

Facultad de Química

U. N. A. M.

**ESTUDIO DE LOS SESQUITERPENOS AISLADOS  
EN EL GENERO AMBROSIAE**

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

MARIA EUGENIA SENOSIAIN URIBE

México, D. F.

1967



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.

*A mis padres*

*Sr. Antonio Senostain G.*

*Sra. Eloisa U. de Senostain*

*Con agradecimiento y cariño*

*A mis hermanas*

*A mi esposo*

## INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de análisis y técnicas de separación, las que han ayudado mucho al químico orgánico para estudiar y conocer substancias antes desconocidas, un ejemplo clásico lo tenemos en las substancias sesquiterpénicas las cuales habían sido difíciles de aislar a pesar de ser constituyentes naturales y bastante comunes en muchas plantas, sólo durante los últimos años varios institutos de investigación entre ellos el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Departamento de Química de la Universidad de Florida, han puesto un especial interés en este tipo de sesquiterpenos y como resultado de esto se ha llegado al conocimiento y estructura de los mismos.

Un tema de bastante interés y el cual ha despertado la curiosidad de muchos investigadores, es el estudio de los constituyentes sesquiterpénicos de numerosas plantas pertenecientes a la familia de las Compuestas<sup>1</sup> una de las más ricas de los espermatófitos, con más de 15000 especies, en general son plantas herbáceas fáciles de reconocer por sus singulares pseudantos; las Compuestas representadas por plantas de porte muy variado, se encuentran distribuidas por todo el mundo; así encontramos el género Senecio en Europa y América, el género Esneletia de los Andes, en Nueva Zelanda se crían Compuestas del género Raoullia que forman grandes almohadillas. Son importantes económicamente, sobre todo algunas hortalizas, la lechuga (*Lactuca Sativa*), la escarola (*Cichorium Endivia*) y la alcachofa (*Cynara Scolymus*). Las raíces de la Achicoria se emplean como adulterante del café; el latex de algunas liuli-

floras y los tejidos del mugule (*Porterium Argentatum*) - contienen caucho.

Con fechas recientes se han aislado los constituyentes del género *Ambrosina* de la familia de las Compuestas, los cuales han dado origen a sustancias cristalinas-lactónicas derivadas del esqueleto del "guayano"; las que, resultaron ser distintas a la serie de Santanolidos, este nuevo tipo de sesquiterpenos lactónicos reciben el nombre de "Guayanólidos", en éstos el anillo lactónico puede estar cerrado hacia el átomo de carbono seis ó hacia ocho, - las lactonas aisladas de *Ambrosina* son sesquiterpenos anormales "Pseudoguayanólidos"<sup>2</sup>.

Como parte del estudio del aislamiento de pseudo guayanólidos, en el género *Ambrosina* se han reportado trabajos muy interesantes, como los de Abu-Shady y Soine<sup>3-4</sup> - que aislaron de la *Ambrosia Maritima* L. de la familia de las Compuestas, dos sustancias a las cuales llamaron Ambrosina y Damsina; Bernardi y Büchi en el año de 1957 interpretaron los datos espectroscópicos, los trabajos posteriores de Sorn y Suchy<sup>5-6</sup> y por último con los análisis de Rayos X de la bromoambrosina hechos por Emerson, Herz y Caughlan<sup>7</sup> quedó absolutamente establecida la fórmula y con figuración de la Ambrosina. La Damsina fue aislada por Abu-Shady y Soine<sup>1-2</sup> de la *Ambrosia Maritima* L. y su fórmula fué reportada por Bernardi y Büchi.

Los primeros trabajos de lactonas sesquiterpénicas en la *Ambrosia Psilostachya* con los de Herz y Hügenuer<sup>8</sup> y Geissen y Turley<sup>9</sup>, en los dos trabajos se aisló la Coronopilina y se estableció su estructura. Como resultado de estas investigaciones se encontró que la Coronopilina - es la lactona sesquiterpénica más abundante en plantas recolectadas en Kansas, E.U.A. En el curso de los estudios de la *Ambrosia Psilostachya* recolectada en la Isla de Galveston, Texas; los autores H. Miller y H.B. Kagan<sup>10</sup> obtuvie-

con tres sesquiterpénos lactónicos: Psilostacuina<sup>10-11</sup>, Psilostacuina "B"<sup>12</sup> y Psilostacuina "C"<sup>13</sup>. Otra nueva lactona reportada por T.J. Mabrey y colaboradores<sup>14</sup> fué aislada — del género Ambrosia psilostacuina, recolectada en Austin, Texas, es el Ambrosiol.

Como resultado de los estudios de los extractos-cloroformicos de plantas de la familia de las Compuestas, se aislaron dos nuevas lactonas de la Ambrosia peruviana — la que se conoce con el nombre común de Altamisa y crece en el Valle de México, estas dos nuevas lactonas recibieron el nombre de Peruvina<sup>15-16-17</sup> y Peruvina<sup>18</sup>, siguiendo los estudios de las lactonas sesquiterpénicas de las plantas que crecen en el Valle de México, se aisló la Cumanina<sup>19</sup>, lactona azulogénica que pertenece al grupo de los pseudoquayanolidos y la cual se encuentra en la Ambrosia cumanensis.

Las tres últimas sustancias tienen como característica tener el anillo lactónico cerrado hacia el átomo de carbono número ocho, mientras que todas las lactonas — anteriormente aisladas del género Ambrosia siempre habían tenido el anillo lactónico cerrado hacia el átomo de carbono número seis.

## AMBROSINA.

Sesquiterpene lactónico aislado por primera vez por Abu-Shady y Coine<sup>3</sup> de la planta marítima L., los datos experimentales obtenidos por ellos permitieron a Sormy y Suchy<sup>5</sup> tener algunas bases para la estructura y clasificar a la Ambrosina en el grupo de los guayanólidos, con fórmula general  $C_{15}H_{18}O_3$  con anillo lactónico y dos dobles ligaduras conjugadas y asignaron para la Ambrosina la fórmula ( I ), posteriormente Herz y colaboradores<sup>2</sup> mediante sus investigaciones químicas y datos de resonancia magnética nuclear, demostraron que la Ambrosina difiere de los guayanólidos normales por el cambio del grupo metilo en la posición cuatro a cinco. La Ambrosina también se ha encontrado en el *Parthenium Icazum*<sup>8</sup>; *A. Hispidum* Pursh<sup>25</sup> y en la *Parthenium Hysterophorus* L<sup>25</sup>.

Por deshidrogenación de la Ambrosina se obtienen azulenos que Bernardi y Lüchi<sup>24</sup> identificaron como Chamaazuleno ( II ) y Artemazuleno ( III )<sup>5</sup>, esto contribuyó para probar que la Ambrosina tiene un esqueleto guayanólido, con un anillo  $\gamma$  lactónico unido al C-6, un metileno exocíclico y un grupo cetónico conjugado con una doble ligadura. Sin embargo Herz<sup>27</sup> observo que en los espectros de resonancia magnética nuclear se ven señales para cuatro protones vinílicos y para un grupo metilo terciario, éstos resultados no están de acuerdo con la fórmula ( I ) antes asignada.

El espectro en el infrarrojo de la Ambrosina muestra bandas a  $1770\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$  lactona);  $1718, 1594\text{ cm}^{-1}$  (ciclopentenona conjugada);  $1650$  y  $910\text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico). En la hidrogenación de la Ambrosina se consume -

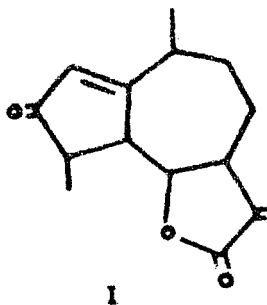
1.4 equivalentes de iódido de mercurio y produce Dihidroisambrosina (IV), ( $\lambda_{max}$  a  $267 \text{ cm}^{-1}$  debido a una de las dobles sustituidas en el anillo lactónico) y Tetrahidroisambrosina (V). La doble sustitución en el anillo lactónico en el derivado Dihidroisambrosina (IV) se debe a las hidrogenaciones de manera similar a la Dihidroisohelenalina. La Tetrahidroisambrosina (V) y la Dihidroisambrosina (IV) son idénticas a los derivados Tetrahidro y Dihidro obtenidos al hidrogenar sustituyendo la Dienona (VI) de la Parthenina<sup>23</sup> por lo que se le asigna a la Ambrosina la fórmula (VII).

La formación de formilacético en la ozonización de la Ambrosina, corrobora la presencia de una doble ligadura exocíclica. La fuerte absorción en el ultravioleta --

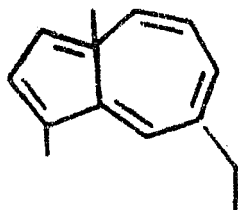
$\lambda_{max}$  217 m  $\mu$  ( $\epsilon = 13,405$ ) no se debe únicamente a un grupo ciclo-pentenona, sino a la suma de dos cromóforos, la ciclo-pentenona conjugada y la lactona conjugada con el metileno exocíclico.

Los resultados de los análisis de Rayos X de la Bromoambrosina llevados a cabo por Emerson, Herz y Laughlan<sup>7</sup> establecieron con toda seguridad la esteoquímica y fórmula de la Ambrosina (VII).

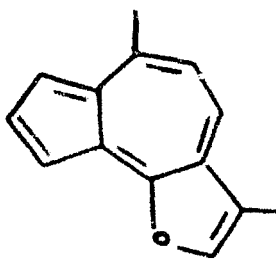




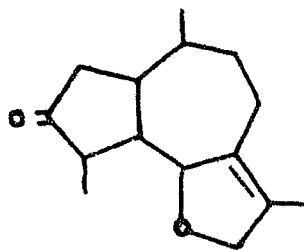
I



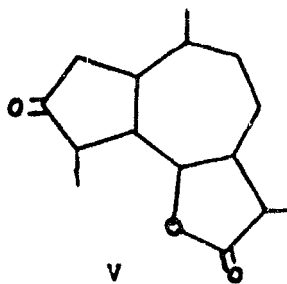
II



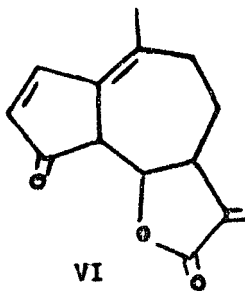
III



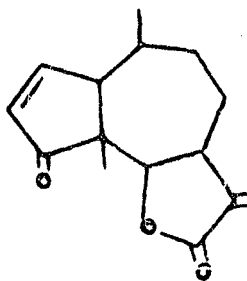
IV



V



VI



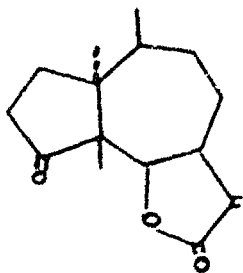
VII  
AND OTHERS.

## DAMSIINA.

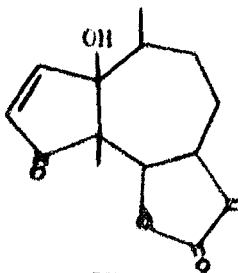
Los investigadores Akai-hady y Taito Coine <sup>3-4</sup> analizaron dos sesquiterpenos lactónicos de la A. marítima L. del género de las Compositas, las que han sido usadas en el Medio Oriente como medicinas y a las que llamaron Ambrosina (VII) y Damsina (VIII)<sup>5</sup>.

La mezcla de los dos sesquiterpenos en los extractos etéreos de la A. marítima L. se separaron por cromatografía y se obtuvo una sustancia cristalina  $C_{15}H_{20}O_3$  que de acuerdo con los espectros de infrarrojo se identificó con la Damsina ó la 2,3 Dihidroambrosina (VIII)<sup>5-6-24</sup> a pesar de que en trabajos anteriores<sup>6</sup> se había reportado la Damsina con punto de fusión de tanto (102°).

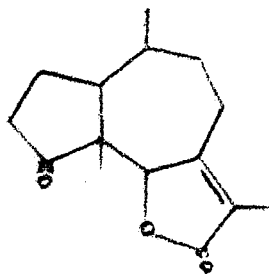
Con los datos obtenidos de los espectros se pudo deducir la presencia de una  $\gamma$  lactona y un grupo carbonilo en el anillo de cinco miembros. Con los trabajos de Herz y colaboradores<sup>23</sup> sobre la estructura de la Partenina (IX), - la cual al ser hidrogenada se obtiene un derivado cristalino, el que resultó ser idéntico a los derivados Dihidro- y Tetrahidro de la Ambrosina, esto constituyó una prueba de que la Ambrosina y la Damsina contienen el esqueleto de la Partenina y de los llamados "gunganolidos anormales". - La existencia del metileno exocíclico fue probada por los trabajos sobre ozonólisis de Hayes<sup>21</sup> y el valor encontrado 0.30 equivalente de dobles ligaduras, corresponden a los resultados obtenidos al determinar dobles ligaduras exocíclicas en  $\gamma$  lactonas. Al analizar<sup>22</sup> la Damsina por hidrogenación catalítica se obtuvo en Dihidroambrosina (X) lo que permite asignar la fórmula (VIII) a la Damsina.



VIII  
DASINA.



IX  
DASTENINA.



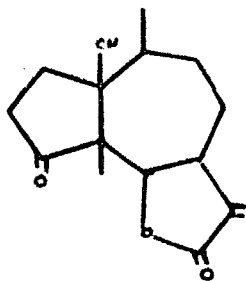
X

## CORONOPILINA.

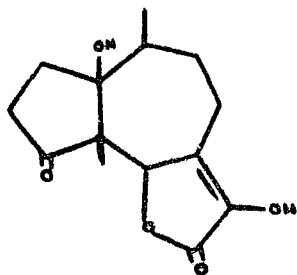
La Coronopilina se extrae de la *A. milostaquia* variedad Coronopifolia, planta ampliamente distribuida en la región de los Grandes Planos, con rendimiento de 1.25%.

La Coronopilina<sup>8</sup> (XI)  $C_{15}H_{20}O_2$ ,  $\lambda_{max}$  213 m $\mu$  -- ( $\epsilon=9600$ ); banda de infrarrojo ( $CHCl_3$ ) 3600-3400  $cm^{-1}$  (grupo oxhidrilo terciario, no acetilable); 1655  $cm^{-1}$  (doble ligadura conjugada con el grupo carbonilo); 1750, 1408  $cm^{-1}$  ( $\gamma$  lactona en combinación de  $-CH_2-C=O$  y un metileno conjugado con la lactona); 1750  $cm^{-1}$  (cuarto tono de oxigeno en el carbonilo ciclohexanona). Los datos de resonancia magnética nuclear de la Coronopilina (XI) que arrojan una señal doble a 5.01 ( $J=7cps$ ) (hidrógeno del C-6); dos señales dobles ( $J=3cps$ ) a 5.59 y 6.21 ( $CH_2$ ); una señal simple a 1.13 (metilo del C-5); una señal dobla a 1.22 ( $J=7cps$ ) (metilo del C-10).

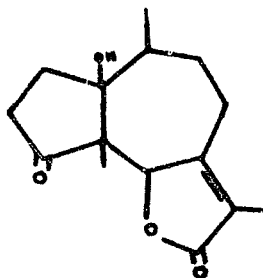
Los datos anteriores concuerdan con la Partenina (IX) y la Ambrosina (VII) para deducir su fórmula, además de que la Coronopilina al ser ozonolizada da por resultado formaldehído y dihidroisocartenona (XII) ésta última fué antes obtenida por ozonólisis de la Partenina<sup>20</sup> seguida por una hidrogenación. Por hidrogenación catalítica de la Coronopilina (XI) se obtiene Dihidroisocartenina (XIII) al eliminarse la doble ligadura, con lo que se deduce que la Coronopilina (XI) es la 1,6 dihidroisocartenina.



XI  
CO:CHOPILINA.



XII



XIII

## PSILOTAQUINA.

Se aislaron tres nuevas psilotoxinas lactónicas de los extractos de *Ambrosia psilostachya* recolectada en Galveston, Texas., por los químicos H. S. Miller, K.S. Kagan, W. Renold y Tom Helry<sup>10</sup> y se encontró cerca de 0.3% de la sustancia  $C_{19}H_{20}O_5$  a la que llamarán Psilotaquina (XIV) y pequeñas cantidades de psilostachyina "A" y Psilotaquina "C". Los únicos trabajos anteriores sobre la planta *Ambrosia psilostachya* son los de Herz y Hogenauer<sup>8</sup> y los de Geisman y Farley<sup>9</sup> en los dos trabajos aislaron la Corononilina y establecieron su fórmula.

La psilotaquina (XIV) aislada por Miller, Kagan y Renold<sup>10</sup> tiene las siguientes características en el espectro de infrarrojo: una banda de absorción a  $1764\text{ cm}^{-1}$  (dos grupos carbonilos, se comparó con espectros de infrarrojo de compuestos con estructura conocida); banda débil a  $1660\text{ cm}^{-1}$  y una banda de absorción de ultravioleta a ---

$\lambda_{\text{max}} 212\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 1.600$ ) (lactona  $\alpha\beta$  no saturada); señal en el infrarrojo a  $3570\text{ cm}^{-1}$  (grupo oxhidrilo terciario, no forma acetato y desaparece la señal en el espectro de resonancia magnética nuclear al añadir  $D_2O$ ). Los espectros de resonancia magnética nuclear en  $CDCl_3$  muestran una señal simple a 1.22 (grupo metilo terciario); una señal doble a 1.04 ( $J = 7\text{ cps}$ ) (grupo metilo secundario); señal doble que integra para un protón a 4.16 ( $J = 10\text{ cps}$ ) (protón lactónico); par de señales dobles de intensidad de un protón cada una de ellas a 5.53 y 6.19 ( $J = 3\text{ cps}$ ) (características para una lactona con un metileno conjugado en el C-11 del tipo encontrado en la Corononilina); señal múltiple a 3.43 (protón del C-7).

La prueba final para dejar completamente aclarada la estructura definitiva de la Psilostaquina (XIV) -- fue la síntesis de ella a partir de la Coronosilina al -- ser oxidada con ácido peracético, el producto sintetizado es idéntico a la Psilostaquina natural y cuya fórmula es -- (XIV).

### PSILOSTAQUINA "B"

La psilostaquina "B"  $C_{15}H_{18}O_4$  sesquiterpéno -- dilactónico aislado de la *Atrophia psilostaquina* recogida -- cerca de Galveston, Texas. Los trabajos realizados por T. -- J. Mabry, H.B. Kavan y H.C. Miller<sup>12</sup> sobre la Psilosta-- -- quina "B" (XV) proporcionan los datos siguientes:  $\lambda_{max}$  -- 310 m  $\mu$  ( $\epsilon = 10.500$ ); bandas de infrarrojo a 1760  $cm^{-1}$  ( $\alpha$  -- lactona  $\alpha\beta$  no saturada); 1660  $cm^{-1}$  (doble ligadura), no -- aparece señal típica en el espectro de ultravioleta cerca -- de 290 m  $\mu$  para el grupo cetónico.

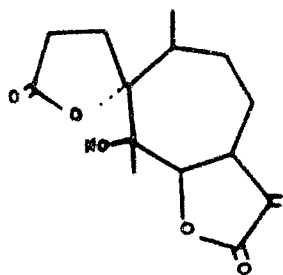
Los espectro de resonancia magnética nuclear -- para la Psilostaquina "B" en  $CDCl_3$  muestran una señal sim -- ple a 1.59 (metilo terciario); señal simple a 1.76 (metilo); -- señal doble a 4.80 ( $J = 9cps$ ) (protón lactónico del -- C-6); por las señales dobles a 5.52 y 6.20 ( $J = 3cps$ ) (grupo -- metileno exocíclico del C-11); no hay señal para protones -- oxhidrilo en el espectro de resonancia magnética nuclear.

Todos los datos espectroscópicos son análogos -- a los de la Psilostaquina "C" y Psilostaquina. La prueba -- final para obtener la estructura de la Psilostaquina "B" -- (XV) es el obtener Isopsilostaquina "C" (XVII) cuando se -- hacen éster Psilostaquina "C" y Psilostaquina "B" al hidrogeno-- -- narse la doble ligadura exocíclica de la Psilostaquina "C" -- con el grupo cetónico para dar el producto -- (XVII) cuya estructura idéntica fue obtenida al hacer hidro-- -- genar Psilostaquina "B".

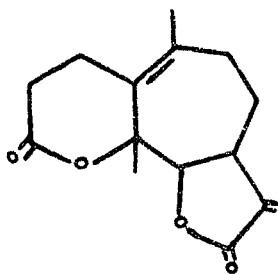
PSILOTAQUINA "E"

Se sintetizó el lactónico natural de la psilostaquina por E. M. C. Miller, Herr y S. Gray<sup>15</sup>. La Psilostaquina (XV)  $C_{19}H_{20}O_2$ :  $\lambda = 271 m\mu$ ;  $\mu$  ( $\epsilon = 10.150$ ) (absorción máxima en el espectro ultravioleta). Se absorbe en el infrarrojo (KBr):  $3300\text{ cm}^{-1}$  (lactónico);  $1700$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$  -- ( $\gamma$  lactónico  $\alpha\beta$  no saturado); (KBr):  $1710\text{ cm}^{-1}$  (lactónico);  $1760-1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$  lactónico  $\alpha\beta$  no saturado). La Psilostaquina "E" en  $CDCl_3$ , muestra una señal de  $1.00$  ( $J = 6\text{ cps}$ ) (proton lactónico); de  $5.50$  y  $6.23$  (dos portones múltiples que pertenecen al grupo metileno del C-11); señal simple a  $1.07$  (grupo metilo terciario); señal de  $1.02$  ( $J = 7\text{ cps}$ ) (grupo metilo secundario). La Psilostaquina "E" (XVI) no tiene ningún grupo cetónico u oxidrilo y se debe a esto por la ausencia de la señal de absorción en el espectro de ultravioleta. La prueba final para obtener la estructura y la estereoisomería de la Psilostaquina "E" fue por comparación con el compuesto Damina (VIII) y la Psilostaquina "C" el producto sintético es idéntico en todas las características de la Psilostaquina "E" (XVI) natural.

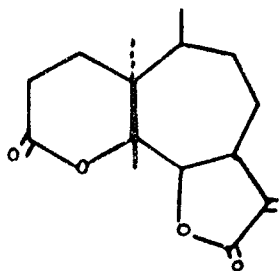




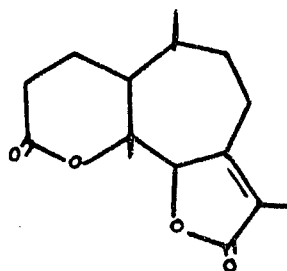
XIV  
PSILOCYBINA.



XV  
PSILOSTAQUINA 'B'



XVI  
PSILOCYBINA 'C'



XVII

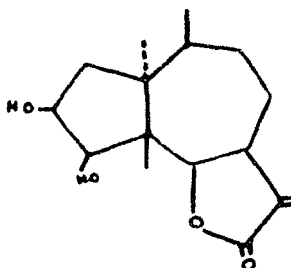
## A M B R O S I O L.

De la siguiente fracción de los extractos de la Ambrosia psilostémia obtenida en el Departamento Oeste de los Estados Unidos de México, la única especie reportada era la Coronosilina (XI) por los investigadores Herz y Koenig<sup>8</sup> y Gelsman y Bailey<sup>9</sup> de los extractos clorofórmicos de material seco de Ambrosia que recolectaron en México. De esta, se obtuvo 0.2% de coronosilina (XI), 0.18% de partenina (IX) y 1.0% del siguiente acetónico llamado Ambrosiol<sup>10</sup> (XVIII). Fueron necesarias varias cromatografías sobre gel de sílica para separar la partenina y el Ambrosiol (XVIII) obtenido por cromatografía fue purificado por sublimación: 140° - 150°C - (0.05 mm). La partenina (IX) en la A. Psilostémia proporciona nuevas pruebas suficientes para apoyar la tesis que los géneros Parthenium y Ambrosia están muy relacionados entre sí, ya que la Partenina es el constituyente principal de Parthenium Hysterophorum.

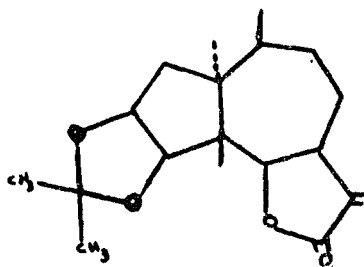
El Ambrosiol (XVIII)  $C_{15}H_{22}O_4$ ;  $\lambda_{max}$  513 m $\mu$  ( $\epsilon = 8250$ ); bandas de infrarrojo ( $CHCl_3$ ) 1600  $cm^{-1}$  (doble ligadura, prueba positiva para el ácido periódico); 1750  $cm^{-1}$  ( $\gamma$  lactona  $\alpha\beta$  no saturada); 3400  $cm^{-1}$  dos grupos hidroxilos cis en las posiciones vecinales, se demuestra por la facilidad de formación de un acetónico (XII).

Los espectros de resonancia magnética nuclear del Ambrosiol (XVIII) muestran una señal simple a 0.78 (grupo metilo angular en el carbono 5) (protón lactónico); par de señales dobles de intensidad de un protón cada una de ellas a 5.46 y 6.15 ( $J=3.5$ ) (dos protones del grupo metileno en el carbono 11 del tipo encontrado en la Coronosilina).

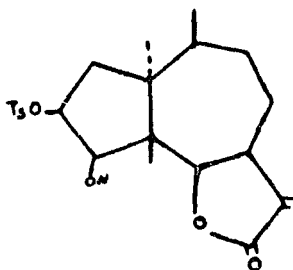
lin.);  $\tau$  al doble: 0.95 ( $J=7\text{cps}$ ) (grupo metilo secundario en el carbón 10); señal simple a 3.09 ( $J=5\text{ cps}$ ) (protón del oxifenilo en el carbón 4); señal compleja a 4.33 (protón del carbón 3). Para tener seguridad que la fórmula del Ambrosiol (XVIII) es verdadera, se trató el Ambrosiol con cloruro de *p*,toluenosulfonilo, se formó el monotolilato (XX) el cual se reflujo con ácido fórmico y el producto que se obtuvo fué la Damina (VIII) idéntica a la lactona sesquiterpénica natural de estructura conocida; la Damina (VIII) es conocida como la dihidroambrosina<sup>14</sup>.



XVIII  
AMBROSIOL.



XIX



XX

## CUMANINA.

La Cumanina lactona azul, érica que pertenece al grupo de los pseudocumandílicos, con el anillo lactónico cerrado al 2-8 se encuentra en la A. Cumanensis, planta -- que crece en el Valle de México, aislada por primera vez -- por J. Homo P. Joseph Nathan y G. Hinde<sup>19</sup>.

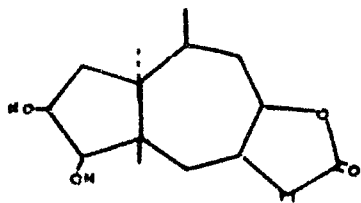
El pseudocumandílico Cumanina (XII)  $C_{15}H_{12}O_4$ ; -- (ultravioleta)  $\lambda_{max}$  213 m  $\mu$ ;  $9400\text{ cm}^{-1}$  (dos grupos oxhidrílicos vicinales y secundarios en posición cis en los  $C_3$  y  $C_4$ , forman el diformato y el diacetato);  $1755\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$  lactona  $\alpha\beta$  no saturada);  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=C doble). Los cuatro átomos de oxígeno están distribuidos en dos grupos oxhidrílicos y los otros dos están en la  $\gamma$  lactona  $\alpha\beta$  no saturada.

El espectro de resonancia magnética nuclear de -- la Cumanina muestra un par de señales dobles a 6.17 y 5.57 (protón del metilo exocíclico); una señal simple a 0.97 -- (grupo metilo terciario); señal doble a 1.04 (grupo metilo secundario); señal compleja a 4.67 (hidrógeno del  $C_8$  donde se une la lactona).

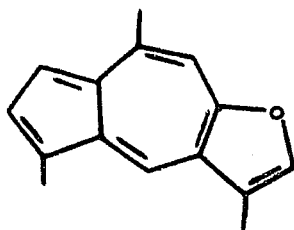
La reducción de Cumanina seguida por una deshidrogenación con Pd/C en solución de Hujol da pequeñas cantidades de violeta de azuleno: éste azuleno no puede ser distinguido debido a la poca cantidad obtenida. Sin embargo los datos de ultravioleta y  $\mu_r$  son idénticos al lindera-- azuleno (XIII) con éste dato y el conocimiento de la presencia de un metilo secundario y terciario en la Cumanina-- (XII) indican que ésta lactona posee la estructura pseudocumandílica.

La estructura de la Cumanina (XII) fue completa--

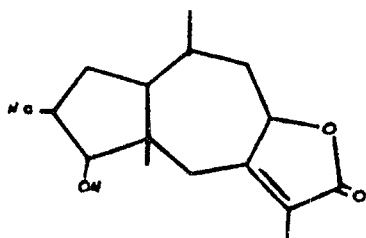
mente reconvertido cuando el peróxido de hidrógeno 1-Isocumanina - (XXII) con bisulfito de potasio dió la cetona (XXIV) idéntica al producto de estructura conocida, que se obtuvo al deshidratar e hidrogenar la Isoneruvina (XXV)<sup>17</sup>.



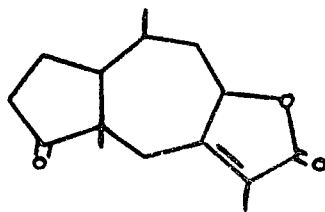
XXI  
CUMANINA.



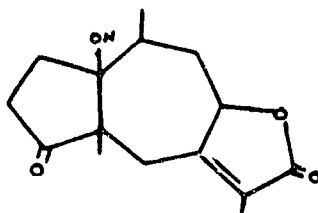
XXII



XXIII



XXIV



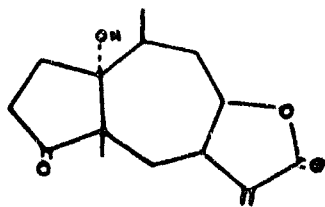
XXV

## PERUVINA.

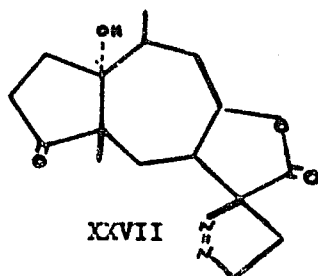
La Peruvina pseudocumínolida aislada de la 15-  
16-  
A. Peruviana por los investigadores Romo y Joseph Nathan<sup>15-</sup>  
dieron determinación a esta estructura. La Peruvina (XVI) --  
 $C_{15}H_{20}O_3$ ; espectro en el infrarrojo presenta una banda --  
ancha en  $1750\text{ cm}^{-1}$  (ciclohexanona); banda débil en  $1655\text{ --}$   
 $\text{cm}^{-1}$  (  $\gamma$  lactona  $\alpha\beta$  no saturada);  $3470\text{ cm}^{-1}$  (grupo oxhi--  
drilo); el espectro de absorción en el ultravioleta a  $214\text{--}$   
 $\text{m } \mu$  ( $\epsilon = 9200$ ) y la formación de la pirazolina (XVII) de  
muestran la presencia de un grupo metileno exocíclico con--  
jugado con una  $\gamma$  lactona. Los datos del análisis del es--  
pectro de resonancia magnética nuclear de la Peruvina ----  
(XVI) muestran dos señales dobles centradas en 6.26 y ---  
5.67 ( $J=2.5\text{ cps}$ ) (protones vinílicos del grupo metileno -  
exocíclico); dos señales laterales dobles y una señal cen--  
tral triple en 5.07 (indica que la lactona está cerrada en  
el  $C_8$ );  $\delta\text{-}^{29}$  señal múltiple en 4.85 (protón alílico); se--  
ñal simple en 1.10 ( grupo metilo terciario). De la hi--  
drogenación catalítica de la Peruvina (XVI) con Pd/C al -  
10% se aisló solamente Isoperuvina (XIV);  $\lambda_{\text{max}} 219\text{ m } \mu$  -  
( $\epsilon = 15800$ ) (doble ligadura endocíclica con el carbonilo -  
de la lactona); señal simple en 1.36 ( metilo vinílico ).-  
El grupo oxhidrilo de la Peruvina está localizado en el --  
 $C\text{-}^{15-16}$ . Para determinar la posición del grupo cetónico  
en el anillo de cinco miembros, se oxidó con dióxido de --  
selenio el compuesto (XVIII) o la mezcla de los derivados  
anhídros (XVIII) y (XIX) se obtuvo la dihidroanhídrido-  
peruvina (XX);  $1760\text{ cm}^{-1}$  (doble ligadura  $C=C$ ); datos de -  
resonancia magnética nuclear: dos señales simples en 1.11-  
( metileno angular en C-5); señal múltiple en 4.71 (protón-

del cierre de la lactona en C-8): dos señales dobles en  $\delta$  1.17 y 6. 6 (J=6 cps ) (protones del C-2 y C-3).

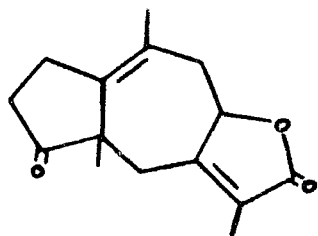
La secuencia de reacciones para transformar la Peruvina a la Diegona (VI) combinadas con las características espectroscópicas de los diversos productos, demostraron que la estructura de la Peruvina es (XXVI).



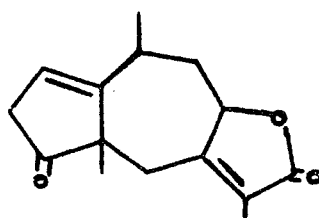
XXVI  
PERUVINA.



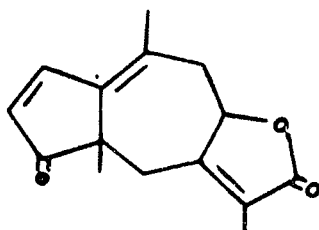
XXVII



XXVIII



XXIX



XXX

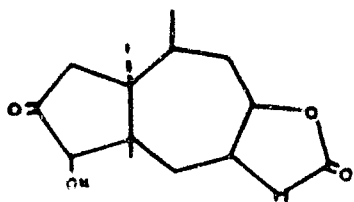
## PERUVININA.

La Peruvina lactona sesquiterpénica de la serie de los pseudogayandílicos, con la lactona cerrada en el C-8 fué aislada por J. Lemo, Heno de Vivar y J. Nathan<sup>18-30</sup> de la Ambrosina peruviense planta que crece en el Valle de México y es conocida con el nombre popular de "altamisa".

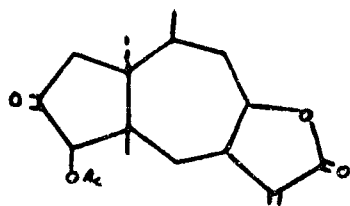
La Peruvina (XXI)  $C_{15}H_{20}O_4$  tiene un  $\lambda_{max}$  en el ultravioleta a 212 m  $\mu$ : ( $\epsilon = 10,000$ ); bandas de infrarrojo a  $3500\text{ cm}^{-1}$  (grupo oxhidrilo accesible en condiciones básicas);  $1747\text{ cm}^{-1}$  (grupo carbonilo cetónico en el anillo de cinco miembros y una  $\gamma$  lactona conjugada con un metileno exocíclico). El espectro de resonancia magnética nuclear de la Peruvina (XXI) no tró un par de señales dobles en 6.28 y 5.68 (J=7cps) (protón del metileno exocíclico); señal múltiple a 4.8 (lactona cerrada a C-8); señal simple a 4.2 (protón del C-4); una señal doble en 1.17 (J=7cps) (metilo secundario); señal simple en 0.91 (metilo terciario).

La solución en metanol de Peruvina reacciona con ácido periódico por lo que los grupos oxhidrilo y cetónicos están en posición vicinal. La estructura de la Peruvina fué plenamente establecida por correlación con la Cumanina<sup>19</sup>. La posición relativa del cetol en el anillo de cinco miembros se estableció mediante la reducción con hidruro de boro y sodio del Acetato de Peruvina (XXII) (se demostró que la reducción con hidruro de boro y sodio del metileno exocíclico en lactonas cerradas a C-8 producen un grupo metilo en el C-11 de configuración) obteniéndose el derivado Dihidrocuranina (XXIII).

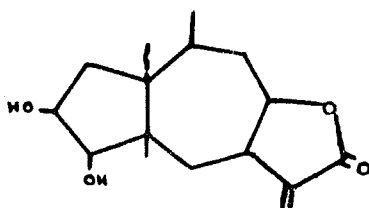




XXXI  
PELVININA.



XXXII



XXXIII

T A B L A.

COMPUESTO.	UNTO DE FUSION.	(α)D		PROGENCIA
AMEROCINA.	146°	-154.5°		A.Meritima.
DANSINA.	111°	-72°	CHCl <sub>3</sub>	A.Meritima.
CORONOPILINA.	177-178°	-30.2°	EtOH	A.Psilosta- quia.Var.Co- ronopifolia.
PSILOSTACUINA.	215°	-125.2°	CHCl <sub>3</sub>	A.Psilosta- quia.
PSILOSTACUINA "B"	215-218°	-5°	" "	A.Psilosta- quia.
PSILOSTACUINA "C"	199-202°	-82°	" "	A.Psilosta- quia.
AMEROCIOL.	116-117°	-111.3°	" "	A.Psilosta- quia.
CUMANINA.	120°	+161	" "	A.Cumanensis.
PERUVINA.	191-193°	+155	" "	A.Peruviana.
PERUVININA.	169-171°	+34°	" "	A.Peruviana.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- trabuzaes. Tratado de Botánica. Cuarta edición. ---  
Edit. Manuel Noza. 1953. España. Pag. 531-533.
- 2.- F. Sorm and L. Dolje. Chemie de substances naturell-  
es-(Collection Dirigé par Edgard Lederer). Guaianol-  
des and Germacranolides. Hermann. Paris. 1966
- 3.- Abu-Shady, and T. G. Soine: The Chemestry of Ambrosia-  
Maritima L. The insolotion and preliminary characte -  
rization of Ambrosin and Damian. J. Amer. Pharm. Ass-  
oc. 4, 387, 1953.
- 4.- Abu-Shady H. A., and T. G. Soine: The Chemistry of ---  
Ambrosia Maritima II. Hidrogenation, oxidation and ---  
Acid oxidation of Ambrosin and Damian. J. Amer. Phar  
m. Assoc. 43, 365, 1954.
- 5.- Sorm F., M. Suchi and V. Herout: On Terpenes C. The -  
Structure of Ambrosin. Coll. Czechoslov. Chem. Commun  
24, 1548, 1959.
- 6.- Suchi M., V. Herout and F. Sorm: On Terpenes CLV. ---  
Structure of Damian a Sesquiterpene Lactone from Am-  
brosia Maritima L. Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 28,  
2257, 1963.
- 7.- Emerson M. Y., W. Herz, C. H. Caughlan and R. W. Wi-  
tters: Tetrahedron Letters en prensa. 1966.
- 8.- W. Herz and C. H8/enauer: Isolation and Structure of-  
Coronobilin a New Sesquiterpene lactone. J. Org. Chem  
26, 5011, 1961.
- 9.- Gaitman T.A. and J. Turley: Sesquiterpene Lactones --  
Coronobilin Acid. J. Org. Chem. 29, 2553, 1964.
- 10.- Miller H. L., Kozan and enold: Psilostachyn a New ---  
Type of Sesquiterpene Lactone. Tetrahedron Letters --  
38, 317, 1967.
- 11.- Kozan, Miller, Kozan and enold: The structure of ---  
Psilostachyn a New Sesquiterpene Lactone from A. ---

- Prilostachyn. Tetrahedron 22, 1139, 1966.
- 12.- Haber, Nathan, and Miller: Prilostachyn "E" a new --  
 1966. *Journal of Biological Chemistry* Prilostachyn --  
 D.J. Tetrahedron 22, 1943, 1966.
  - 13.- Haber, Miller, and Nathan: Prilostachyn. Nathan, Herz,  
 and Haber: The Chemistry of Prilostachyn "E" a new --  
 1966. *Journal of Biological Chemistry* Prilostachyn D.C. --  
 J. Org. Chem. 31, 169, 1966.
  - 14.- Haber, Miller, Miller: The Structure of Prilostachyn. --  
 J. Org. Chem. 31, 681, 1966.
  - 15.- P. Joseph Nathan and J. Haber: In relation and structure  
 of Prilostachyn. Tetrahedron 22, 1773, 1966.
  - 16.- Sufa. Ing. Sufa Joseph Nathan: *Estructura de la Prilostachyn*. Tesis. 1966.
  - 17.- Pedro J. Nathan, J.J. Morales and J. Roco: Contribution  
 to the Chemistry of the Prilostachyn <sup>1-1</sup>. Tetrahedron  
22, 391, 1966.
  - 18.- Alvarez T.C. *Estructura de la Prilostachyn, un lactone*  
*secundario de la Prilostachyn*. Tesis --  
 1966.
  - 19.- Roco, Nathan and Sufa: The structure of Quercetin, a --  
 Constituent of Q. Quercus. Tetrahedron, 22, 1499 --  
 1966.
  - 20.- Herr, and Watanabe: Parthenin. J. Amer. Chem. Soc. --  
81 6038, 1959.
  - 21.- Yves-Rene Nave: *Etudes sur les matieres végetales-*  
*volatiles LXXVIII. Sur l'évaluation des ions et leur*  
*derivés par l'analyse.* Helv. Chem. Acta. 32, 1154  
 1949.
  - 22.- Suchy, Herout and Horn: On terpenes C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Isolation  
 and structure of Parthenin, further a lactone --  
 Lactone with Ten Methyl and ring in Molecule. *Collect-*  
*of Czech. Chem. Comm.* 7, 1905, 1966.
  - 23.- Herr, Watanabe, Miyazaki and Kishida: The structure --  
 of Parthenin and Anemone. J. Amer. Chem. Soc. 84 --  
 2601, 1962.

- 24.- Bernardi and Duchi: The structure of Ambrosin and ---  
*Ann. Chim. (Ser. 8)*, 11, 466, 1957.
- 25.- Herr and Chai: Constituents of *Ambrosia hispida* ---  
*J. Org. Chem.*, 29, 3438, 1964.
- 26.- Romo de Vivar, Bartsch and T. Lios: Structure of ---  
 Hysterin a New Decaliterpene Lactone. *J. Org. Chem.*---  
31, 673, (1966).
- 27.- Herr, Miyazaki and Kishida: Structure of Parthenin---  
 and Ambrosin. *Tetrahedron Letters*, 87 (1961).
- 28.- Herr, Romo de V., Lemos: Constituents of *Helenium* ---  
 Gueter: XIII. The structure of *Helenium* and Mexicanin  
*N. J. Amer. Chem Soc.* 85 19, (1963)
- 29.- Herr, Kohde, Schidron and Viswanathan: Revised struc-  
 ture of Camelin. *J. Amer. Chem Soc.* 84, 3857, (1962).
- 30.- Romo J., L. Joseph Nathan, Romo de V., and Alvarez C.  
 The structure of Peruvianin a Pseudoquinolide Isola-  
 ted from *A. Peruviana* Willd. *Tetrahedron en prensa*.