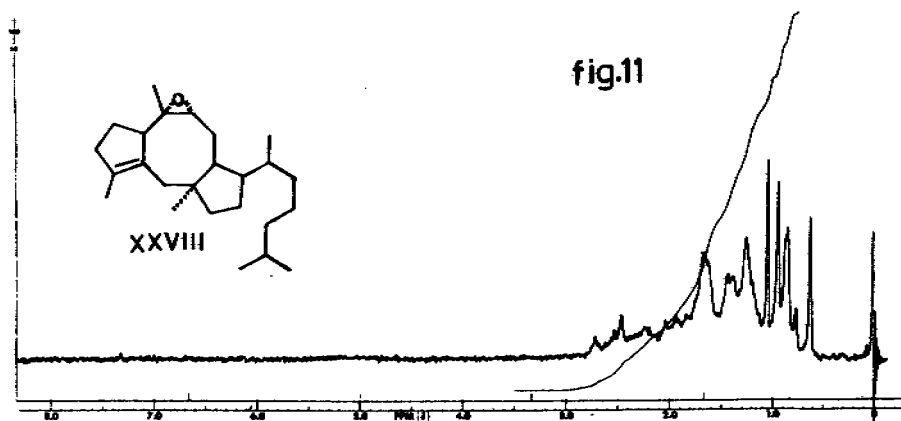
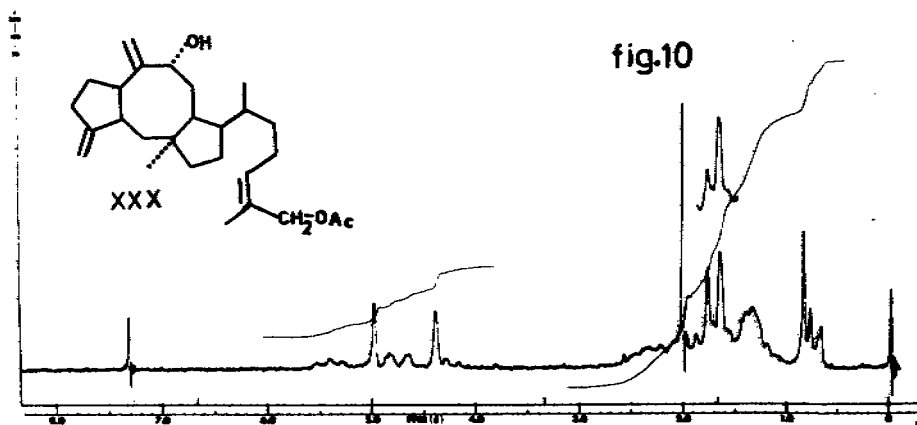
XXVIIb R=Ac







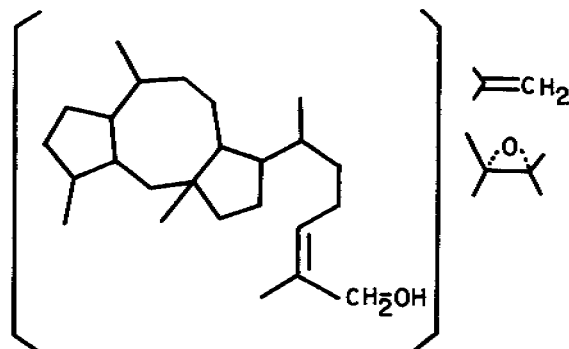




pondiente a un metileno exocíclico. La señal simple en 3.98 (2H) es atribuida al metileno de un grupo alcohólico primario alílico. La presencia del grupo oxhidrilo se confirmó al observar una señal simple en 2.10 ppm (1H), la que desaparece al agregar óxido de deuterio.

La acetilación del albocerol (XXVIIa), con anhídrido acético en piridina, proporcionó el monoacetato XXVIIb. Que en el IR presentó una banda de absorción en  $1735\text{ cm}^{-1}$  y no exhibió bandas para oxhidrilo, indicando que la molécula no posee un grupo alcohólico terciario. Por consiguiente el segundo átomo de oxígeno del albocerol, debe encontrarse en forma de epóxido. El espectro de masas del monoacetato XXVIIb, confirma la suposición anterior, al observarse un fragmento de  $m/e\ 398\ (M^+ - 16)$  el cual corresponde a la pérdida de un átomo de oxígeno del anillo de epóxido.

Tomando en cuenta los datos espectroscópicos anteriormente mencionados y el hecho de haber aislado el albocerol de la misma cera, de la que previamente se aislaron el ceroplastol-I (Ia) y II (IIa), que son sesterterpenos tricíclicos con una cadena lateral de ocho átomos de carbono. Proponemos la siguiente estructura parcial para el albocerol (XXVIIa):



El alcohol primario alílico, se comprobó químicamente, cuando se oxidó con  $\text{CrO}_3$  en piridina; el aldehído conjugado obtenido (XXIX), mostró en el IR una banda para carbonilo en  $1680\text{ cm}^{-1}$  y en el UV una  $\lambda_{\text{máx.}}$  230 nm ( $\epsilon$ , 13700). Su espectro de RMN (Fig. 9) confirmó la presencia del grupo aldehído, ya que exhibió una señal en 9.4 ppm, que integró para un protón y que no desaparece al agregar agua pesada. El espectro de masas dio un ión molecular de  $m/e$  370, congruente con la fórmula  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$ .

Al hacer reaccionar el acetato de albocerol (XXVIIb), disuelto en acetona con ácido *p*-toluen sulfónico, se obtuvo un compuesto (XXX), que presentó en el IR una banda característica para oxhidrilo en  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Su espectro de RMN (Fig. 10) mostró las siguientes señales: una simple en 4.98 ppm (2H) atribuida a un nuevo metileno exocíclico, una triple centrada en 4.28 ppm ( $J = 7\text{ Hz}$ , 1H) asignada al protón base de un alcohol alílico y no se observó la señal simple en 1.13 ppm para el metilo sobre epóxido, indicando que és-

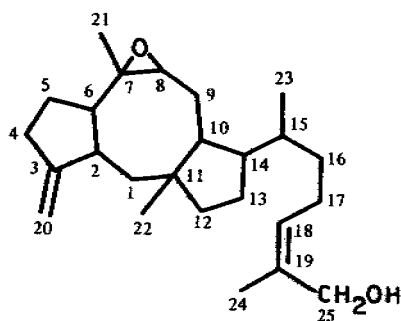
te fue abierto de una manera similar al epóxido del ácido albocérico-I.

El compuesto XXX se oxidó con reactivo de Jones, obteniéndose la cetona conjugada XXXI, la cual presentó en el IR una banda para carbonilo en  $1695\text{ cm}^{-1}$  y en el UV una  $\lambda_{\text{máx.}}$  225 nm ( $\epsilon$ , 6000). El espectro de RMN no mostró la señal triple en 4.28 ppm atribuida al protón base del oxhidrilo, en el compuesto XXX, pero exhibe dos señales dobles en 4.96 y 5.07 ppm correspondientes al metileno exocíclico conjugado con la cetona.

La cetona XXXI, se redujo químicamente con amalgama de aluminio en etanol, produciendo el compuesto XXXII, el cual muestra las siguientes constantes espectroscópicas: en el IR presenta una banda para carbonilo en  $1690\text{ cm}^{-1}$ , en RMN no se observan las señales para el metileno exocíclico conjugado, pero aparece una señal doble en 1.22 ppm ( $J = 7.5\text{ Hz}$ , 3H) asignada a un metilo secundario.

La obtención del compuesto XXXII, con el grupo cetona en el anillo de ocho miembros, nos permite fijar la posición del metileno exocíclico en el carbono-3 y el epóxido en los carbonos 7 y 8, como se muestra a continuación:





La comprobación de la estructura propuesta para el albocerol (XXVIIa) se llevó a cabo correlacionándolo con el ceroplastol-I (Ia), de estructura y estereoquímica previamente establecidas,<sup>3</sup> de la siguiente manera: El ceroplastol-I (Ia) se oxidó con  $\text{CrO}_3$  en piridina dando el aldehído conjugado XXXIII previamente reportado.<sup>1a</sup> La epoxidación selectiva de este aldehído (XXXIII), en la ligadura 7-8, proporcionó un compuesto que fue idéntico al alboceraldehído (XXIX) obtenido por oxidación del albocerol (XXVIIa). Con lo cual quedó establecida la estereoquímica en los centros asimétricos C-2, C-6, C-10, C-11, C-14 y C-15.

La estereoquímica del epóxido en el albocerol, se estableció al reducir el albocerato de metilo (XVb) de estereoquímica conocida con  $\text{AlLiH}_4$  en éter etílico, el producto de reducción resultó idéntico en todos aspectos al albocerol (XXVIIa).

La hidrogenación catalítica del albocerol (XXVIIa) en presencia de  $\text{Pd/C}$ , produjo el desoxidihidroisoalbocerol (XXVIII), cuyo pe

so molecular de 358 determinado por E. M. fue congruente con la fórmula  $C_{25}H_{42}O$ . En el espectro de IR no se observaron bandas para dobles ligaduras ni para oxhidrilo indicando que hubo una hidrogenólisis del grupo oxhidrilo alílico. En el espectro de RMN (Fig. 11) no se notaron señales para protones vinílicos, pero se observa una señal doble centrada en 0.9 ppm ( $J = 6.5$  Hz, 6H) atribuida al grupo isopropilo. La señal simple y ancha en 1.7 ppm es asignada al metilo vinílico en C-3, proveniente de la isomerización del metileno exocíclico a la doble ligadura 2-3, más estable.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

60 Kg de las hembras de los insectos Ceroplastes albolineatus, las cuales están recubiertas de cera, se lavaron con cloroformo; la solución clorofórmica se evaporó a sequedad dejando como residuo 2 Kg de cera, este residuo se mezcló con 5 l de una solución acuosa metanólica de hidróxido de sodio. La mezcla se calentó a reflujo 48 horas y a continuación se enfrió a temperatura ambiente, separándose por filtración las sales de sodio insolubles, el filtrado se extrajo con éter empleando un aparato de extracción continua. La fase etérea se lavó con agua a neutralidad, se secó y se evaporó el disolvente, dejando como residuo 350 g de compuestos neutros. La fase acuosa alcalina, se aciduló con HCl al 10%, se extrajo con éter, la fase

---

\* Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros en el IR se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 337 ó 21, en película o solución clorofórmica. Los espectros en el UV en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 202, en etanol al 95%. Los espectros de RMN, se determinaron en un espectrómetro analítico Varian A-60A y HA-100, en solución de  $\text{CCl}_4$  o  $\text{CDCl}_3$ ; los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están dados en ppm, referidos al tetrametilsilano. Los experimentos de desacoplamiento se efectuaron en el espectrómetro HA-100 con audioosciladores Hewlett-Packard modelos 200AB y 200CD. Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer modelo RMU-6D. Las cromatografías se efectuaron en alúmina Alcoa F-20 y en cromatoplasmas de silicagel 60 F<sub>254</sub> de 20 x 20 cm y 2 mm de espesor. La pureza de los productos se siguió mediante cromatoplasmas de silicagel F<sub>254</sub> de 0.25 mm de espesor, usando como revelador solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N.

etérea se lavó con agua a neutralidad, se secó, se evaporó el disolvente y se obtuvo un residuo formado por 1050 g de ácidos.

#### Metilación de los ácidos.

Los ácidos (1050 g) se dividieron en lotes de 100 g, se disolvieron en 300 ml de éter, y se le adicionó a cada uno, una solución etérea de diazometano obtenida a partir de 25 g de nitroso metil urea, dejándose reaccionar 2 horas. Las soluciones etéreas se lavaron con una solución de hidróxido de sodio al 10%, y después con agua a neutralidad. Las fracciones etéreas, una vez secadas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se reunieron y se les eliminó el disolvente por evaporación, dejando como residuo 950 g de un aceite viscoso formado por los ésteres metílicos, los cuales se disolvieron en metanol y se extrajeron con hexano; obteniéndose una fracción de ésteres metílicos solubles en hexano (SH) de 600 g y otra de ésteres solubles en metanol (SM) de 350 g.

La fracción (SH) se fraccionó en alúmina, eluyendo primero con hexano; los eluatos hexánicos, una vez evaporado el disolvente, dejaron como residuo 310 g. Después se eluyó con benceno (180 g) y por último con éter (38 g).

#### Ester metílico del ácido albocérico-I (XVb).

La fracción etérea (38 g) se cromatografió en 1500 g de alúmina y de las fracciones eluidas con benceno-cloroformo (9:1) se obtuvieron 2.8 g del éster XVb, el cual fue posteriormente purificado en cromatoplasmas de sílice, obteniéndose 2.245 g de XVb, como un líquido

incoloro;  $\lambda_{\text{máx.}}$  212 nm ( $\epsilon$ , 14000),  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1645 (dobles ligaduras), 1260 (C-O, del grupo éster), 890 (epóxido) y  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).  $M^+$  = 400, picos de  $m/e$  382 ( $M^+ - H_2O$ ), 227 [ $M^+ - H_2O + (C_9H_{16}O_2)$ ] 163 (pico base), 149, 135, 121, 107, 95, 83, 69, 55.

#### Acido albocérico-I (XVa).

A 100 mg del éster XVb, disueltos en 5 ml de metanol se le adicionaron 100 mg de NaOH, disueltos en la mínima cantidad de agua. La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente por 48 horas, al cabo de las cuales, se vertió en agua, se aciduló y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó en cromatoplasmas de sílice, obteniéndose 50 mg de ácido albocérico-I (XVa), el cual fue un líquido incoloro y viscoso,  $[\alpha]_D + 70$  ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{\text{máx.}}$  213 nm ( $\epsilon$ , 10800),  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3300-2500 (oxhidrilo del ácido), 1690 (C=O, del ácido), 1650 (dobles enlaces), 1280 (C-O, del grupo ácido) y  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico); no  $M^+$ , solamente fragmentos de  $m/e$  227 [ $M^+ - (H_2O + C_9H_{16}O_2)$ ] 95, 81, 69, 57, 55, 44 (pico base) y 18.

#### Obtención del alcohol XVI.

0.2 ml de éterato de  $BF_3$ , recientemente destilado, fue adicionado a una solución fría de XVb (140 mg) en benceno (20 ml); dejándolo reaccionar 30 minutos, se vertió la solución en agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con solución de  $NaHCO_3$ ,

y se evaporó el disolvente. El residuo viscoso se purificó en placa delgada (sílice), obteniéndose 70 mg de XVI, como un líquido incoloro  $\nu_{\text{máx}}$ . (película), 3425 (oxhidrilo), 1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1640 (dobles ligaduras), 890 (metileno exocíclico), 780 y 750  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$ . 211 nm ( $\epsilon$ , 12600).  $M^+$  m/e 400 y fragmentos de m/e 382 (pico base) ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 227 [ $M^+ - (\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)$ ].

#### Tratamiento del éster XVb con ácido p-toluen sulfónico.

700 mg de XVb se disolvieron en 100 ml de acetona, se le agregaron 10 mg de ácido p-toluen sulfónico, manteniéndose en reflujo dos horas. La solución se concentró a 30 ml, se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , con agua a neutralidad, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se le evaporó el disolvente. El residuo se cromatografió en placa delgada de sílice, dando 510 mg de XVI (líquido viscoso e incoloro).

#### Acetilación del alcohol XVI.

50 mg de XVI se disolvieron en un ml de piridina y se le adicionaron 0.5 ml de anhídrido acético, la mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente dos horas, al final de las cuales, se vertió en agua, se extrajo con acetato de etilo; se lavó la fase orgánica con una solución de HCl y después con agua a neutralidad. Se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se le evaporó el disolvente, el residuo se cromatografió en placa preparativa de sílice; obteniéndose 40 mg del acetato XX, el cual fue un líquido incoloro.  $\lambda_{\text{máx}}$ . 215 nm, ( $\epsilon$ , 10100),  $\nu_{\text{máx}}$ .

(película), 1740 (C=O, de acetato), 1715 (C=O, del éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1235 (unión C-O) y  $870\text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).

#### Oxidación de XVI con reactivo de Jones.

Se hizo una solución de 510 mg del alcohol XVI en 20 ml de acetona, se enfrió exteriormente con hielo y se le adicionó gota a gota reactivo de Jones hasta persistencia de un color anaranjado, el exceso se eliminó con unas gotas de metanol; se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo, se lavó con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y después con agua a neutralidad, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se le eliminó el disolvente y el residuo se purificó en cromatoplas preparativas de sílice, utilizando una mezcla de benceno-acetato de etilo (9:1), obteniéndose 490 mg de XVII, como un líquido incoloro, el cual presentó una  $\lambda_{\text{máx.}}$  222 nm ( $\epsilon$ , 12200),  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1695 (cetona  $\alpha, \beta$ -no saturada), 1650 (dobles ligaduras) y  $880\text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).  $M^+ = 398$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3$ ), además picos de  $m/e$  338 ( $M^+ - \text{HCOOMe}$ ), 243 ( $M^+ - \text{cadena lateral}$ ) ( $M^+ - \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$ ).

#### Reducción química de XVII con amalgama de aluminio.

Una solución de 490 mg de XVII en 50 ml de etanol, se hicieron reaccionar con amalgama de aluminio (3 g de aluminio y 2 g de cloruro mercúrico) recientemente preparada. La mezcla de reacción se dejó en reflujo seis horas, al cabo de las cuales se filtró y al filtrado se le evaporó el disolvente. El residuo se purificó en cromatoplas

de sílice, obteniéndose dos productos: El epialcohol XIX, que fue un líquido incoloro con  $\lambda_{\text{máx.}}$  215 nm ( $\epsilon$ , 8800),  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3400 (oxhidrilo), 1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1640 (dobles ligaduras), 1260 (unión C-O) y  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).

La cetona XVIII (155 mg); fue un compuesto, líquido incoloro, que en el UV presentó una  $\lambda_{\text{máx.}}$  216 nm ( $\epsilon$ , 8000),  $\nu_{\text{máx.}}$  1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1690 (C=O, de la cetona en el anillo de ocho miembros), 1650 (dobles ligaduras) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).

#### Oxidación de XIX con reactivo de Jones.

45 mg de XIX se disolvieron en 5 ml de acetona, la solución se enfrió exteriormente con hielo y se procedió de igual manera, que en la oxidación de XVI. El producto de reacción purificado fue idéntico a la cetona XVII previamente descrita.

#### Reducción del éster metílico XVb con cloruro cromoso.

Se disolvieron 200 mg del éster XVb en 3 ml de ácido acético y en atmósfera inerte ( $\text{CO}_2$ ), se trató con una solución de cloruro cromoso en ácido acético, dejándose reaccionar durante 30 minutos, después se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo; la fase orgánica se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y luego con agua hasta pH neutro, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y posteriormente se evaporó el disolvente. El residuo aceitoso se purificó en placa delgada, obteniéndose 40 mg de ceroplastolato de metilo; su espectro en el IR y de RMN se superpusieron con los de una muestra auténtica.



### Epoxidación de ceroplastolato de metilo (Ic).

A 77 mg de ceroplastolato de metilo (Ic), disueltos en 15 ml de benceno, se les adicionó 36 mg de ácido m-cloro perbenzoico (2 equivalentes), dejándose a temperatura ambiente 15 min., al cabo de los cuales, se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$ , se secó y se eliminó el disolvente. El residuo se purificó en placa delgada, obteniéndose 43 mg del compuesto XVb.

### Epoxidación de albocerato de metilo (XVb).

A 150 mg de XVb, disueltos en 50 ml de benceno, se le adicionaron 75 mg de ácido m-cloro perbenzoico, dejándose reaccionar por 30 min., al final de los cuales, se concentró la solución, se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$ , se secó y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó en cromatoplasmas de sílice, dando producto recuperado y el diepóxido XXI.  $\lambda_{\text{máx.}}$  219 nm ( $\epsilon$ , 9300);  $\nu_{\text{máx.}}$  1710 (éster  $\alpha, \beta$ -no saturado), 1650 (dobles ligaduras), y 890 (epóxido).

### Oxidación de XVb con permanganato de potasio.

Una solución de XVb (200 mg) en acetona (100 ml) conteniendo 2 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , se le adicionó con agitación, 1 g de  $\text{KMnO}_4$  disuelto en acetona, dejándose reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. La solución se filtró, se concentró hasta 1/5 de su volumen y se diluyó con acetato de etilo. La solución se lavó con agua, se se

có y se le evaporó el disolvente; el residuo se cromatógrafió en placa delgada de sílice, obteniéndose el aldehído XXII, el cual fue un líquido incoloro, que presentó las siguientes constantes:  $\lambda_{\text{máx.}}$  208 nm ( $\epsilon$ , 4400);  $\nu_{\text{máx.}}$  2710 (C-H, del aldehído), 1725 (C=O, del aldehído), 1650 (doble enlace), 890 (epóxido) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico); E. M.;  $M^+$  m/e 330 ( $C_{22}H_{30}O_2$ ), picos de m/e 312 ( $M^+ - H_2O$ ), 243 ( $M^+ - \text{cadena lateral}$ ) ( $M^+ - C_5H_9O$ ), 227 ( $M^+ - H_2O + C_5H_9O$ ).

El compuesto XXIII presentó en el UV una  $\lambda_{\text{máx.}}$  209 nm ( $\epsilon$ , 6800);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3450 (oxhidrilo), 1750 (C=O, del éster), 1725 (C=O, de la cetona), 1650 (doble enlace) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico). E. M.;  $M^+$  m/e 432 ( $C_{28}H_{40}O_8$ ) y picos importantes de m/e 414 ( $M^+ - 18$ ), 329 ( $M^+ - C_4H_7O_3$ ), 281 ( $M^+ - H_2O + C_5H_9O_4$ ), 245 ( $M^+ - C_9H_{15}O_4$ ) ( $M^+ - \text{cadena lateral}$ ), 227 ( $M^+ - H_2O + C_9H_{15}O_4$ ).

#### Hidrogenación catalítica de XVb con óxido de platino.

Una solución de 100 mg de XVb en 25 ml de metanol, se hidrogenaron en presencia de 10 mg de óxido de platino, hasta que cesó el consumo de hidrógeno. El catalizador se separó por filtración y el disolvente se evaporó por destilación. El residuo aceitoso se purificó en placa delgada, obteniéndose dos productos: El hexahidroderivado XXIV que fue un líquido incoloro;  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3400 (oxhidrilo) y  $1740 \text{ cm}^{-1}$  (C=O, del éster).  $M^+$  406 ( $C_{26}H_{46}O_3$ ), y fragmentos

de  $m/e$  338 ( $M^+ - H_2O$ ), 373 ( $M^+ - H_2O + CH_3$ ) y 231 ( $M^+ - H_2O + C_9H_{17}O_2$ ).

El dihidroisoderivado XXV, compuesto líquido incoloro  $\lambda_{m\acute{a}x.}$  210 nm ( $\epsilon$ , 2900);  $\nu_{m\acute{a}x.}$  (película), 1740 (éster) y  $885\text{ cm}^{-1}$  (epóxido).  $M^+$  402 ( $C_{28}H_{42}O_3$ ) y picos de  $m/e$  384 ( $M^+ - H_2O$ ), 227 ( $M^+ - H_2O + C_9H_{17}O_2$ ).

#### Hidrogenación catalítica de XVIII con paladio/carbono.

80 mg del compuesto XVIII, disueltos en 25 ml de metanol se hidrogenaron usando paladio/carbono al 5% como catalizador (10 mg), la hidrogenación se dio por terminada, cuando cesó la absorción de dos moles de hidrógeno, después se filtró y se evaporó el disolvente. El residuo se cromatografió en cromatoplasmas de sílice, obteniéndose 50 mg del producto hidrogenado XXVI; líquido incoloro,  $\nu_{m\acute{a}x.}$  (película), 1740 (éster) y  $1695\text{ cm}^{-1}$  (cetona).  $M^+$  404 y fragmentos de  $m/e$  389 ( $M^+ - CH_3$ ), 373 ( $M^+ - OCH_3$ ), y 247 ( $M^+ - C_9H_{17}O_2$ ).

#### Aislamiento del alcocerol (XXVIIa).

125 g de la fracción neutra obtenida de la saponificación de la cera, se cromatografió en columna de alúmina (2 Kg). La fracción benéfica (57 g) se cromatografió en alúmina (1700 g) y de las fracciones eluidas con benceno-acetato de etilo (75 : 25) se obtuvieron 32.5 g de un aceite viscoso; el cual se cromatografió nuevamente en alúmina (1 Kg) y de las fracciones eluidas con benceno-acetato de etilo (95 : 5) se obtuvieron 1.75 g de un líquido viscoso, el cual fue purificado por

cromatografía en placa delgada, obteniéndose 600 mg de albocerol (XXVIIa).  $\lambda_{\text{máx.}}$  207 nm ( $\epsilon$ , 5800);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3420 (oxhidrilo), 1650 (dobles ligaduras), 890 (epóxido) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).  $M^+$  372 ( $C_{26}H_{40}O_2$ ); además picos de m/e 354 ( $M^+ - H_2O$ ), 336 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 243 ( $M^+ - C_8H_{17}O$ ), 227 ( $M^+ - H_2O + C_8H_{15}O$ ), 91 (pico base).

Acetato de albocerol (XXVIIb).

250 mg de albocerol (XXVIIa), se disolvieron en 3 ml de piridina y se les agregó 2 ml de anhídrido acético; la solución se colocó en baño de vapor durante una hora, después de la cual se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con HCl al 5% y a continuación con solución de  $NaHCO_3$  y por último con agua hasta pH neutro. Se secó sobre  $Na_2SO_4$  y se evaporó el disolvente por destilación. El residuo se purificó en cromatoplaque de sílice; obteniéndose 200 mg del acetato XXVIIb:  $\lambda_{\text{máx.}}$  208 nm ( $\epsilon$ , 4500);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 1735 (C=O, del acetato), 1220 (C-O, del acetato), 890 (epóxido) y  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico). No dio  $M^+$ ; el pico mayor fue m/e 398 ( $M^+ - 16$ ) ( $M^+ - O$ ).

Desoxidihidroisoalbocerol (XXVIII).

60 mg de albocerol (XXVIIa) disueltos en 20 ml de acetato de etilo, se hidrogenaron usando como catalizador Pd/C al 10% (10 mg). El catalizador fue separado por filtración, la solución se evaporó dejando como residuo un líquido viscoso, el cual fue purificado en cromatografía en placa delgada, obteniéndose 10 mg de desoxidihidroisoalbocerol (XXVIII).  $\lambda_{\text{máx.}}$  207 nm ( $\epsilon$ , 5800);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 3420 (oxhidrilo), 1650 (dobles ligaduras), 890 (epóxido) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).  $M^+$  372 ( $C_{26}H_{40}O_2$ ); además picos de m/e 354 ( $M^+ - H_2O$ ), 336 ( $M^+ - 2H_2O$ ), 243 ( $M^+ - C_8H_{17}O$ ), 227 ( $M^+ - H_2O + C_8H_{15}O$ ), 91 (pico base).

toplaca de sílice. El desoxidihidroisoalboacerol XXVIII obtenido, resultó ser un líquido incoloro,  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 1460 (metilenos), 1385 (metilos) y  $890 \text{ cm}^{-1}$  (epóxido).  $M^+$  358 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}$ ) y fragmentos de  $m/e$  340 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 245 ( $M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) y 227 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{C}_8\text{H}_{17}$ ).

#### Alboceraldehído (XXIX).

A 70 mg de alboacerol (XXVIIa), disueltos en 3 ml de piridina, se le adicionó una solución de 50 mg de  $\text{CrO}_3$  en 5 ml de piridina, en frío. Se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con HCl diluido, con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y por último con agua hasta pH neutro; se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en placa delgada, obteniéndose el alboceraldehído (XXIX).  $\lambda_{\text{máx.}}$  230 nm ( $\epsilon$ , 13,700);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 2700 (C-H, del aldehído), 1680 (C=O, del aldehído) y  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (dobles enlaces).  $M^+$  370 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_2$ ), picos de  $m/e$  352 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 342 ( $M^+ - \text{CO}$ ).

#### Obtención del alcohol XXX.

Se disolvieron 200 mg del acetato XXVIIb en 50 ml de acetona y se le adicionaron 20 mg de ácido p-toluen sulfónico. La solución se calentó a reflujo durante 30 minutos, se concentró a 1/3 de su volumen y se diluyó con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y a continuación con agua hasta neutralidad, se secó, evaporó el disolvente y el residuo se cromatografió en placa

delgada.  $\lambda_{\text{máx.}}$  207 nm ( $\epsilon$ , 4100);  $\nu_{\text{máx.}}$  3400 (oxhidrilo), 1735 (carbonilo del acetato) y  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (dobles ligaduras).

Oxidación de XXX con anhídrido crómico.

Una solución de 175 mg del alcohol XXX en 15 ml de acetona, se enfrió exteriormente con hielo y se adicionó gota a gota reactivo de Jones, hasta que hubo ligero exceso de oxidante, se dejó reposar 10 minutos y se diluyó con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y luego con agua a pH neutro, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó en placa delgada, obteniéndose la cetona XXXI, la cual fue un líquido incoloro.

$\lambda_{\text{máx.}}$  225 nm ( $\epsilon$ , 9000);  $\nu_{\text{máx.}}$  1735 (C=O, del acetato), 1695 (cetona  $\alpha, \beta$ -no saturada) y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico).

Reducción de XXXI con amalgama de aluminio.

Se disolvieron 100 mg de XXXI en 100 ml de etanol y se agregó un gramo de amalgama de aluminio; la mezcla de reacción se dejó en reflujo por 12 horas, transcurrido este tiempo, se filtró y se evaporó el disolvente, obteniéndose la cetona XXXII.  $\lambda_{\text{máx.}}$  208 nm ( $\epsilon$ , 4000);  $\nu_{\text{máx.}}$  (película), 1730 (acetato), 1690 (cetona), 1640 (dobles enlaces) y  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico). RMN; 0.82 (s, 3H)  $\text{CH}_3\text{-C-}$ , 0.93 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H)  $\text{CH}_3\text{-CH-}$ , 1.22 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H)  $\text{CH}_3\text{-CH-C=O}$ , 1.67 (s, 3H)  $\text{CH}_3\text{-C=C}$ , 2.01 (s, 3H)  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ , 4.38 (s, 2H)  $\text{-CH}_2\text{-O-Ac}$ , 4.77 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H)  $\text{-C=CH}_2$ , 5.35 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H)  $\text{-CH}_2\text{-CH=C-}$ .

### Epoxidación del aldehído XXXIII.

A 100 mg de XXXIII disueltos en 20 ml de benceno, se le adicionaron 50 mg de ácido m-cloro perbenzoico; la solución se dejó en reposo 15 minutos, al cabo de los cuales se diluyó con acetato de etilo, se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y después con agua a pH neutro. Se secó y evaporó el disolvente dejando como residuo un líquido viscoso, el cual fue purificado en placa delgada, obteniéndose 60 mg del compuesto XXIX, que resultó idéntico en todos aspectos al alboceraldehído (XXIX).

### Síntesis del albocerol a partir de XVb.

100 mg de albocerato de metilo (XVb), disueltos en 100 ml de éter etílico anhidro, se le adicionó gota a gota una suspensión de 75 mg de  $\text{AlLiH}_4$  en éter. La mezcla de reacción se dejó en agitación 3 horas, al final de las cuales el exceso de  $\text{AlLiH}_4$ , fue destruido con una solución de NaOH al 40%; se filtró sobre celita y se lavó la fase etérea con agua hasta neutralidad, se secó y evaporó el disolvente. El residuo se purificó, obteniéndose 50 mg de un producto que fue idéntico en todos aspectos al albocerol (XXVIIa).

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se aislaron dos nuevos componentes sesterterpénicos, de la cera de los insectos Ceroplastes albolineatus, los cuales fueron denominados ácido albocérico-I (XVa) y albocerol (XXVIIa).
- 2.- Se determinaron las estructuras del ácido albocérico-I y del albocerol.
- 3.- La estereoquímica de todos los centros asimétricos de las moléculas de los dos nuevos sesterterpenos fue determinada.
- 4.- Se prepararon 18 nuevos derivados no descritos en la literatura.
- 5.- Se describen las constantes físicas y espectroscópicas de los compuestos aislados y de los derivados preparados.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- a) Tirso Ríos y F. Colunga. *Chem. Ind. (London)*, 1184 (1965).  
b) J. Calderón y T. Ríos. *Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl.Autón.Méx.*, 20, 91 (1968).
- 2.- S. Nozoe, M. Morisaki, K. Tsuda, Y. Iitaka, N. Takahashi, S. Tamura, K. I. y M. Shirasaka. *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 4968 (1965).
- 3.- Y. Iitaka, I. Watanabe, I. T. Harrison y S. Harrison. *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 1092 (1968).
- 4.- T. Ríos y L. Quijano. *Tetrahedron Letters*, 1317-8 (1969).
- 5.- T. Ríos y F. Gómez. *Tetrahedron Letters*, 2929 (1969).
- 6.- S. Nozoe, K. Hirai y K. Tsuda. *Tetrahedron Letters*, 2211 (1966).
- 7.- L. Canonica, A. Fiecchi, M. Gallikienle y A. Scala. *Tetrahedron Letters*, 1329 (1966).
- 8.- A. Itai, S. Nozoe, K. Tsuda y S. Okuda, Y. Iitaka y Y. Nakayama. *Tetrahedron Letters*, 4111-2 (1967).
- 9.- S. Nozoe, A. Itai, K. Tsuda y S. Okuda. *Tetrahedron Letters*, 4113-17 (1967).
- 10.- S. Nozoe, M. Morisaki, K. Fukushima y S. Okuda. *Tetrahedron Letters*, 4457-58 (1968).
- 11.- T. Ríos y S. Pérez. *Chem.Comm.* 214-5 (1969).
- 12.- R. Tschesche, F. X. Brock y I. Duphorn. *Tetrahedron Letters*, 2905 (1968).

- 13.- H. Khan, A. Zaman, G. L. Chetty, A. S. Gupta y S. Dev. Tetra-  
hedron Letters, 4443-6 (1971).
- 14.- G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale y E. Fattorusso. Tetrahe-  
dron, 28, 333-41 (1972).
- 15.- F. Cafferi, E. Fattorusso, C. Santacroce y L. Minale. Tetrahe--  
dron, 28, 1579-83 (1972).
- 16.- M. Kaneda, R. Takahashi, Y. Iitaka y S. Shibata. Tetrahedron  
Letters, 4609-11 (1972).
- 17.- L. Canonica, A. Fiecchi, M. G. Kienle, B. M. Ranzi y A. Scala.  
Tetrahedron Letters, 3035-9 (1966).
- 18.- S. Nozoe, M. Morisaki, K. Tsuda y S. Okuda. Tetrahedron Let-  
ters, 3365-8 (1967).
- 19.- L. Canonica, A. Fiecchi, M. G. Kienle, B. M. Ranzi y A. Scala.  
Tetrahedron Letters, 3371-6 (1967).
- 20.- Ibid., 4657-9 (1967).
- 21.- Ibid., 134-5 (1968).
- 22.- Ibid., 275-9 (1968).
- 23.- S. Nozoe, M. Morizaki, S. Okuda y K. Tsuda. Tetrahedron Let-  
ters, 2347-9 (1968).
- 24.- K. Tsuda, S. Nozoe, M. Morisaki, K. Hirai, A. Itai, S. Okuda,  
L. Canonica, A. Fiecchi, M. G. Kienle y A. Scala. Tetrahedron  
Letters, 3369-70 (1967).
- 25.- a) M. G. Farges. Bull.Soc.Chem.France, 1266 (1962).

b) M. P. Hartshorn, D. N. Kirk y A. F. A. Wallis. J. Chem. Soc., 5494 (1964).

16.- A. Romo de Vivar y G. González. Rev. Latinoamer. Quím. 2, 142 (1971).