



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## ESTUDIO DE SEMILLAS DEL GENERO CITRUS

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

**María Elena Mora Escobar**

MEXICO, D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.

CLAS. *Tesis 1977*  
ADG. ~~XXXXXXXXXX~~  
FECHA \_\_\_\_\_  
FOLIOS \_\_\_\_\_ **284**



QUIMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:	DR. JESUS ROMO ARMERIA.
VOCAL:	DR. TIRSO RIOS CASTILLO.
SECRETARIO:	DR. CARLOS GUERRERO RUIZ.
1er. SUPLENTE:	DR. JOSE CALDERON PARDO.
2o. SUPLENTE:	DR. MANUEL JIMENES ESTRADA.
ASESOR DEL TEMA:	DR. JESUS ROMO ARMERIA.
SUSTENTANTE:	Ma. ELENA MORA ESCOBAR.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA  
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, -  
BAJO LA DIRECCION DEL DR. JESUS ROMO ARMERIA.

A la memoria de mi Padre.

A mi querida Madre,  
por su inmenso esfuerzo para  
lograr que alcanzara ésta --  
meta.

A mis hermanos,  
con cariño.

A la Dra. Lydia Rodríguez Hahn,  
por su valiosa ayuda.

Al Dr. Jesús Romo Armeria,  
con agradecimiento y gratitud por  
haber sido posible la realización  
de éste trabajo.

Y la sabiduría posó su mano sobre mi frente febril, y dijo: "sigue adelante, y jamás te detengas, porque lo que está adelante es la perfección. Camina y no temas - las espinas del camino, que ellas no se apoderan mas que de la sangre corrompida".

Gibran Jalil Gibran.

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

## INTRODUCCION.

El objeto principal de ésta tesis es efectuar un estudio detallado de las condiciones óptimas para la obtención de los glicéridos y aislamiento de la limonina de las semillas de naranja y toronja, para su posible realización como una práctica de laboratorio, que se pueda llevar a cabo facilmente, resultando muy instructiva para los estudiantes tanto desde el punto de vista de la química orgánica como de los productos naturales.

La importancia de la realización de éste trabajo radica en que -- las semillas de naranja y toronja son materias primas muy abundantes como productos de desecho en la obtención de otros componentes de éstas - frutas citricas.

La naranja es uno de los frutos que mas abunda en la República -- Mexicana, pudiendose cultivar sus variedades en la mayor parte del país.

La obtención de los glicéridos y el aislamiento de la limonina podrían complementar una industria en que ya se comercializa el jugo, el aceite esencial, las pectinas, hemicelulosas, carotenos, etc.

## GENERALIDADES.

En nuestro país existe una gran producción de frutas cítricas tales como la naranja y la toronja, pertenecientes a la familia de las Rutáceas del género Citrus aurantium y Citrus paradisi respectivamente, habiendo de ellas una gran variedad como son: la naranja Valencia, la naranja Jaffa, la naranja Navel, etc.; la toronja Duncan, la toronja Marsh, la toronja Thompson, etc.<sup>1</sup> El cultivo de la naranja Valencia constituye una fuente de subsistencia en amplias regiones de la República Mexicana.

Su madurez varía según la zona. Algunas de las regiones naranjeras de México son:<sup>2</sup> San Luis Potosí, Nuevo León, Sonora, Tamaulipas y Veracruz.

La naranja y la toronja están constituidas de 4 partes principales que son:<sup>1</sup>

- 1.- El epicarpio o flavedo.
- 2.- El mesocarpio o albedo.
- 3.- El endocarpio.
- 4.- La semilla.

1.- El epicarpio o flavedo.- es la porción de la fruta en donde se localiza el pigmento y el aroma de la fruta, encontrándose aquí los aceites esenciales, pigmentos carotenoides y vitaminas. Los aceites esenciales son los causantes del aroma y sabor, y están constituidos por una mezcla de terpenos, sesquiterpenos, alcoholes superiores, aldehidos, cetonas, ácidos, ésteres y ceras. La actividad vitamínica se debe en parte a los pigmentos carotenoides, entre los que se halla el beta caroteno que es el precursor de la vitamina A.

2.- El mesocarpio o albedo.- es la porción blanca de aspecto esponjoso y constituye de 14 a 30% de la totalidad del fruto. En ésta parte se encuentran una gran cantidad de agua y una gran variedad de sustancias orgánicas tales como: hidratos de carbono, glucósidos, sustancias pécticas, así como vitaminas. Las pectinas son un producto valioso en la industria alimenticia y farmacéutica.<sup>3</sup>

3.- El endocarpio.- es la fracción comestible y está constituido por segmentos (gajos) que se encuentran distribuidos alrededor de una médula o corazón. Los segmentos están contenidos dentro de un tejido envolvente, el que encierra un gran número de vesículas, las que almacenan el jugo. El jugo es de color amarillo claro debido a la presencia de pequeñas cantidades de carotenoides. El aroma se debe a esencias volátiles de composición completamente diferente a las del flavedo. La acidéz es producida por el ácido cítrico, existiendo pequeñas cantidades de ácido maleico, oxálico y tartárico. También contiene azúcares, pectinas, sales minerales, proteínas y vitaminas.<sup>1</sup> La disminución del sabor amargo va de acuerdo con la madurez de la fruta, siendo más pronunciados en principios de la estación, pero usualmente van desapareciendo conforme avanza el tiempo.<sup>4</sup>

4.- Las semillas.- se encuentran situadas en el endocarpio alrededor del centro axial. Cada segmento contiene varias semillas, en la parte de la pared del carpelo adyacente a la médula. Las semillas frescas contienen principalmente agua, aceite, proteínas, fibras y sustancias no nitrogenadas.<sup>1</sup>

La proporción de aceite de semillas secas de naranja es muy alto. Este aceite está constituido casi exclusivamente de glicéridos, los ácidos grasos que se encuentran aquí son: linoleico, linolénico, oleico, esteárico, palmitico, araquico y superiores. Su importancia comercial radica en el alto porcentaje de glicéridos.<sup>5</sup>

En las semillas secas de naranja y de toronja, se encuentra también un contenido uniforme de limonoides principalmente limonina que es la causante del sabor amargo. Además de la limonina aparecen otros limonoides en menores cantidades y que son: la desacetilnomilina, la nomilina, la desoxilimonina y la obacunona.<sup>6, 7, 8 y 9</sup>

## PARTE TEORICA.

Es de interés el hecho de que las semillas secas de naranja (Citrus aurantium) y de toronja (Citrus paradisi), contienen un alto porcentaje de aceite, de ahí su importancia comercial, ya que constituye frecuentemente de un 30 a 35% y rara vez de un 50 a 57% del peso total de la semilla. Este aceite está constituido casi exclusivamente por glicéridos. Los ácidos grasos de los glicéridos de las semillas se encuentran distribuidos en las siguientes proporciones:<sup>5</sup>

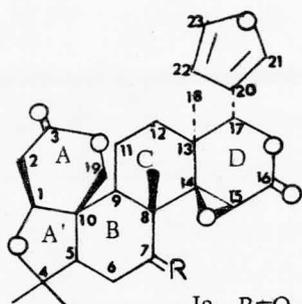
Ácido linoleico-----	38.0%
ácido linolénico-----	6.0%
ácido oleíco-----	23.0%
ácido esteárico-----	2.5%
ácido palmítico-----	28.0%
ácido araquico y superiores-----	1.5%
materia no saponificable-----	0.3 - 0.7%

éste porcentaje de glicéridos es semejante en las semillas secas de naranja y de toronja.

El aceite crudo es producido comercialmente en Florida con un bajo contenido de algunas cumarinas y un contenido uniforme de limonoides, generalmente de limonina (Ia), que es la que produce el sabor amargo.<sup>1</sup> El aceite es aceptado en el comercio una vez que ha sido purificado.<sup>5</sup> Es conveniente indicar que a pesar de la gran producción de naranja en México, no se ha industrializado el aceite de semilla de naranja.

Siendo la limonina (Ia) el limonoide que se encuentra en mayor proporción en las semillas secas de naranja y toronja, aparecen otros en menores cantidades, como son: la desacetilnomilina (IIa); la nomilina (IIb);

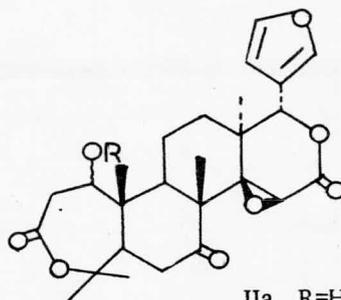
la desoxilimonina (III); y la obacunona (IV). Todos ellos con una característica en común, que es su sabor amargo.<sup>6</sup>



Ia, R=O

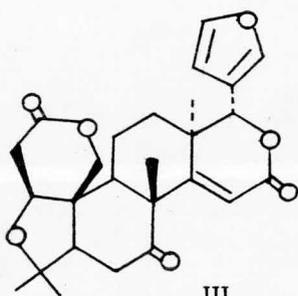
b, R=N-OH

c, R=N-OAc

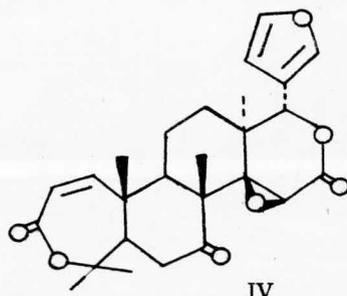


IIa, R=H

b, R=Ac



III



IV

Distribución botánica de los limonoides.-<sup>6</sup> y <sup>10</sup> Los limonoides en la familia de las Rutáceas son de especial interés desde el punto de vista de la química taxonómica. Puesto que los limonoides en diferentes grados de oxidación se encuentran distribuidos como componentes de las especies de ésta familia. De tal modo que un limonoide determinado es característico de una especie de Rutácea, porque ésta especie tiene capacidad para oxidar al limonoide hasta un cierto límite que es típico. Existe por ejemplo una capacidad de oxidación distinta en las rutaiioideae y las todaliioideae. Todos los limonoides

de la subfamilia aurantium, son muy uniformes y ésta subfamilia es muy consistente en la producción de éstos.

Las plantas del género Citrus presentan una notable habilidad para acumular grandes cantidades de limonina (Ia), ya que constituye el limonoide dominante y característico de éste género, así mismo están presentes los otros 4 limonoides, encontrándose en cantidades menores y variables, siendo como se mencionó anteriormente: la desacetilnomilina (IIa); la nomilina (IIb); - la desoxilimonina (III); y la obacunona (IV).

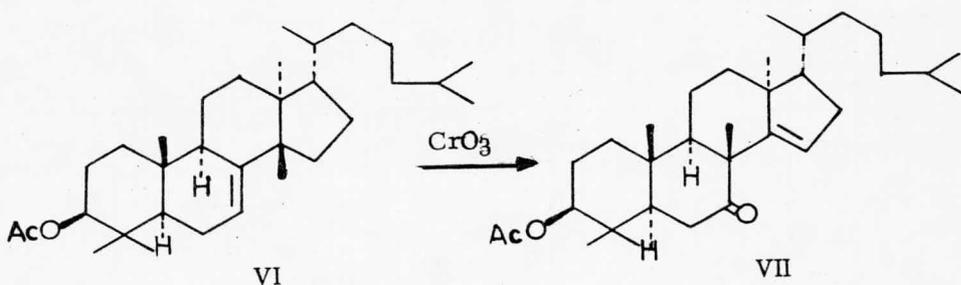
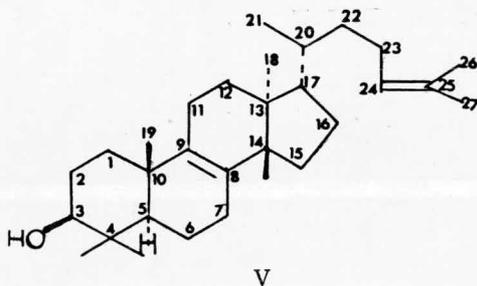
Las generalizaciones obtenidas para la distribución de los limonoides en la familia de las Rutáceas son las siguientes:

- 1.-Cuando los limonoides ocurren en un miembro de un género, ellos aparecen en todas las especies de ése género.
- 2.-El estado de oxidación de los limonoides para cada especie o género, es casi en el mismo plano.
- 3.-Los limonoides están distribuidos principalmente en 3 subfamilias de las Rutáceas y que son: la rutaiodeae, la totalioideae y la aurantioideae.
- 4.-Las subfamilias de las Rutáceas pueden ser ordenadas de acuerdo con su facilidad de incrementar el grado de oxidación en el átomo de carbono 19 de los limonoides.

La limonina (Ia) está presente en todas las partes de la planta, en especies del género Citrus, como son: la corteza del tronco, la raíz y el fruto (pericarpio, endocarpio y semillas). La proporción de limonina contenida depende también del medio ambiente y de la variedad de la planta, tanto en la naranja como en la toronja. Las cantidades de productos amargos en todas las partes de los frutos cítricos, disminuyen conforme avanza su madurez.<sup>12y13</sup>

Biogenesis de la limonina.-<sup>14 y 15</sup> Los limonoides son una clase de triterpenos degradados que tienen solamente 26 átomos de carbono

no, que provienen de productos de oxidación de triterpenos tetracíclicos, -- siendo derivados del eufol (V). Su estructura es resultante del catabolismo de los 4 átomos de carbono de la cadena, cuando son removidos para la formación del furano substituido en beta. El anillo A del esqueleto del triterpeno no se abre oxidativamente entre C-3 y C-4, el carbono 3 se oxida a carboxilo y se cicliza oxidativamente con C-19. También se requiere de una oxidación - del tipo de Baeyer-Villiger de la cetona en C-16 del anillo D, lo cual expande el anillo formando una lactona de 6 miembros. Es de interés observar que la oxidación del acetato del dihidrobutiroespermol (VI) con ácido crómico, -- provee al compuesto VII de un grupo cetónico en C-7, un enlace etilénico en C-14 y C-15, y un grupo metilo de configuración beta que ha emigrado de C-14 a C-8.

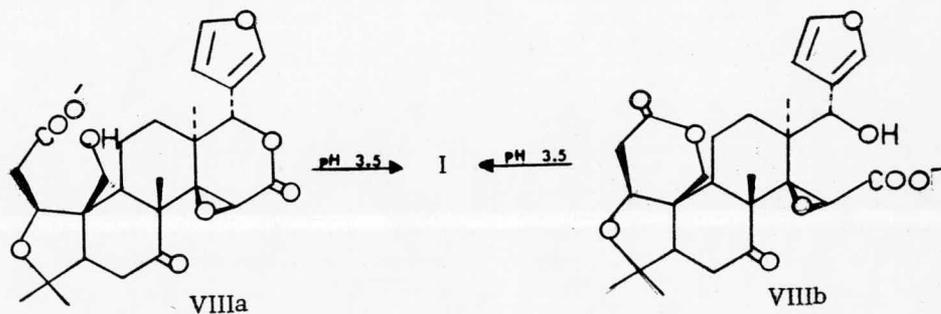


Resumiendo las observaciones anteriores tenemos, que la limonina (Ia) puede ser producida en la siguiente forma: eliminación de un grupo oxhidrilo de la desacetilnomilina (IIa) a través de su acetato IIb, dando así la obacu

nona (IV). Una adición interna de Michael del oxhidrilo en C-4 sobre la doble ligadura. Oxidación del metilo angular en C-19 a alcohol primario y lactonización<sup>8 y 10</sup>

El sistema de numeración de los limonoides es el mismo que el de sus -precursores biogénéticos (triterpenos tetracíclicos).

El precursor no amargo de la limonina es identificado por Maier y Beverly como la monolactona de la limonina (VIIIa ó VIIIb), por comparación de un compuesto auténtico preparado por hidrólisis parcial de la limonina (Ia) por conversión a la limonina (Ia) por catálisis ácida. Estas monolactonas -son estables en el tejido de la fruta intacta, pero en cuanto entran en contacto con el ácido del jugo (pH = 3.5) se cierra el anillo del ácido para --



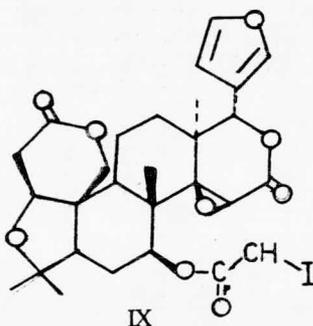
formar la lactona de la limonina (Ia).<sup>11</sup>

Propiedades biológicas de la limonina.- el sabor amargo de -limonina (Ia) es considerado como de la misma intensidad que el de la quini-na, pero debido a su escasa solubilidad en agua, no se percibe tan intensa--mente. Es detectable el sabor amargo de la limonina (Ia) a 0.75 ppm. y en -el jugo de naranja a 2 ppm.<sup>12</sup>

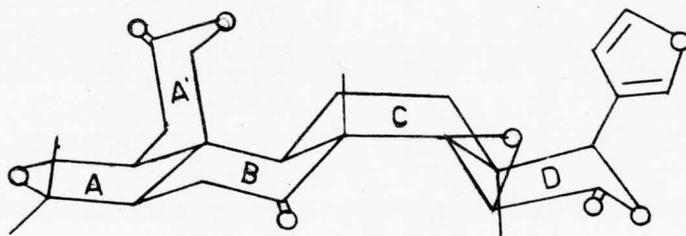
La limonina (Ia) parece ser un tanto tóxica en aves, pero realmente --inerte fisiológicamente en mamíferos.<sup>10</sup> Dando una dosis de 10 mg de limonina -

(Ia) suspendida en laurato de etilo diariamente a varias ratas, durante un periodo de 10 días, no hay respuesta fisiológica ni cambio alguno en la autopsia.<sup>16</sup>

Constitución de la limonina.<sup>10 y 14</sup> La limonina (Ia) fue aislada por primera vez por Bernay en 1841, pero es hasta 1956 cuando se determinó su estructura y estereoquímica, la que fue determinada por los grupos de Arigoni, Barton, Corey y Robertson, a través de métodos químicos y cristalográficos de Rayos X a partir del iodoacetato de epilimonol (IX).



El anillo C de la limonina (Ia) tiene la conformación de silla y 2 -- interacciones rígidas de 2 metilos angulares; el anillo A tiene la conformación de un medio bote; y los anillos A', B y D tienen conformaciones de silla.<sup>10</sup>



Como se observa, la limonina (Ia) está constituida por 2 lactonas cíclicas, las que pueden abrirse reversiblemente; 1 anillo furánico substituido en beta; 1 carbonilo cetónico; 2 anillos etéreos; y 4 metilos terciarios, 2 de ellos angulares.

Aislamiento de productos de semillas de naranja y de toronja.- se encontró que las condiciones óptimas para el aislamiento de los productos de semillas de naranja y toronja, que se efectuaron en el laboratorio, se describen a continuación. Las semillas de naranja (Citrus aurantium) y de toronja (Citrus paradisi) fueron fácilmente recolectadas en abundancia de los residuos de la pulpa. Se lavaron con agua para eliminar el material mucilaginoso que las recubre y se secaron inmediatamente.

Las semillas ya secas se molieron a una pasta aceitosa y se hicieron extracciones sucesivas con los siguientes disolventes: hexano, benceno, acetato de etilo y etanol. Se filtró el extracto y se evaporó a sequedad. En las diferentes extracciones se obtuvieron los siguientes resultados: (Tabla I) a partir de 1.776 kg. de semilla de naranja y 0.535 kg. de semilla de toronja.

Tabla I

Número de extracciones	Productos:	Cantidades (g)		Puntos de fusión (°C)		Rendimientos%		
		(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
4	Hexano	glicéridos	720.00	229.00	-	-	45.0	46.0
4	Benceno	glicéridos	60.00	14.00	-	-	0.65	0.9
		limonina	0.85	0.85	273-276	270-276		
2	Acetato de etilo	limonina	2.65	2.10	278-280	280-283		
3	Etanol	limonina	7.23	2.30	296-297	294-296		

\* semilla de naranja  
\*\* semilla de toronja

El aceite que se obtuvo se purificó, al diluirlo con hexano y pasándolo a través de una capa de alúmina, quedando así un aceite amarillo y transparente.

La espectroscopía de IR\* y RMN\*\* es la misma para los glicéridos de semillas de naranja y de toronja. En el espectro de IR se observan bandas en 3010 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las dobles ligaduras de los ácidos grasos insaturados. En RMN éstos enlaces etilénicos se encuentran localizados como multipletes centrados en 5.28 ppm.

El rendimiento de glicéridos (Tabla I), alcanzados en éste estudio, es aceptable de acuerdo con lo descrito por la literatura<sup>5</sup>.

La obtención de glicéridos de semillas secas de naranja y toronja, no sólo constituye un aspecto importante para el alumno, sino también su posible industrialización en nuestro país.

Al filtrar y concentrar los extractos bencénicos, de acetato de etilo y de etanol, a un volúmen reducido, cristaliza la limonina (Ia) en forma de prismas blancos. Como se observa en la Tabla I, el punto de fusión de la limonina (Ia) varió según el disolvente con que se extrajo la pasta de semillas. Los puntos de fusión más elevados (296-297° y 294-296°) fueron los que se observaron con la limonina (Ia) que cristalizó de los extractos etanólicos. También debe mencionarse que los extractos etanólicos son los más ricos en limonina.

La limonina (Ia) aislada, presentó las propiedades físicas descritas por la literatura<sup>4</sup>. Así mismo los espectros de IR y RMN que se obtuvieron son iguales a los descritos por la literatura.<sup>15, 17 y 18</sup>

Una comparación cuantitativa del aislamiento de la limonina (Ia) de semillas secas de naranja y de toronja, se tiene en la Tabla II.

\* Las unidades de  $\nu$  están dadas en  $\text{cm}^{-1}$

\*\* Los desplazamientos químicos en RMN están dados en unidades  $\delta$  en ppm.

Tabla II.

Semillas de:	limonoides:	g de limonoides por Kg de semilla	Referencias:
Naranja	limonina	1.4	16
	nomilina	0.8	
Naranja	limonina	1.4	9
	nomilina	0.7	
Naranja	limonina	4.0	15
Naranja	limonina	6.4	experimental
Toronja	limonina	2.4	16
Toronja	limonina	?	8
	desoxilimonina	0.04	
Toronja	limonina	9.8	experimental

En ésta tabla se observa que a pesar de que no fue posible aislar otros limonoides (nomilina y desoxilimonina), las cantidades de limonina (Ia) que se obtuvieron son superiores a lo reportado por la literatura .

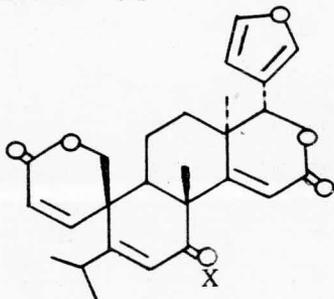
Es importante hacer notar, que la obtención de glicéridos y el aislamiento de la limonina (Ia) de las semillas, se llevan a cabo en un tiempo de 5 días aproximadamente. Lo cual puede constituir muy bien una práctica muy ilustrativa para los estudiantes, desde el punto de vista de los productos naturales.

Propiedades químicas de la limonina.- se efectuaron varias transformaciones de la limonina (Ia) algunas de ellas descritas previamente -

en la literatura. El objeto de repetir estas transformaciones, es seleccionar aquellas reacciones con el propósito de que puedan llevarse a cabo fácilmente por los estudiantes y que una vez aislada la limonina (Ia) sirven para su identificación. Dentro del campo de la fotoquímica, resulta interesante - la fotólisis de la limonina (Ia).<sup>24</sup>

La desoxilimonina (III) es una  $\delta$  lactona  $\alpha$ - $\beta$  no saturada que de acuerdo con la literatura<sup>8</sup> ha sido aislada en pequeñas cantidades de semillas de toronja (Citrus paradisi).

La eliminación reductiva del epóxido de la limonina (Ia) que está conjugado con un grupo carbonilo en presencia de ácido yodhídrico o de cloruro cromoso, produce en ambos casos la desoxilimonina (III), con la variante de que en la primera reacción empleando condiciones más drásticas se obtuvo el citrolin (X)<sup>10, 11</sup>



La reducción de la limonina (Ia) que se efectuó en el laboratorio, para la obtención de la desoxilimonina (III) se realizó con cloruro cromoso.

Los datos espectroscópicos de IR y RMN obtenidos, coinciden con los reportados por en la literatura.<sup>15 y 18</sup>

Esta reducción de la limonina (Ia) con cloruro cromoso para la obtención de la desoxilimonina (III), como una posible práctica de laboratorio - puede proporcionar no sólo buenos rendimientos, sino también un producto con un alto grado de pureza, de acuerdo con lo descrito en la literatura.<sup>15</sup>

La reducción del grupo cetónico de la limonina (Ia) es estereoespecífica

ca. Cuando la limonina (Ia) se reduce con borohidruro de sodio se obtiene el epilimonol (XIa) en donde el grupo oxhidrilo en el carbono-8 tiene orientación ecuatorial.

Se efectuó la reducción de la limonina (Ia) con borohidruro de sodio en metanol para la obtención del epilimonol (XIa), cuyas constantes físicas y espectroscópicas son iguales a las descritas para este alcohol.<sup>18 y 19</sup>

Las ventajas obtenidas de la reducción anterior son: su corto tiempo de reacción y la facilidad con que cristaliza.

Siendo el epilimonol un alcohol, y tratando de eliminar su grupo oxhidrilo se procedió a esterificarlo con cloruro de mesilo y piridina, para la obtención del mesilato del epilimonol (XIb).<sup>20</sup> y posteriormente eliminar el éster sulfónico con colidina y calentamiento, no lográndose éste último paso.

En el espectro de IR del mesilato de epilimonol (XIb), se observa la desaparición de la banda del grupo oxhidrilo y aparecen otras bandas características para ésteres sulfónicos en 1390, 1330 y 1060  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con lo descrito en la literatura.<sup>21</sup>

El espectro de RMN de XIb presenta los siguientes cambios con respecto al epilimonol (XIa). Una señal compleja centrada en 4.53 ppm corresponde a los 2 protones del metileno de C-19. Una señal múltiple centrada en 4.02 ppm es asignada para el protón de C-1. Una señal simple en 4.12 ppm corresponde al protón de C-15. Se observa una señal simple que integra para 3 protones en 3.18 ppm se asigna para los protones del metilo del éster sulfónico. La señal correspondiente a los 2 protones del metileno en C-2 se observa como un singlete en 2.18 ppm e integra para 2.

Bajo las condiciones que se llevaron a cabo para eliminar el grupo oxhidrilo del epilimonol (XIa) a través de su mesilato, no fue posible, lo cual se demostró por su espectroscopía de IR y RMN anteriormente descritos.

Cuando el grupo cetónico de la limonina (Ia) se condensa con hidroxil--amina en piridina y etanol absoluto, se obtiene la oxima correspondiente (Ib). El grado de pureza de ésta oxima (Ib) depende del tiempo de calentamiento --- cuando se efectúa la reacción.<sup>9 y 7</sup>

Los espectros de IR y RMN que se obtuvieron son iguales con los descritos en la literatura.<sup>17</sup>

La facilidad de disponer de los reactivos empleados para esta reacción , su fácil cristalización, así como su alto rendimiento de la oxima (Ib), constituyen ventajas, para su posible preparación como una práctica de laboratorio. Con ésta reacción se identifica el grupo cetónico de la limonina (Ia).

El producto de acetilación Ic de la oxima de la limonina (Ib), se comprobó por su espectroscopía.

El espectro de IR presenta bandas en  $1630\text{ cm}^{-1}$  para la unión C=N. En  $1705\text{ cm}^{-1}$  se localiza una banda correspondiente al carbonilo del acetato. Una banda  $1290\text{ cm}^{-1}$  corresponde al puente etéreo entre el nitrógeno y el carbonilo del acetato.

En el espectro de RMN se observan los siguientes cambios: Una señal simple que integra para 3 protones en 2.22 ppm corresponde a los protones del metilo del acetato de la oxima. Las demás señales son iguales a las de su oxima (Ib) original.

La transposición de Beckman de oximas de ciclohexanona con cloruros de sulfonilo, ha constituido un buen método para la obtención de lactamas.<sup>22</sup>

Esta reacción se efectuó cuando la oxima de la limonina (Ib) reaccionó con cloruro de p-toluensulfonilo en piridina. Los mejores rendimientos se obtuvieron cuando la reacción se llevó a cabo con calentamiento.

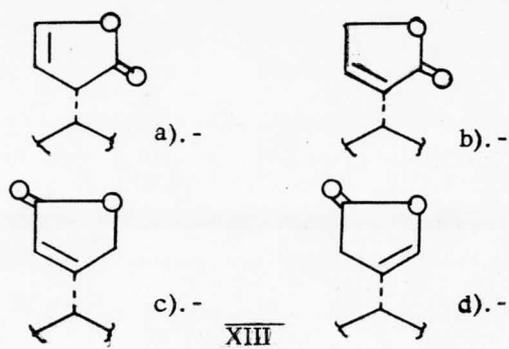
La estructura de la lactama (XII) se comprobó de la manera siguiente: - El producto analiza para un átomo de nitrógeno de acuerdo con  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}$ . El espectro de masas coincide con el peso molecular de su estructura. En el es-

pectro de IR (figura 1) se observan las siguientes bandas: En  $3180\text{ cm}^{-1}$  se tiene una banda débil y ancha correspondiente a la unión nitrógeno-hidrógeno de la lactama, a través de ésta banda se deduce la formación del isómero cis de la lactama.<sup>22</sup> Otra banda para la unión anterior se localiza en  $1290\text{ cm}^{-1}$ . La banda para el carbonilo de la lactama se observa en  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La banda asignada a las  $\delta$  lactonas se localiza en  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Los cambios observados a través del espectro de RMN son los siguientes: Una señal compleja a bajo campo centrada en 8.13 ppm es asignada para el protón que se encuentra unido al nitrógeno de la lactama. Un singulete en 3.73 ppm corresponde al protón de C-15. Los 2 protones del metileno de C-6 que deberían observarse aproximadamente en 2.2 ppm, no se deducen fácilmente debido a la presencia de los protones del agua que contiene el dimetilsulfóxido-deuterado.

Es así como a través de los datos espectroscópicos anteriores, se comprueba la formación de la lactama (XII), lograndose con ésto la inserción de un átomo de nitrógeno a un anillo carbonílico.

En general, los perácidos atacan con facilidad las dobles ligaduras olefínicas, pero no atacan a las dobles ligaduras aromáticas de tipo enólico del anillo furánico.<sup>23</sup> Sin embargo en presencia de ácido p-toluensulfónico y con calentamiento se produjo un ataque a una de las dobles ligaduras del furano, y el epóxido formado se transpuso rápidamente a un grupo carbonilo dando lugar a una  $\gamma$  lactona no saturada. Cuando se efectuó ésta reacción -- con la limonina (Ia), había 4 posibilidades (a, b, c ó d) para la formación de la  $\gamma$  lactona no saturada de la limonina (XIII). Dos de las posibilidades (XIIIb y c) resultan ser  $\gamma$  lactonas  $\alpha$ - $\beta$  no saturadas; y las otras 2 --- (XIIIa y d) son enol lactonas.

La lactona de enol (XIIIa) fue la que se obtuvo, la cual se comprobó de la manera siguiente. El producto analiza para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9$ . En el espec



ro de IR (figura 2) se observa una banda característica para  $\gamma$ -lactona  $\beta - \gamma$  no saturada en  $1805 \text{ cm}^{-1}$ . Una banda pequeña en  $1660 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la doble ligadura enólica. Una absorción en  $1750 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a las  $\delta$ -lactonas saturadas. La banda del carbonilo de la cetona cíclica se observa en  $1705 \text{ cm}^{-1}$ .

La absorción en el UV a  $\lambda 232 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 450$ ) confirma la presencia de la lactona de enol, ya indicada por su absorción en el IR.

En el espectro de RMN se observan las siguientes señales (figura 3): Una señal ancha en 6.31 ppm corresponde al protón de C-23. Un doblete en 6.1 ppm se asigna al protón de C-22, ( $J = 1.5 \text{ Hz}$ ). La señal del protón de C-17 que antes aparecía como un singulete, ahora se observa como un doblete en 5.2 ppm, ( $J = 1.5 \text{ Hz}$ ). Dos señales anchas en 4.7 ppm, ( $J = 16 \text{ Hz}$ ) - corresponden a los 2 protones del metileno en C-19. Un multiplete en 4.15 ppm corresponde al protón de C-1. La señal para el protón de C-15 se observa como un singulete en 4.1 ppm. Una nueva señal doble que se observa en 3.75 ppm que integra para 1 protón, se asigna al protón de C-20. Una señal multiple en 2.78 ppm corresponde a los 2 protones del metileno de C-2. Se observan señales simples en 1.24, 1.16, 1.08 y 1.03 ppm correspondientes a los protones de los metilos de C-13, C-4, C-4 y C-8.

Con los datos anteriores se demuestra la obtención de la lactona de enol (XIIIa) y se descartan las otras 3 posibilidades.

Esta reacción para la obtención de  $\gamma$  lactonas no saturadas a partir de anillos furánicos en presencia de un perácido, ácido p-toluensulfónico y con calentamiento, resulta ser muy interesante, tanto dentro de la química orgánica como de los productos naturales, siendo probable su generalización.

Una de las ventajas que se obtuvo en la oxidación anterior fue la facilidad con que cristalizó la lactona de enol (XIIIa). Por lo que es posible que otras sustancias que contengan en sus estructuras anillos furánicos cristalicen fácilmente al ser oxidadas.

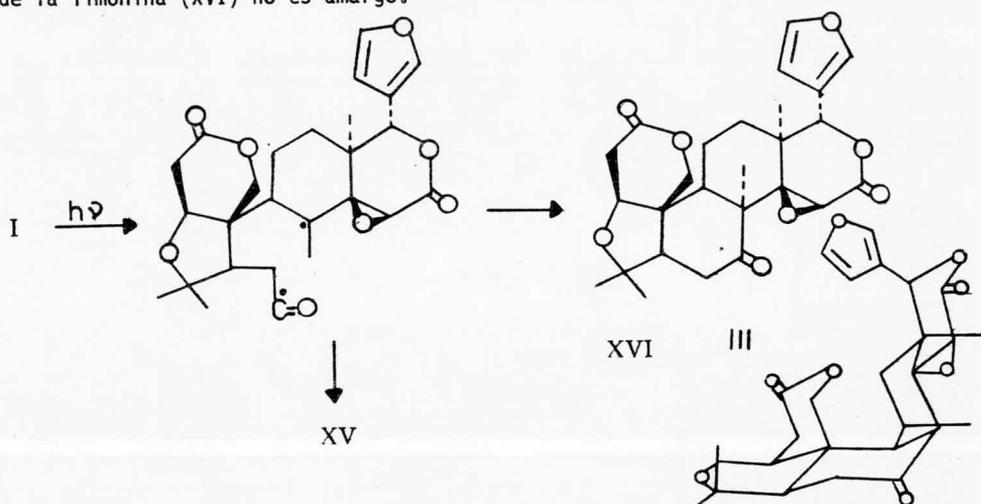
La hidrogenación catalítica de la lactona de enol (XIIIa) con óxido de platino en ácido acético, absorbió 2 moles de hidrógeno. Por extracción con bicarbonato de sodio, se obtuvo el ácido XIVa. Este ácido resultó ser insoluble en disolventes ordinarios. En el espectro de IR se observa una banda ancha en  $3450\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo oxhidrilo del ácido. Desapareció la banda de la lactona de enol. La banda asignada al carbonilo del ácido se observa en  $1695\text{ cm}^{-1}$ .

La obtención del ácido XIV<sub>a</sub> como producto de la hidrogenólisis de la lactona de enol (XIIIa), es una prueba más para afirmar la formación del -- producto XIIIa.

Para comprobar la existencia del ácido XIV<sub>a</sub> se procedió a esterificarlo con diazometano. Por cromatografía en alúmina se purificó el éster XIVb. En el espectro de RMN se observa una señal simple en 3.68 ppm correspondiente a los 3 protones del metilo del éster.

La fotólisis de la limonina fue descrita anteriormente por Dreyer<sup>24</sup>. Fotolizando una solución de limonina (Ia) en cloruro de metileno o dioxano y se hizo la irradiación de ésta solución en un recipiente de vidrio Pyrex, se emplearon lámparas de vapor de mercurio durante 12 horas. Obtuvo así 2 fotoproductos XV y XVI cristalinos con bajos rendimientos.

La irradiación produce la ruptura del enlace del grupo cetónico en C-8 formando un biradical que se estabiliza, dando lugar a la fotolimonina(XV) - que es el aldehído, obtuvo también un epímero de la limonina (XVI) en que el metilo de C-8 que tiene configuración beta en la limonina (Ia), pasa a configuración alfa en el epímero XVI y es así como el anillo C con conformación de bote en la limonina (Ia), pasa a su conformación de silla. Este epímero de la limonina (XVI) no es amargo.

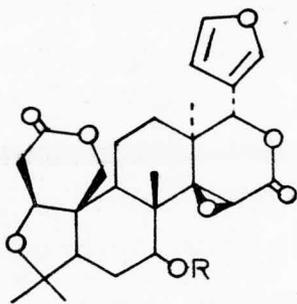


Se efectuó la fotólisis de la limonina (Ia), modificando las condiciones al método descrito por Dreyer<sup>24</sup>. Los cambios que se efectuaron son: el disolvente que se usó fue metanol y un poco de tetrahidrofurano; la irradiación se efectuó en un tubo de cuarzo, usando lámparas de 257 nm y el tiempo de reacción fue de 6 horas.

En ésta fotólisis sólo se obtuvo la fotolimonina (XV) con un rendimiento alto (45 %). Este producto presentó las propiedades físicas y espectroscópicas ( IR Y RMN ) descritas en la literatura.<sup>24</sup>

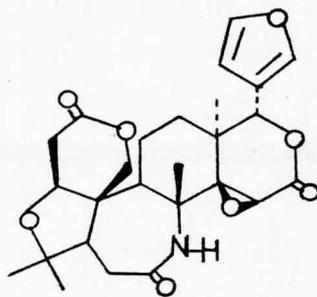
La reducción de la fotolimonina (XV) con borohidruro de sodio, dió como resultado un aceite, el que fue necesario acetilar.

El aceite XVIIa se acetiló, para la obtención del acetato correspondien

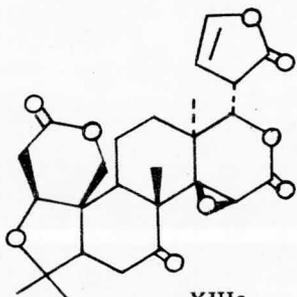


XIa, R=H

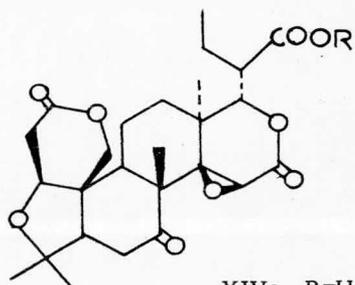
b, R=SO<sub>2</sub>Me



XII

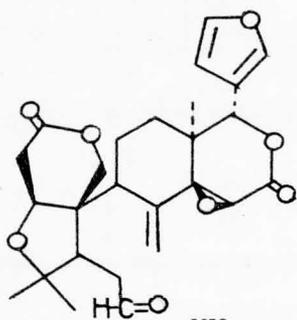


XIIIa

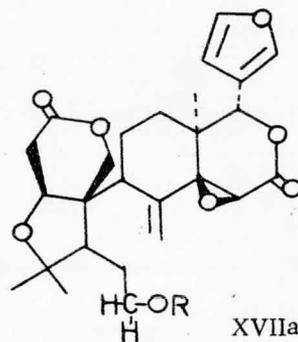


XIVa, R=H

b, R=Me



XV



XVIIa, R=H

b, R=Ac

te XVIIb), el que se purificó por cromatografía en capa fina de sílice. Este producto no cristalizó.

Para confirmar la estructura del compuesto XVIIb se determinó su IR. - en éste espectro se observa una banda en  $3020\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al metile no exocíclico. Una banda en  $1750\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las  $\delta$  lactonas. La banda del carbonilo del acetato se observa en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Y una banda en  $125\text{ cm}^{-1}$  corresponde al puente etéreo del acetato.

En la RMN de XVIIb se observan los siguientes cambios: los 3 protones del acetato aparecen como un singlete en 2.08 ppm. Los protones de los 2 metilos de C-4 se localizan como un singlete en 1.28 ppm. Y los protones del metilo en C-13 se observa como un singlete en 0.98 ppm.

Tratando de obtener mas información concerniente a la oxidación de anillos furánicos con perácidos en presencia de ácido p-toluen sulfónico y con calentamiento, se uso la bacchofertina (XVIII<sub>a</sub>) que es un producto natural -- aislado de la Baccharis conferta<sup>25</sup> y que a semejanza de la limonina (Ia) con tiene un anillo furánico.

Al repetir el aislamiento de la bacchofertina (XVIII<sub>a</sub>) se encontraron 2 triterpenos, el eritrodiool (XXa) y el ácido oleanólico (XXIIa)<sup>25</sup> y <sup>26</sup>

El orden de polaridad creciente del aislamiento de éstos 3 componentes de la Baccharis conferta fue el siguiente: se aisló en primer término el eritrodiool (XXa); después la bacchofertina (XVIIIa) y finalmente el ácido oleanólico (XXIIa).

La bacchofertina (XVIII a) que se aisló, presentó los mismos datos espectrocópicos, que los descritos en la literatura<sup>25</sup>.

El acetato de la bacchofertina (XVIIb) presentó las mismas propiedades físicas y espectrocópicas de acuerdo con lo descrito en la literatura.<sup>25</sup>

La oxidación del acetato de la bacchofertina (XVIIb) con ácido m-cloro

perbenzoico en presencia de ácido p-toluensulfónico y con calentamiento se obtuvo la  $\gamma$  lactona alfa-beta no saturada (XIX), la que se aisló por cromatografía en capa fina de sílice.

A través del espectro de IR para éste compuesto XIX se tienen las siguientes bandas: Las bandas correspondientes a las dobles ligaduras se tienen en 3010 y 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Una banda que se desdobra en 1780 y 1760  $\text{cm}^{-1}$  es asignada para la absorción de la  $\gamma$  lactona alfa-beta no saturada. Una banda localizada en 1745  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la  $\gamma$  lactona con doble ligadura exocíclica.

La absorción en el UV  $\lambda$  212 nm ( $\epsilon = 19917$ ) confirma la presencia de la  $\gamma$  lactona  $\alpha$ - $\beta$  no saturada, (figura 4)

Una señal compleja observada a través del espectro de RMN en 4.82 ppm es asignada para el protón de C-14. Un multiplete centrado en 7.3 ppm que integra para 2 protones se asigna a los protones de C-16. Un triplete en 6.6 ppm corresponde al protón vinílico en C-3. El protón base del acetato se observa como una señal ancha en 5.5 ppm. Un singulete que integra para 3 protones en 2.1 ppm corresponde a los protones del acetato.

Es así como, a través de los datos espectroscópicos anteriores, se confirma la obtención de la  $\gamma$  lactona alfa-beta no saturada (XIX) por oxidación del anillo furánico de la bacchofertina (XVIIIa) con perácidos en la presencia de ácido p-toluensulfónico y con calentamiento.

El eritrodíol (XXa) aislado de la Baccharis conferta, y su diacetato (XXb) presentan las propiedades físicas y los datos espectroscópicos descritos en la literatura.<sup>27</sup>

El diacetato del eritrodíol (XXb) analiza para  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$ .

El diacetato del eritrodíol (XXb) se saponificó parcialmente con carbonato potásico de sodio para 1 equivalente, obteniéndose el monoacetato (XXc).

La saponificación se efectuó en la posición del carbonilo 28, lo cual se observa a través de su espectroscopía de RMN y de IR.

El espectro de IR muestra una banda en  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo oxhidrilo. Una banda en  $1710\text{ cm}^{-1}$  se asigna al carbonilo del acetato. Y una banda en  $1250\text{ cm}^{-1}$  corresponde al puente etéreo del acetato.

En el espectro de RMN se tienen las siguientes señales: el proton base-- del acetato de C-3 se observa como una señal ancha en 4.5 ppm. Una señal com-- pleja centrada en 3.6 ppm corresponde a los 2 protones del alcohol secundario. Y un singulete en 2.02 ppm corresponde a los 3 protones del metilo del acetato. Es a través de éste último espectro como se determinó la posición que se sapo-- nificó.

El eritrodiole (XXa) se oxidó con trióxido de cromo, obteniéndose el pro-- ducto XXI. El que se comprobó a través de su espectro de IR, observándose 2 -- bandas débiles en  $2900$  y  $2830\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la unión carbón-hidróge-- no de aldehído. Una banda en  $1700\text{ cm}^{-1}$  corresponde al carbonilo de una cetona de 6 miembros. El carbonilo del aldehído se observa en  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

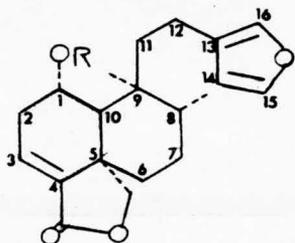
El ácido oleanólico (XXIIa) que se aisló como el producto más polar de la Baccharis conferta, y su acetato (XXIIb) presentan las propiedades ffsi-- cas y los datos espectroscópicos descritos en la literatura.<sup>27</sup>

El acetato del ácido oleanólico (XXIIb) analiza para  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ .

El acetato del ácido oleanólico (XXIIb) se esterificó con cloruro de -- tionilo en piridina, llevándose a cabo la formación del cloruro del ácido -- (XXIIc) en pocos minutos, que por cristalización con acetona-metanol se obtu-- vo el éster (XXIId).

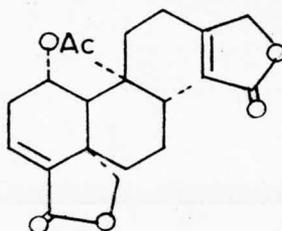
A través del espectro de RMN se observa una señal simple en 3.6 ppm que integra para 3 protones y se asigna a los protones del éster. Una señal sim-- ple en 2.1 ppm. corresponde a los protones del acetato.

Aislamiento de productos de las semillas de guanábana (Ano-

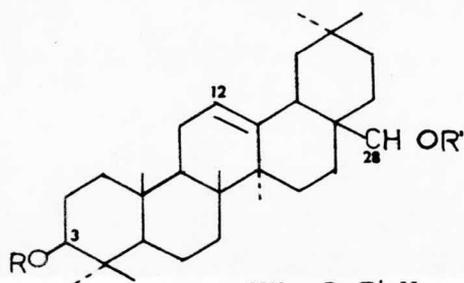


XVIIIa, R=H

b, R=Ac



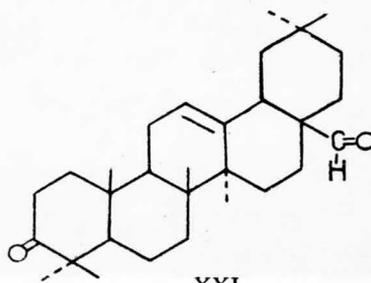
XIX



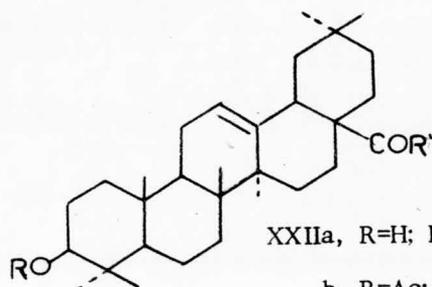
XXa, R=R'=H

b, R=R'=Ac

c, R=Ac; R'=H



XXI



XXIIa, R=H; R'=OH

b, R=Ac; R'=OH

c, R=Ac; R'=Cl

d, R=Ac; R'=OMe

na muricata). - La facilidad de recolección de semillas de guanábana despertó el interés de hacer un estudio de ellas.

Siendo las anonáceas, tal vez una de las familias más representativas en Filipinas, en donde muchas especies son endémicas. También abundan en América del Sur y en México, de donde son originarias varias especies.<sup>28</sup>

En 1941 Meyer aisló 2 alcaloides de la corteza de la Anona muricata y que son la muricina y la muricinina, que causan un efecto depresivo en los conejos.

De semillas de Anona muricata se han aislado amiloides y galactomanas constituyendo éste último un segundo componente de polisacáridos.<sup>29</sup>

Las semillas de Anona squamosa contienen un 14 % de aceite, el que está constituido principalmente de glicéridos. Los ácidos grasos de los glicéridos de éstas semillas se encuentran distribuidos en las siguientes proporciones:<sup>30</sup>

Acido oleico-----	18.1 %
ácido linoleico-----	55.2 %
ácido palmitico-----	14.7 %
ácido esteárico-----	10.7 %
ácido cerótico-----	0.9 %
liquido no identificado-----	0.3 %
materia no sapoficable-----	0.2 %

Éste último contiene un 15 % de sitosterol.

El tratamiento que se efectuó a las semillas de guanábana, fue bajo las mismas condiciones en que se procesaron las semillas de naranja y toronja.

Del tratamiento de semillas secas de guanábana se obtuvieron los siguientes resultados:(Tabla III).

Tabla III.

Numero de Extracciones:	Productos:	Cantidades (g)
4 Hexano	glicéridos	102.0
4 Benceno	glicéridos	4.0
	sólido	12.3
2 Acetato de etilo	sólido	6.2
2 Etanol	sólido	5.4

El aceite obtenido de los extractos de hexano y benceno se combinaron y se purificaron. Obteniendose así un rendimiento del 24 %.

El sólido grumoso obtenido de las extracciones de benceno, acetato de etilo y metanol, se combinó, ya que resultó ser una mezcla de los mismos ~~com~~ponentes. La mezcla anterior se cromatografió y recromatografió para la obtención del éster (XXIII) que resultó ser insoluble en hexano y soluble en los demás disolventes.

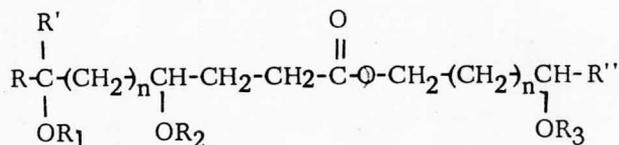
El espectro de IR para el compuesto XXIII presenta una banda en  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos oxhidrilos. Una banda en  $1745\text{ cm}^{-1}$  se asigna a un carbonilo de éster.

A través de espectro de RMN se observa una señal múltiple en 3.6 ppm correspondiente a los 2 protones del metileno que se encuentra unido al -- oxígeno del éster. Una señal ancha en 2.5 ppm corresponde a los 2 protones del metileno que se encuentra unido al carbonilo del éster. Se observa tam**bi**en la presencia de protones de grupos oxhidrilos en 2.88 ppm como una señal ancha la que desaparece en presencia de agua deuterada. Este espectro - integra para 50 protones.

El éster (XXIII) analiza para  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_5$ . El espectro de masas coincide con el peso molecular de su estructura.

Es así como, a través de dos datos espectroscópicos, se sabe que el -- compuesto XXIIIa es un éster de cadena larqa con 3 grupos oхhidrilos.

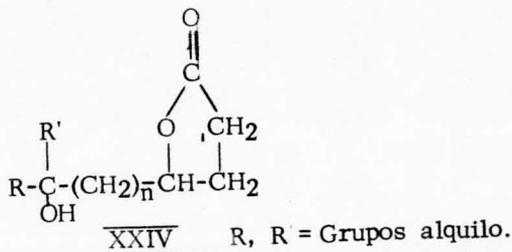
Cuando se acetiló el compuesto XXIIIa, se observó, a través del espectro De RMN del producto acetilado XXIIIb correspondiente: 2 señales simples en 2.12 y 2.08 ppm que se asignan a los protones de 2 metilos de acetato. -- también se tiene la señal ancha característica para los protones base de --- acetato en 4.98 ppm.



XXIIIa,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$ ; R, R' y R''= Grupos alquilo.

b,  $\text{R}_1=\text{H}$ ;  $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{Ac}$ ; R, R' y R''= Grupos alquilo.

Cuando es éster XXIIIa se saponificó con hidroxido de sodio, se obtuvo de la fracción acuosa el producto XXIV que es una  $\gamma$  lactona. Se observó a -- través de su espectro de IR: Una banda en  $3400\text{ cm}^{-1}$  asignada para el grupo - oхhidrilo. Una banda en  $1760\text{ cm}^{-1}$  se asigna para la absorción de una  $\gamma$  lactona saturada.





## PARTE EXPERIMENTAL\*.

Aislamiento de glicéridos y de limonina (Ia).-la semilla de naranja se ca y molida\*\* (1.776 Kg) se extrajo sucesivamente con hexano, benceno, acetato de etilo y etanol al 96 %. Efectuándose 4 extracciones con hexano, 4 con benceno, 2 con acetato de etilo y 3 con etanol. Cada extracción se llevó a -reflujo a la temperatura de ebullición del disolvente respectivo durante 4 -horas, se filtró al vacío con la ayuda de celita y se destiló el disolvente a un volumen reducido. Se procedió de manera semejante con la semilla de toronja (535 g) seca y molida. Los resultados obtenidos en las diferentes ex--tracciones se observan en la Tabla I.

Se combinaron los residuos que contenían el aceite y se evaporaron a -sequedad. Obteniéndose 790 g de glicéridos de semilla de naranja, con un rendimiento de 45 %, y de 243 g de glicéridos de semilla de toronja, con un rendimiento de 46 %.

\* Los espectros de ultravioleta se determinaron en etanol al 96% en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 202. Los espectros de infrarrojo, se determi--naron en espectrofotómetros Perkin-Elmer modelos 337 y 567. Los espectros -de resonancia magnética nuclear se determinaron, en un espectrofotómetro --Varian A-60 en solución de deuterocloroformo-dimetilsulfóxido ó deuteroclo--roformo, los desplazamientos químicos están dados en ppm (  $\delta$  ) referidos al tetrametilsilano como referencia interna. Los espectros de masas se deter--minaron en un espectrometro de masas Hitachi-Perkin Elmer RMU 6D. Los pun--tos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y no están co--rregidos. Las cromatografías se efectuaron en silicagel 60 Merck (70 a 230 mallas) y en alúmina Alcoa F-20 (80 a 200 mallas). Para cromatografías en capa fina se utilizaron cromatoplacas de silicagel F-254 de: 2 mm de espe--sor (20 X 20 ); y de 0.25 mm de espesor ( 5 X 10 )., usando como revelador -sulfato cérico en solución al 1 % en ácido sulfúrico 2 N. Los microanálisis fuern hechos por el Dr. F. Pasher en Bonn Alemania.

\*\* Las semillas de naranja y de toronja se molieron en un molino de -carne marca Hobart.

Los glicéridos se diluyeron con hexano (400 ml) y la solución se pasó a través de una capa de alúmina, obteniéndose así un aceite amarillo y transparente. IR  $\nu_{\text{máx.}}^{\text{nujol}}$  3010 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  (dobles ligaduras). RMN  $\delta$  5.28 ppm(m, dobles ligaduras).

Al concentrar a un volúmen reducido el disolvente de los extractos de benceno, acetato de etilo y etanol, cristalizó la limonina (Ia) en las cantidades indicadas en la Tabla I. Se combinaron las fracciones de limonina (Ia) y se recrystalizaron de acetona, con p.f. de 297-298°. La limonina (Ia) es poco soluble en los disolventes usuales.

Las aguas madres de la limonina (Ia) obtenidas de las extracciones de benceno, acetato de etilo y etanol de las semillas de naranja, se concentraron a sequedad (35 g). Este residuo se cromatografió en columna de sílice, - obteniéndose de las eluciones de: hexano-acetato de etilo al 5 %, glicéridos\* (10.5 g); y de hexano-acetato de etilo 1:1, la limonina (Ia) 0.920 g, con - pf. de 294-296°.

Los rendimientos de la limonina (Ia) se observan en la tabla I. IR ---  $\nu_{\text{máx.}}^{\text{nujol}}$  1603 y 1500 (furanó); 1750 ( $\delta$  lactonas saturadas); 1705  $\text{cm}^{-1}$  (cetona de 6 miembros). RMN  $\delta$  7.52 (s, H-21 y H-22); 6.42 ( $\alpha$ , H-22; J=1.5 Hz); 5.52 (s, H-17); 4.7 (d, 2H-19; J=10 Hz); 4.12 (m, H-1); 4.08 (s, H-15); 2.8 (señal compleja, 2H-2); 1.3 (s, 6H, Me en C-4); 1.17 (s, 3H, Me en C-8); 1.1 ppm (s, 3H, Me en C-13).

Reducción de la limonina (Ia) con cloruro cromoso. - A una solución de cloruro cromoico (10 g) en agua (50 ml), se le agregó polvo de zinc (10 g) y HCl (3 ml), a ésta mezcla se le pasó una corriente de  $\text{CO}_2$ , el cambio de un color verde a un azul intenso, indicó la formación de la sal cromosa, el cual se efectuó en 25 minutos con agitación ocasional. La solución de color azul, decantando el zinc, se agregó rápidamente a otra de limonina (Ia; 400 mg) en

\* Esta fracción de glicéridos está incluida en el rendimiento dado anteriormente.

acetona (60 ml), y enseguida se tapó la mezcla de las 2 soluciones. El tiempo de tiempo de reacción se controló por cromatografía en capa fina de sílice,-- siendo éste de 4 días. Una vez terminada la reacción se agregó acetato de sodio (2 g) y se evaporó a sequedad al vacío. Se agregó agua y se extrajo con -- acetato de etilo. La fracción orgánica se lavó con agua, con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y por último con agua a pH neutro; se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. -- Se obtuvo la desoxilimona ( III; 205 mg ) con un rendimiento de 56%. Se recristalizó de acetona-eter isopropílico, con pf. de 236-238°. IR.\*  $\begin{matrix} \text{nujol} \\ \text{max.} \end{matrix}$  1747 --- (  $\delta$  lactona); 1710 (  $\delta$  lactona  $\alpha$  -  $\beta$  no saturada); y  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (cetona cíclica). RMN\*  $\delta$  6.8 (s, H-15); 4.16 (t, H-1); 1.4 (s, 3H, Me en C-8); 1.26 (s, 3H, Me en C-4); 1.22 (s, 3H, Me en C-4); 1.16 ppm (s, 3H, Me en C-13).

Reducción de la limonina (Ia) con  $\text{NaBH}_4$  .- A una solución de limonina (Ia; 1 gr) en metanol (400 ml) con enfriamiento en baño de hielo, se le agregó lentamente y con agitación,  $\text{NaBH}_4$  ( 1 g), la reacción fue controlada por cromatografía en capa fina de sílice. Después de 20 minutos, la mezcla de -- reacción se aciduló con ácido acético y se evaporó a sequedad al vacío. La - extracción se efectuó con acetato de etilo, se lavó con agua a pH neutro, se seco con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Al enfriar se obtuvieron cristales --- de epilimonol (XIa ; 400 mg) con un rendimiento de 52%. La recristalización se efectuó en cloroformo-eter isopropílico dando un pf. de 266-268°. IR ---  $\begin{matrix} \text{nujol} \\ \text{max} \end{matrix}$  3435 (alcohol); 1740 (  $\delta$  lactonas saturadas);  $1605 \text{ cm}^{-1}$  (cetona de 6 miembros). RMN 4.55 ( s, 2H-19); 4.1 ( m, H-1); y 3.98 ppm (señal compleja, H-7).

Mesilato de epilimonol (XIb).- El epilimonol (XIa; 150 mg), se disolvió en piridina (3 ml) y se agregó cloruro de mesilo (0.5 ml), el tiempo de --- reacción fue de 4.5 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se virtió en agua. Se extrajo con acetato de etilo; éste se lavó con HCl diluí-

\* Se mencionan sólo aquellas señales características para las reacciones --- que se efectúan.

do, después con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y por último con agua a pH neutro; se seco con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Se obtuvo el mesilato de epilimonol (XIb; 65 mg) con un rendimiento de 37%. Se recrystalizó de acetona-eter isopropílico dando un pf de  $238-241^\circ$ . IR  $\triangleright$  película max. 1390, 1330 y  $1060\text{ cm}^{-1}$  (éster sulfónico). RMN  $\delta$  7.3 (s, H-21 y H-23); 6.38 (d, H-22; J=1.5Hz); 5.6 (s, H-17); 4.12 (s, H-15); 4.02 (m, 2H-19); 3.18 (s, 3H, Me sulfónico); 2.18 (s, 2H-2); 1.32 (s, 6H, Me en C-4); 1.21 (s, 3H; Me en C-8); 1.12 ppm (s, 3H, Me en C-13).

Oxima de la limonina (Ib).- A una solución de limonina (Ia; 500 mg), en metanol (300 ml), se agregó clorhidrato de hidroxilamina (1.25 g) y piridina (5 ml) y se llevó a reflujo durante 6 horas controlando la reacción por cromatografía en capa fina de sílice, posteriormente la mezcla de reacción se virrió en agua helada y se dejó reposar durante 20 minutos, el precipitado se filtró y se lavó con agua. Se obtuvo la oxima de la limonina (Ib, 470 mg) con un rendimiento de 91%, se recrystalizó de acetona-eter isopropílico dando un pf de  $259-262^\circ$ . IR  $\triangleright$  nujol max. 3400 (-OH); 1740 ( $\delta$  lactona saturada); 1680 y  $1465\text{ cm}^{-1}$  (C=N). RMN  $\delta$  4.0 (m, H-1); 3.84 ppm (s, H-15).

Acetoxima de la limonina (Ic).- La oxima (Ib, 400 mg) se acetiló con anhídrido acético (4 ml) en piridina (4 ml); la mezcla de reacción permaneció 1 hora en baño de vapor, en seguida se virrió en agua helada se dejó reposar durante 20 minutos; el precipitado formado se filtró y se lavó con agua, se obtuvo la acetoxima (Ic, 315 mg) con un rendimiento de 71%, se recrystalizó de acetona-eter isopropílico dando un pf de  $231-233^\circ$ . IR  $\triangleright$  película max. 1740 ( $\delta$  lactona saturada); 1705 (C=O); 1630 (C=N);  $1290\text{ cm}^{-1}$  (N-O-C). RMN  $\delta$  2.22 (s, 3H de acetato) 1.27 (s, 6H, Me en C-4); 1.18 (s, 3H, Me en C-8); 1.05 ppm (s, 3H, Me en C-13).

Transposición de Beckman de la oxima (Ib).- Una solución de la oxima de la limonina (Ib, 450 mg) en piridina (8 ml) fue tratada con cloruro de tosilo (600 mg); la mezcla de reacción se calentó en baño de vapor durante

6 horas, el exceso de piridina se destiló. La mezcla de reacción se extrajo con cloroformo, se lavó con agua, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. El residuo fue decolorado en cloroformo con tonsil, se filtró y se concentró, posteriormente se cristalizó de acetona-eter isopropílico, obteniéndose 90 mg --- de la lactama de la limonina (XII) y 20 mg adicionales al cromatografiar en - capa fina de sílice las aguas madres, usando como eluyentes acetato de etilo eter isopropílico 3:1. El rendimiento que se obtuvo fue de 25 %, se recristalizo de acetona-eter isopropílico dando un pf de 250-252°

La lactama de la limonina (XII) (80 mg) se disolvió en piridina (2 ml) y se calentó en un baño de vapor durante 1.5 horas, después se virió en agua helada, se dejó reposar durante 20 minutos, se extrajo con acetato de etilo y se lavó con agua hasta pH neutro, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se concentró y se - cristalizó de acetona-eter isopropílico dando un pf de 254-256° IR  $\begin{matrix} \searrow & \text{Película} \\ & \text{máx.} \end{matrix}$  3180, 1650, 1290 ( lactama cis); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  lactonas). RMN  $\delta$  8.13 (m, H de - la lactama; 3.73 ppm (s, H-15). El espectro de masas presentó un  $\text{M}^+$  de m/e=485 de acuerdo al peso molecular de  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}$ . Anal: Calc. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}$ : N, -- 2.89%. Encontrado; N, 2.71%.

Oxidación de la limonina (Ia) con ácido m-cloroperbenzoíco. - A una solución de limonina (Ia) (600 mg) en cloroformo (100 ml) se le agregó ácido - m-cloroperbenzoíco (800 mg) y ácido p-toluensulfónico (50 mg), la mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 8 horas, el progreso de la reacción se -- controló por cromatografía en capa fina de sílice. La mezcla de reacción se - evaporó a sequedad al vacío, se extrajo con acetato de etilo, se lavó 2 veces con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  saturada y por último con agua a pH neutro, --- se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y se concentró. Se obtuvieron cristales brillantes de la lactona de enol (XIIIa) (280 mg), con un rendimiento de 37 %. Se recristalizó de acetona-eter isopropílico dando un pf. de 250-252° IR  $\begin{matrix} \searrow & \text{película} \\ & \text{máx} \end{matrix}$  1805 -- ( $\gamma$  lactona  $\beta$ - $\gamma$  no saturada); 1750 ( $\delta$  lactonas); 1705 (cetona cíclica);

1660  $\text{cm}^{-1}$  (doble ligadura). RMN  $\delta$  6.31 (señal ancha, H-23); 6.1 (d, H-22; --- J=1.5 Hz); 5.2 (d, H-17; J=1.5 Hz); 4.7 (señal ancha, 2 H-19; J=16 Hz); 4.15 (m, H-1); 4.1 (s, H-15); 3.75 (d, H-20); 2.78 (m, 2H-2); 1.24 (s, 3H, Me en C-13); 1.16 (s, 3H, Me en C-4); 1.08 (s, 3H, Me en C-4); 1.03 ppm (s, 3H, Me en C-8). UV  $\lambda_{\text{máx}}$ . 232 nm ( $\epsilon = 450$ ). Anal: Calc. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9$ : C, 64.18; H, 6.22; O, 29.60%. Encontrado: C, 63.72; H, 6.37; O, 29.92%.

Hydrogenación de la lactona de enol (XIIIa). Una solución de la lactona de enol (XIIIa) (420 mg) en ácido acético (30 ml) se hidrogenó con  $\text{PtO}_2$  (150 mg) (prehidrogenado). Cuando se terminó la absorción de hidrógeno (8 horas) se filtró el catalizador, lavándolo con metanol. La solución se evaporó a sequedad al vacío, obteniéndose una mezcla de productos (400 mg). A la mezcla anterior se le agregó acetato de etilo y se extrajo con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  saturada y bien fría, posteriormente ésta fracción se dejó caer sobre otra -- que contenía HCl también frío, a ésta fracción se le agregó posteriormente NaCl se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua a pH neutro, se secó con --  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. El ácido XIVa de la fracción anterior, cristalizó de etanol-éter isopropílico (100 mg) con un rendimiento de 23 % y con pf. de 185-189° IR  $\nu_{\text{máx.}}^{\text{KBr}}$  3450, 1695 (ácido); 1750 ( $\delta$  lactonas); 1705  $\text{cm}^{-1}$  (ε--tona de 6 miembros).

Esterificación con diazometano del ácido XVII<sub>a</sub>. El ácido XVII<sub>a</sub> (90 - mg) se trató con una solución etérea de diazometano (obtenido de 1 g de -nitroso metilurea). La solución etérea se lavó con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y después con agua a pH neutro, se secó posteriormente con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Por cromatografía en columna de alúmina, se aisló el producto XVIII (20 mg) de las eluciones de benceno-acetato de etilo al 5%. Se cristalizó de acetona-éter isopropílico dando un p.f de 246-248° RMN  $\delta$  3.68 ppm (s, 3H, Me del éster).

Fotólisis de la limonina (Ia).- La limonina (Ia) (1 g) se disolvió en metanol (300 ml) y tetrahidrofurano (20 ml), llevándose a ebullición hasta que se evaporara éste último. La solución se pasó a un tubo de cuarzo, haciéndole pasar una corriente de nitrógeno durante 30 minutos, procediendo después a irradiar con lámparas de una longitud de onda de 257 nm\* el progreso de la reacción se controló por cromatografía en capa fina de sílice, completándose la reacción en un tiempo de 6 horas. La solución se evaporó a sequedad al vacío, obteniéndose la fotolimonina (XV) (450 mg), con un rendimiento de 45%. Se recrystalizó de acetona-éter isopropílico, dando un pf de 223-226°. IR. --  $\nu_{\text{max}}$  2860, 2840, 1445, 1705 (aldehído); 1740 ( $\delta$  lactonas); 1410  $\text{cm}^{-1}$ . -- ( $\text{CH}_2=\text{C}^{\text{R}_1}_{\text{R}_2}$ ). RMN  $\delta$  9.75 (s, H-7); 5.33 (d, 2H-8; J=2 Hz); 4.08 (m, H-1); 3.95 (s, H-15); 1.32 (s, 3H, Me en C-13); 1.14 (s, 3H, Me en C-4); 1.00 ppm (s, 3H Me en C-4).

Reducción de la fotolimonina (XV con  $\text{NaBH}_4$ .- A una solución de la fotolimonina (XV) (250 mg) en metanol (150 ml) se le agregó  $\text{NaBH}_4$  (250 mg). La técnica que se siguió fue la misma que para la obtención del epilimohol (XIa). El tiempo de reacción fue de 10 minutos. Se obtuvo un aceite (180 mg) con un rendimiento de 72%. El aceite XVIIa no fue posible de cristalizar.

Acetilación del producto XVIIa.- El aceite XVIIa (180 mg) se acetiló anhídrido acético (2 ml) en piridina (2 ml) bajo las condiciones usuales. El producto acetilado XVIIb (30 mg) fue purificado por cromatografía en capa fina de sílice usando como eluyentes benceno-acetato de etilo 1;4. Este producto no cristalizó. IR  $\nu_{\text{max}}$  3020 ( $\text{CH}_2=\text{C}^{\text{R}_1}_{\text{R}_2}$ ); 1740, 1250 (acetato); 1750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  lactonas saturadas). RMN  $\delta$  4.1 (m, H-7); 2.08 (s, 3H acetato); 1.28 (s, 6H, Me en C-4); 0.98 ppm (s, 3H, Me en C-13).

\* Se fotolizó en un aparato Photo Chemical Rayonet Cat. No. RPR-1000.

Aislamiento de componentes de Baccharis conferta.- La planta de Baccharis conferta fresca (6.84 kg) se extrajo 2 veces con etanol, los extractos se combinaron y se destilaron. Se hicieron extracciones de hexano, cloroformo y acetato de etilo de acuerdo con lo descrito en la literatura<sup>25</sup>. De las fracciones reunidas de cromatografías en columna de sílice de los extractos de hexano, cloroformo y de los lodos que parecían contener la bacchofertina (XVIIIa) se reunieron, y se hizo una recromatografía en alúmina, obteniéndose así los siguientes componentes: bacchofertina (XVIIIa) (0.710 g) de las eluciones de hexano-acetato de etilo 3:2; eritrodiool (XXa) (2.5 g) de las eluciones de hexano-acetato de etilo 4:1; y el ácido oleanólico (XXIIa) (0.600 g) de las fracciones de hexano-acetato de etilo 1:4.

La bacchofertina (XVIIIa) presentó un pf de 188-189° IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{CHCl}_3$  3450 (alcohol); 1750 ( $\gamma$  lactona  $\alpha$ - $\beta$  no saturada); 1500  $\text{cm}^{-1}$  (furano). RMN  $\delta$  7.4 y 7.8 (d, H-15 y H16); 6.38 (d, H-14; J=1.5 Hz); 6.65 (t, H-3); 4.45 ppm (señal compleja, H-1).

Acetilación de la bacchofertina (XVIIIa).- Se acetiló la bacchofertina (XVIIIa) (300 mg) bajo las condiciones usuales. Se obtuvo el acetato de la bacchofertina (XVIIIb) (210 mg) con pf. de 180-182° I.R.  $\nu_{\text{max}}$   $\text{CHCl}_3$  1740, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (acetato). RMN  $\delta$  5.5 (m, base de acetato); 2.1 ppm (s, 3H-acetato).

Oxidación del acetato de la bacchofertina (XVIIIb) con ácido m-cloroperbenzoico.- A una solución de acetato de bacchofertina (XVIIIb) (200 mg) en cloroformo (30 ml), se le agregó ácido m-cloroperbenzoico (350 mg) y ácido p-toluen sulfónico (20 mg) y se llevó a reflujo durante 1.5 horas. El progreso de la reacción se controló por cromatografía en capa fina. Se procedió de manera semejante que para la obtención de la lactona de enol (XIIIa) de la limonina. La  $\gamma$  lactona no saturada se aisló como la fracción más polar de una cromatografía en capa fina de sílice, usando como diluyentes cloroformo-

éter isopropílico 3:1 dando un pf. de 210-212° (70 mg), con un rendimiento de 30% del compuesto XIX. IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3010, 1670 (dobles ligaduras); 1780 y -- 1760 ( $\gamma$  lactona  $\alpha$ - $\beta$  no saturada); 1745  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$  lactona con doble ligadura exóclíca). RMN  $\delta$  7.3 (m, 2H-16); 6.6 (t, H-3); 5.5 (señal compleja, - base de acetato); 4.82 ppm (señal compleja, H-14). UV  $\lambda_{\text{máx}}$  212 ( $\epsilon =$  -- 19917).

El eritrodíol que se aisló presentó un pf de 200-203°. IR.  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3350 (alcohol); 1340 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  (metilos y metilenos). RMN  $\delta$  5.25 (m, H-12); 4.2 (m, H-3); 3.2 ppm (señal compleja, 2H-28).

Acetilación del eritrodíol (XXa).—El eritrodíol (XXa) (1.5 g) se acetiló bajo las condiciones usuales. Se obtuvo el diacetato de eritrodíol (XXb) ---- (1.150 g) con un rendimiento de 67%, se recrystalizó de cloroformo -metanol dando un pf. de 198-200°. IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  1740 y 1255  $\text{cm}^{-1}$  (acetato). RMN  $\delta$  5.3 (m, H-12); 4.5 (señal ancha, H-3); 4.3 (señal ancha, 2H-28); 2.2 ppm (s, 6H-acetato). El espectro de masas presentó un  $M^+$  de m/e = 526 de acuerdo al peso molecular de  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$ . Anal: Calc. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$ : C, 77.52; H, 10.33 O, 12.15%. Encontrado: C, 77.04; H, 11.29; O, 12.44%.

Saponificación parcial del diacetato de eritrodíol (XXb).—A una solución del acetato XXb (1 g) en metanol, se agregó otra de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (210 - mg) en agua (10 ml), el tiempo de reacción fue de 4 horas en baño de vapor. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad al vacío, después se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua y se -- seco con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Se obtuvo una mezcla, la que se cromatografió en columna de alúmina, obteniéndose de las eluciones de acetato de etilo-benceno 1:1 (180 mg) del monoacetato de eritrodíol (XXc) con un rendimiento de 47% y pf. de 224-227°. I.R.  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3500 (alcohol); 1710

y  $1250\text{ cm}^{-1}$  (acetato). RMN  $\delta$  4.5 (señal ancha, H-3); 3.6 (m, 2H-28); 2.02 ppm (s, 3H-de acetato).

Oxidación con Trióxido de cromo del eritrodioI (XXa).- A una solución de eritrodioI (XXa) (400 mg) en acetona (25 ml), y en baño de hielo se le agregó 10 gotas del reactivo de Jones, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y por último con agua, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Se obtuvo la cetona y el aldehído del eritrodioI (XXI) (320 mg) con un rendimiento de 81% y con pf. de 208-210° IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  1700 (cetona ciclica); 2900, 2830, 1670 y  $1420\text{ cm}^{-1}$  (aldehído).

El ácido oleanólico (XXIIa) que se aisló presentó por RMN  $\delta$  7.9 --- (s, H del grupo oxhidrilo del ácido); 5.2 (m, H-12); 3.7 ppm (señal compleja, H-3).

Acetilación del ácido oleanólico (XXIIa).- El ácido oleanólico (XXIIa) (700 mg) se acetiló bajo las condiciones usuales. El acetato del ácido oleanólico (XXIIb) que se obtuvo (435 mg) presentó un pf. de 268-270° IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3400, 1700, 1285 (ácido); 1735 y  $1260\text{ cm}^{-1}$  (acetato). RMN  $\delta$  5.2 (m, H-12); 4.3 (señal ancha, base de acetato); 2.2 ppm (s, 3H; Me de acetato). El espectro de masas presentó un  $M^+$  de  $m/e = 598$  de acuerdo al peso molecular de  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Anal: Calc. para  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ : C, 77.06; H, 10.11; O, 12.83%. Encontrado: C, 76.70; H, 10.13; O, 13.20%.

Esterificación del acetato del ácido oleanólico (XXIIb).- A una solución de acetato del ácido oleanólico (XXIIb) (110 mg) en piridina (3 ml) con enfriamiento en baño de hielo, se le agregó 5 gotas de cloruro de tionilo, permaneciendo la reacción así durante 5 minutos, al cabo de los cuales, se virió en hielo, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con HCl diluido, después con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  y por último con agua, se se-

có con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Se criatalizó de acetona-metanol, obteniéndose así el ester XXII d (70 mg) con pf. de 226-228° RMN  $\delta$  5.3 --- (m, H-12); 3.6 (s, 3H-éster); 2.1 ppm (s, 3H; Me-acetato).

Aislamiento de productos de semillas de guanábana (Anona muricata). - Las semillas de guanábana (450 mg)secas, se molieron y se proceso de manera semejante que para las semillas de naranja y toronja. Se obtuvieron los resultados dados en la Tabla III.

Se obtuvieron 106.5 g de glicéridos con un rendimiento de 24%. Estos glicéridos fueron purificados como en el caso de los glicéridos de semilla de naranja y toronja.

Al concentrar las extracciones de benceno, acetato de etilo y etanol, se formó un precipitado, el que se filtró (23.9 g), que resultó ser una mezcla de productos. Se hizo una cromatografía en columna de sílice de la mezcla anterior, obteniéndose: de las eluciones de hexano-acetato de etilo 1:1 un sólido blanco (6.2 g) que resultó ser insoluble en hexano y soluble en los demás disolventes. El producto anterior fue una mezcla de 2 componentes, por lo que fue necesario recromatografiar en columna de sílice, obteniéndose de las fracciones de cloroformo-acetona 1:1 el éster XXIIIa -- (2.5 g) con pf. de 56-58° IR.  $\nu_{\text{máx.}}^{\text{CHCl}_3}$  3400 (alcohol); 1745  $\text{cm}^{-1}$  (éster). RMN  $\delta$  3.85 (m, 2H base de alcohol); 3.6 (señal compleja, 2H de metileno unido al oxígeno etéreo) 2.88 (m, 3H de oxhidrilo); 2.5 ppm (m, 2H-metileno unido a carbonilo). El espectro de masas presento un  $M^+$  de  $m/e = 430$ , el peso molecular coincide para  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_5$ . Anal: Calc. para  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . C, 69.20; H, 12.00, 18.92 %. Encontrado: C, 69.72; H, 11.72; O, 18.58.

Acetilación del éster XXIIIa. - La acetilación del compuesto (XXIIIa) (1 g) se efectuó bajo condiciones normales. El producto acetilado se purificó por cromatografía en columna de alúmina, obteniéndose de las eluciones

de hexano-benceno 1:1 el producto acetilado (XXIIIb) (600 mg), no cristali-  
zable. IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  1745 (éster); 1725, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (acetato). RMN  $\delta$  4.98 (m, -  
H base de acetato); 2.08 (s, 3H-acetato); 2.12 ppm (s, 3H-acetato).

Saponificación del éster XXIIIa.- A una solución del éster XXIIIa ---  
(500 mg) en metanol (20 ml), se agregó otra de NaOH (500 mg) en agua ( 2 --  
ml), se llevó a reflujo durante 2 horas, se evaporó a sequedad al vacío, se  
extrajo con acetato de etilo y se separó la fracción acuosa. Esta fracción  
se aciduló con ácido acético, se extrajo con acetato de etilo, posteriormen-  
te se lavó con agua, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró. Se obtuvo el prod-  
ucto XXIV (350 mg), resultó ser un aceite este compuesto. IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3400  
(alcohol); 1770  $\text{cm}^{-1}$  (lactona saturada).

Oxidación con trióxido del cromo del éster XXIIIa.-Se oxidó el éster  
XXIIIa, bajo las mismas condiciones que para la oxidación del eritrodol.  
El producto XXV que se obtuvo no cristalizó. IR  $\nu_{\text{máx}}^{\text{CHCl}_3}$  3495 (alcohol); 1750 --  
(éster); 1705  $\text{cm}^{-1}$  (cetona alifática)

## CONCLUSIONES.

- 1.- La facilidad con que se obtienen los glicéridos y el aislamiento de la limonina de semillas secas de naranja y toronja, con altos rendimientos, permite que los métodos empleados en esta tesis sean posibles de transformarse en prácticas de laboratorio muy instructivas para los estudiantes.
- 2.- El alto contenido de glicéridos en la semilla de naranja y toronja plantea la posibilidad de su industrialización, y establecer así, un recurso económico más en nuestro país. Las semillas de naranja y toronja son materias primas para la obtención de cantidades grandes de limonina - que permitirá un estudio amplio con el propósito de encontrarle aplicaciones en diferentes campos científicos.
- 3.- La oxidación de anillos furánicos con ácido m-cloroperbenzoico en presencia de ácido p-toluensulfónico y con calentamiento origina la formación de lactonas no saturadas.
- 4.- La irradiación de la limonina bajo las condiciones anteriormente descritas supera el rendimiento de uno de los fotoproductos descritos en la literatura.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Breaverman, J. B. S. Citrus Products.  
Interscience Publishers. N.Y. (1949).
- 2.- Martínez, G. M. Tesis de licenciatura. Aprovechamiento óptimo de la naranja. Fac. de Química. U.N.A.M.
- 3.- Kertesz, Z. I. The pectic substances.  
Interscience Publishers. N.Y. (1951).
- 4.- Higby, R. H. J. Amer. Chem. Soc. 60, 3013 (1938).
- 5.- Bailey's, D. Industrial oil and fat products. pág. 230.  
Interscience Publishers N.Y (1964).
- 6.- Dreyer, D. L. Phytochem. 5 367 (1966).
- 7.- Cole, W. J. and Julian, P. L. 19, 131 (1954).
- 8.- Dreyer, D. L. J. Org. Chem. 30 749 (1965).
- 9.- Emerson, O. H. J. Amer. Chem. Soc. 70 545 (1948).
- 10.- Dreyer, D. L. Fortschritte Der Chemie Organischer Naturstoffe 26 191 ---  
(1968).
- 11.- Maier, V. P. and Beverly, G. D. J. Food. Sci. 33 488 (1968).
- 12.- Maier, V. P. and Dreyer, D. L. J. Food. Sci. 30 874 (1965).
- 13.- Kefford, J. F. Adv. Food. Res. 9 285 (1959).
- 14.- Arigoni, D., Barton, D. H., Corey, E. J. and Jeger, O. Experientia 16 --  
41-48 (1960).
- 15.- Barton, D. H., Pradhan, S. K., and Templeton, J. F. J. Chem. Soc. -  
255 (1961).
- 16.- Emerson, O. H. Food. Technol. 3 248 (1949).
- 17.- Geissman, T. A. and Tulagin, V. J. Org. Chem. 11 760 (1946).
- 18.- Dreyer, D. L. Tetrahedron 21 75 (1965).
- 19.- Melera, A. Schaffner, Arigoni, D. and Jeger, O. Helv. Chim. Acta. 40 1420  
(1957).

- 20.- Kharasch, N. and Meure, C. Y. The Chemistry of Organic Sulfur Compounds. V. II. pág. 128-129.  
Ed. Pergamon Press LTD. N. Y. (1966).
- 21.- Cross, A. O. Introduction of Practical Infra-red Spectroscopy.  
Interscience Publications. Londres (1960).
- 22.- Elderfield, R. C. Heterocyclic Compounds. V. IX. pág. 249-250.  
John Wiley. N.Y. (1967).
- 22.- Blatt, A. H. Organic Reactions. V. VIII. pág. 378-401.  
Ed. Broad. N. Y. (1974).
- 24.- Dreyer, D. L. and Rigod, J. F. J. Org. Chem. 39 263 (1974).
- 25.- Guerrero, C. R. R Romo de Vivar, A. Rev. Latinoamer. 4 178 (1973).
- 26.- Bahlmann, F. und Zdero, Ch. Chem Ber. 109 1450 (1976).
- 27.- Yamaguchi, I. K. Spectral Data of Natural Product.  
Publishing Co. N. Y. (1970).
- 28.- Gutierrez-Santos. The. Philippine J. of Sci. 96 407 (1967).
- 29.- Kooiman. Pytytochem. 6 1665 (1967).
- 20.- Hilditch, T. P. The Chemical Constitution of Natural Fats. pág. 137.  
John Wiley & Sons Inc. U.S.A (1944).

