

19  
20



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores "Cuautitlán"

## ESTUDIO QUIMICO DE Flourenacia laurifolia

### T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO  
BIOLOGO

P R E S E N T A :

FLORES SALINAS MA. DE LOURDES

D I R E C T O R :

DR. CARLOS GUERRERO R.



Cuautitlán Izcalli, Edo. de México 1986



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 está 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.

I N D I C E :

- I       INTRODUCCION.
- II       GENERALIDADES  
          (BIOSINTESIS DE FLAVONOIDES)
- III      PARTES EXPERIMENTAL.
- IV      DISCUSION DE RESULTADOS
- V       RESUMEN Y CONCLUSIONES
- VI      BIBLIOGRAFIA
- VIII    ESPECTROS.

## INTRODUCCION

## O B J E T I V O

1. Efectuar una revisión del género FLOURENCIA, conocer localización de las especies, las cuales han sido estudiadas químicamente y los compuestos encontrados en ellas.
2. Hacer un estudio químico de F. laurifolia, para determinar los compuestos que están presentes en ésta y compararlos con los previamente aislados.

Las compuestas son una familia de vegetales que por sus características ha sido estudiada y clasificada por botánicos durante estos dos últimos siglos, - con lo que se ha obtenido una gran cantidad de información de la familia.

A través de este tiempo, han surgido diversas maneras de clasificación, sin embargo, actualmente solo tiene pequeñas diferencias de la clasificación inicial<sup>1</sup>. Esta es la familia más grande de las angiospermas<sup>5</sup> y los límites establecidos dado por las estructuras florales así como la composición de las mismas las hacen muy interesantes.

La familia recibe su nombre de las cabezuelas compactas, que semejan flores - individuales pero que en realidad es una flor compuesta, donde bastante más de la mitad de los miembros de la familia, están constituidos por dos tipos - de flores en cada cabezuela.

Las flores centrales, llamadas disco son relativamente pequeñas, en general - perfectas, con corola regular y una semilla en el ovario. Mientras que las flores marginales (flores de rayos), son pistiladas<sup>5</sup> ó sólo femeninas<sup>4</sup>, neutras<sup>5</sup>, ó estériles<sup>4</sup>, sin embargo en muchas ocasiones tienen otro color ó son muy llamativas.

La familia de las compuestas ocupa un amplio rango de habitats y se encuentran en todos los continentes<sup>5</sup>, principalmente en regiones montañosas subtropicales ó latitudes tropicales, la diversidad es menos evidente en áreas montañosas y bordes semiáridos ó regiones desérticas<sup>1</sup>.

La mayoría de las especies de las regiones templadas son herbáceas, pero muchas de las regiones templado-cálidas y tropicales son arbustos y unas cuantas variedades son arboles<sup>5</sup>.

Dada la diversidad y abundancia de la familia, una gran cantidad ha sido utilizada para fines curativos, lo cual ha sido ocupado por los químicos orgánicos en turno, para explorar su química en orden de identificación de constituyentes<sup>1</sup> y más tarde para mejorar ó aumentar la acción farmacológica, ocupando los constituyentes como base.

Las compuestas son plantas que contienen una amplia variedad de metabolitos secundarios, los cuales presentan diversos esqueletos químicos básicos como los triterpenos, diterpenos y lactonas sesquiterpénicas, siendo estas últimas las más frecuentes, además de diversos constituyentes fenólicos como los flavonoides.

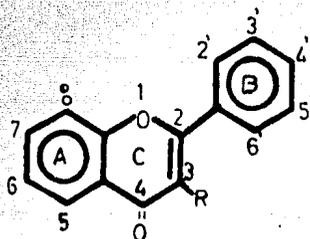
Los esqueletos de algunos metabolitos en ciertos casos son característicos de algunos géneros o especies por lo que son de gran ayuda para la clasificación de las plantas, a esto se le conoce como quimiotaxonomía.

**GENERALIDADES.**

De la gran cantidad de compuestos aislados de las plantas que han sido estudiadas, las flavonas forman un grupo numeroso, tanto por la variedad presente aislada como de los géneros de las plantas de donde se han obtenido.

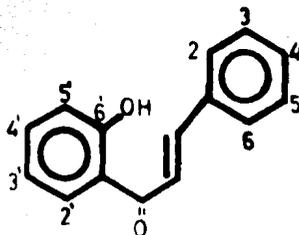
El nombre de flavona se ha empleado para nombrar la 2-fenilbenzopirona y fue sugerido inicialmente por Vonkostaneiki y Tambor.

El nombre de flavona ha sido completamente aceptado<sup>13</sup>, así como la numeración dada a los anillos y a los carbonos como se muestra:



Son flavonoides todos aquellos que siguen una relación  $C_6-C_3-C_6$  y sus derivados estructurales, cuando  $R=H$  es una flavona y los que tienen sustitución en la posición 3, son: si  $R = OH$  es un flavonol, si  $R = OH$  y no esta presente la insaturación en la posición 2-3 es un flavononol, si  $R=H$  y tampoco existe la insaturación es una flavanona, cuando el fenilo se encuentra en la posición 3 es isoflavona (diagrama II).

Las chalconas son estructuras parecidas, de las cuales se supone se derivan los flavonoides<sup>26</sup>, su numeración es diferente y se muestra así como la estructura a continuación.



Los derivados estructurales de los flavonoides constituyen el grupo más amplio de los fenoles naturales.

Los flavonoides presentan todos los matices de solubilidad, desde totalmente solubles en agua hasta insolubles en ella, pero solubles en eter etílico, pasando por los solubles en etanol, siendo por lo general insolubles en eter de petróleo<sup>27</sup>.

Las flavonas y los compuestos con ellas relacionados suelen ser amarillas y la intensidad de su color crece con el número de grupos hidroxilo presentes en la molécula, así como el aumento en el pH, las flavonas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza pero más frecuentemente en plantas superiores y en los tejidos juvenes, donde se encuentran los tejidos que contienen sabia.

Los flavonoides se disuelven en álcali dando soluciones amarillas que por adición de ácidos pasan a incoloras<sup>12</sup>.

Las reacciones generales de los anillos de las moléculas de la flavona es semejante a la de los anillos aromáticos, pero es más específica para las dihidroxiflavonas y sus éteres que se comportan como fenoles ó éteres en reacciones de sustitución.

Han sido reportados gran cantidad de reacciones de nitración, sulfonación, bromación y copulación de sales de diazonio para estos compuestos<sup>13</sup>.

El anillo C de la flavona generalmente es el responsable de las reacciones típicas de S.N.A. de estos compuestos<sup>13</sup>.

Los productos secundarios de las plantas es lo que generalmente se ha aislado de los vegetales, y es lo que la mayoría de las drogas vegetales deben su actividad terapéutica, sin embargo la producción de estos metabolitos secundarios dependen de los ciclos metabólicos fundamentales de los tejidos vivos, dentro de estas vías la secuencia del ácido sikímico parece ser la ruta importante para la biosíntesis de unidades de  $C_6 - C_3$  derivados del fenil propano a partir de carbohidratos.

La vía del ácido sikímico<sup>39</sup> es la responsable de la elaboración de los bloques aromáticos para la formación entre otros de las flavonas<sup>12</sup> como se muestra en el diagrama I.

Sin embargo, la hipótesis de Berch's<sup>28</sup>, propone a las chalconas como intermediarios de los flavonoides donde se considera que es una reacción específica de la biosíntesis de los flavonoides en la condensación enzimática de ácido-cumarfónico, activado con tres moléculas de malonil-CoA obteniéndose una chalcona o isoflavona como se muestra en el diagrama II

Por otra parte, otro tipo de compuestos derivados de las flavonas han sido aisladas, donde a partir de 1969, es cuando se presentan los reportes de la literatura especializada y en 1975, Mabry<sup>26</sup> menciona los compuestos con la característica de tener 5 átomos de carbono unidos al carbono 8, donde pueden formar un ciclo derivado del pirano ó solamente una cadena alquílica, cuando forma el ciclo se numera de la siguiente manera:

DIAGRAMA II

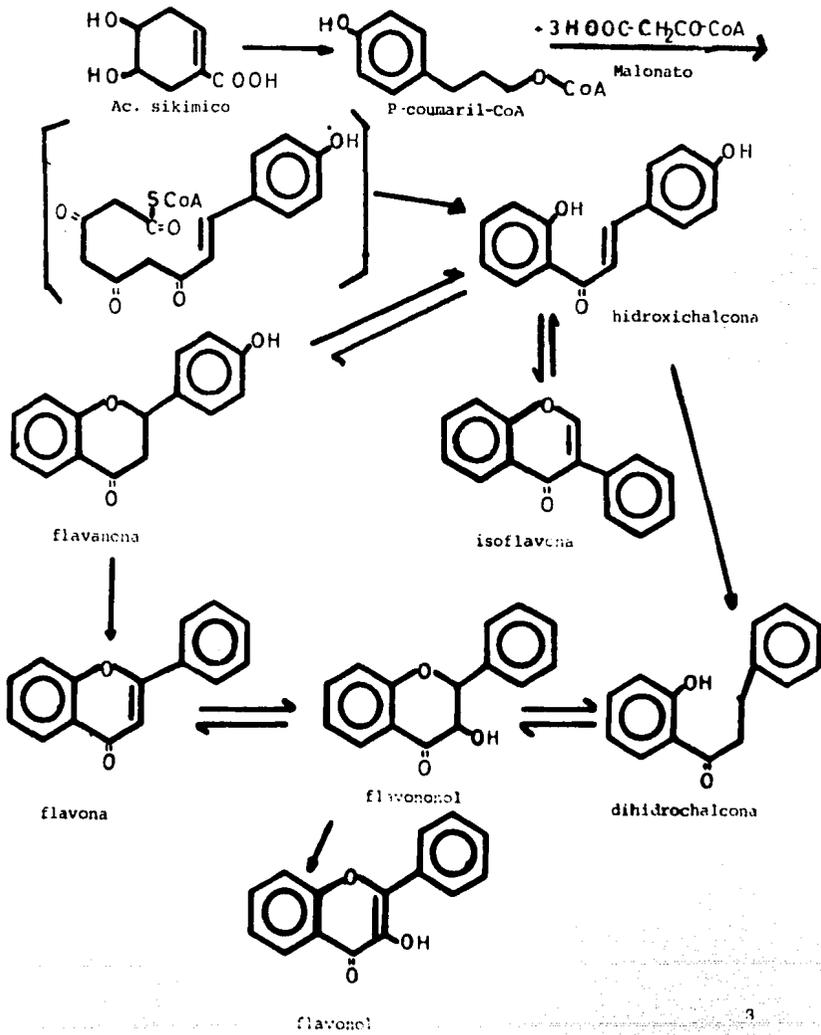
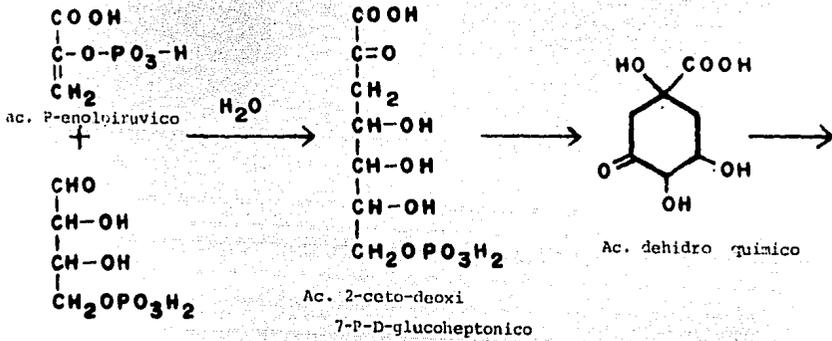
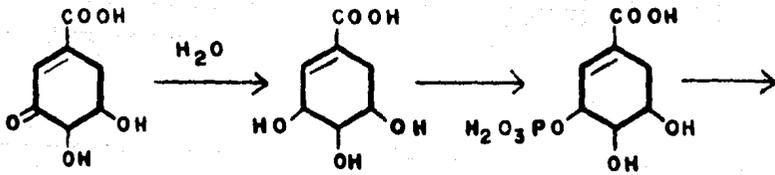


DIAGRAMA I



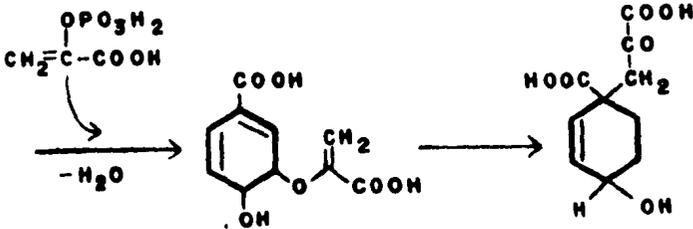
Eritrosa 4-P



Ac. dehidrosikimico

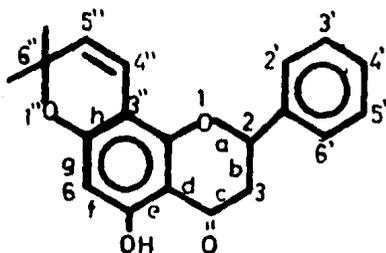
Ac. sikimico

Ac. sikimico 5-P



Ac. corisimico

Ac. prefénico

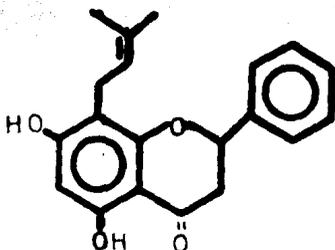


5, hidroxí-6'', 6''-dimetil-  $\Delta^2$ -dihidropirano  
[2'', 3''-h] flavanona.

El reporte de Mabry<sup>26</sup> menciona que es un alfa-alfa dimetil eter. A partir de entonces se han reportado<sup>33</sup> diferentes compuestos relacionados con esta estructura.

En 1978 Chen<sup>32</sup>, informa de un compuesto con el esqueleto base mostrado, el cual fue aislado de Tephrosia ovavata Merr (leguminoseae), el cual es ocupada por los pescadores de Taiwan en su labor. En 1984 Aguilar<sup>34</sup>, reporta el aislamiento de un compuesto con esta estructura base la cual fue aislada de Tephrosia major Midieli, y que son plantas correspondientes al mismo género.

EL COMPUESTO AISLADO PRESENTA LA SIGUIENTE ESTRUCTURA:



A la cual le corresponde el nombre de 5,7-dihidroxi-8-isopropenilflavanona, lo importante es que al efectuar reacciones para establecer la estructura, se obtuvieron derivados, uno de los cuales a excepción del oxidrilo en la posición 4' es el compuesto aislado en este trabajo.

De los estudios realizados a las plantas en México, muchos han sido inspirados en el uso común, producto de la tradición heredada de épocas anteriores a la conquista<sup>6</sup>, de las muchas especies que existen en el país a las compuestas se les ha dado una gran importancia para su estudio, pues muchas de las estructuras desconocidas en el primer tiempo, actualmente ya conocidas han servido como modelo para la síntesis de compuestos de actividad biológica y para promover el desarrollo dentro de la actividad de estructuras análogas, con mayor actividad terapéutica.

Un ejemplo de lo anterior es el caso de los insecticidas conocidos como piretrinas, de la especie *Pyretrum*, sin embargo a pesar de los conocimientos obtenidos, solamente 30 especies se han empleado comercialmente y solo 16 se encuentran en la Farmacopea.

La actividad terapéutica conocida de las plantas de la familia de las Compuestas es entre otras, antihepatotóxica, colerética, espasmolítica, antiflogística y antimicrobiana<sup>1</sup>.

De las 5451 especies de la familia de las Compuestas, distribuidas de todas las tribus, hay 1007 que están en 110 géneros de la tribu Heliantheae, la cual tiene aproximadamente 80 años de haber sido clasificada y una revisión propone que se incluyan 209 géneros. Esta tribu es una de las más grandes y con más diversidad morfológica de todas las que componen la familia de las Compuestas.

La heliantheae se divide en dos grupos y 15 subtribus, en el primer grupo, se encuentran 24 géneros, de los cuales son:

*Axiniphyllum*, *Balsamorhiza*, *Chomolepis*, *Encelia*, *Enceleopsis*, *Flourenzia*, *Geraea*, *Gymnolonia*, *Haplocalymma*, *Helianthella*, *Helianthus*, *Hymenostephium*, *Fostephane*, *Pappobolus*, *Phoebantus*, *Pinocarpus*, *Simsia*, *Syncretocarpus*, *Tetragonothaeae*, *Thithonia*, *Vigethia*, *Viguiera*, *Wythia*<sup>1</sup>.

Como se observa en este grupo se encuentra el género *Flourenzia*, el cual fue establecido por De Candolle en 1936, donde se incluían algunas plantas chilenas reportadas por Molina, que las dividió en dos grupos en uno incluía a las especies *F. aurifera*, con una variedad de *angustifolia* D.C. y *F. cerisea*

En el otro grupo, se encuentran las especies mexicanas F. laurifolia y F. cernua<sup>2</sup>.

A partir de 1980, se describen y clasifican las Flourencias que pertenecen al territorio de Argentina, sin embargo algunas especies fueron clasificadas inicialmente como Viguieras<sup>1,2</sup>.

El origen del género se considera que es de los trópicos del Nuevo Mundo, específicamente en México donde existe una gran cantidad de la taxa Heliantheae, sin embargo la diferenciación puede haberse desarrollado inicialmente en Sud América con subsecuente migración hacia el norte y su más amplia diversificación<sup>1</sup>.

El género Flourencia consta de 38 especies localizadas de la siguiente manera: Argentina (14), Bolivia (2), Chile(5), México (13) y Perú (4)<sup>3,2,7, 9, 10,11,14,15</sup>.

A continuación se da la lista de las especies que constituyen el género Flourencia y su localización por orden alfabético.



N O M B R E :

LOCALIZACION:

"ARGENTINA"

F. <u>blakeana</u> Dillon	Tucumán.
F. <u>campestris</u> Griseb	Sureste de Córdoba.
F. <u>grindelioides</u>	San Luis
F. <u>hirta</u> Blake	Cordillera de la Rioja
F. <u>hirtissima</u> Blake	Valle de Río Negro.
F. <u>leptopodia</u> Blake.	Provincia de la Rioja.
F. <u>macroligulata</u>	Jujuy.
F. <u>niederleinii</u> Blake	Sierra Tamantina.
F. <u>oolepis</u>	Pie de la Cuesta
F. <u>polycilata</u> Blake	Sierra Tamantina.
F. <u>ripensis</u>	Pasaje Río Turamento.
F. <u>sulfurens</u>	Jujuy.
F. <u>tortuosa</u>	Belén y Yucutula.
F. <u>tortuosa</u> gris.	Jujuy.

" BOLIVIA "

F. <u>fiebrigii</u> Blake *
F. <u>heterolepis</u> Blake *

" CHILE "

F. <u>atacamensis</u> Reiche *
F. <u>corumbosa</u> D.C. *
F. <u>gayana</u> Reiche *
F. <u>navari</u> *
F. <u>thurifera</u> *

" MEXICO "

F. <u>cerua</u>	Nte.Méx. y Sur de E.U.A.
F. <u>collodes</u>	Chiapas.
F. <u>dentata</u> Blake	Durango.
F. <u>glutinosa</u>	Oaxaca y Puebla.
F. <u>ilicifolia</u>	Sierra de Painas.
F. <u>laucifolia</u>	Cd.Victoria, S.L.P., Tampico

N O M B R E:

LOCALIZACION:

"MEXICO" (Cont.)

F. <u>microphylla</u>	Saltillo
F. <u>monticola</u> <u>Dillon*</u>	México
F. <u>prunglei</u>	Chihuahua y Durango.
F. <u>pulcherrima</u> <u>Dillon*</u>	México.
F. <u>resinosa</u>	Ixmiquilpan.
F. <u>retinophylla</u> <u>Blake</u>	Sierra de Páinas.
F. <u>solitaria.</u>	Coahuila

" PERU "

F. <u>angustifila</u> <u>Blake</u>	Ternua.
F. <u>macrophylla</u>	Matucana
F. <u>peruviana</u> <u>Dillon</u>	Región sur central
F. <u>polycephalla</u> <u>Dillon</u>	Región sur central.

De los estudios realizados del género Flourenzia tenemos el efectuado a F. cernua debido a los efectos tóxicos que presentan así como los efectos herbicidas reportados <sup>35, 38</sup> que a su vez es conocida como hoja sen entre los nativos <sup>35</sup>.

De las especies clasificadas botánicamente solo una parte ha sido estudiada químicamente las cuales se mencionan en la tabla I.

\* LAS REVISTAS NO FUERON ENCONTRADAS PARA SU CONSULTA.

T A B L A "I"

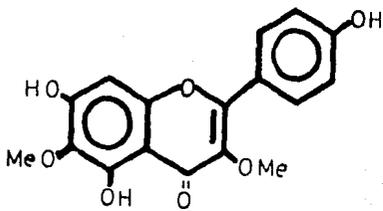
<u>ESPECIE</u>	<u>COMPUESTO AISLADO</u>	<u>NOMBRE COMUN</u>	<u>FIG.</u>
<i>F. campestris</i> <u>Griseb.</u>	Galectin-3,6-dimetileter <sup>16</sup> .		1
	Kaempferol-3,7-dimetileter Acido fluorencico <sup>17,19</sup>	Kumatacenin	2
<i>F. cernua</i>	4,5-dihidroxi-6,7-dimetoxi-flavona.	Circimaritina	3
	4',5,7-trihidroxi-6-metil-flavona <sup>20</sup> .	Hispidulin	4
	6-8-di-glucosilapigenina	Vicenin II	5
	6-C-xylosil-8-Cglucosilapi-genina	Vicenin I	6a
	6-Carabinopiranosil-8-C-glu-cosilapigenina.	Isosehaftoside	6b
	6-C-glucosil-8-C-arabinopira-nosilapigenina	Schaftoside	6c
	6-C-glucosil-8-Carabinosilapi-genina <sup>18</sup>	Neoschaftoside	6d
	Fluorensanodiol <sup>19,31</sup> .		6e
	3-O-metilquercetin <sup>18</sup>		7
	1,3-arachidobenicin <sup>19</sup>		8
	Derivados acetilénicos		9
Ángilato del Fluorensanodiol.		10-13	
Derivados de 4-hidroxiacetofe-nona <sup>25</sup> .		14	
<i>F. heterolepis</i> <u>Blake</u>	Derivados del cromeno.		15-27
	Derivados del toxol.		28-30
			31-33
			.../2

T A B L A "1"  
(Cont.)

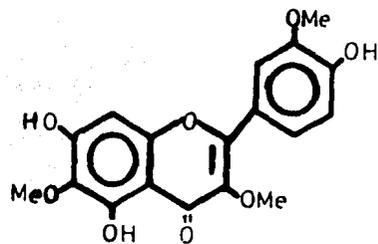
ESPECIE	COMPUESTO AISLADO	NOMBRE COMUN	FIG.
F. <u>heterolepis</u> <u>Blake</u>	Triterpeno di cetona		34
	Lupeolepoxido <sup>21</sup>		35
F. <u>ilicifolia</u> <u>Blake</u>	Kaempferol-3-metileter.		36
	Galeatein-6-metileter.		36a
	Galeatein-3,6-dimetileter.		36b
	Quercelaguin-3,6-dimetil- eter.	Axillarin	37a
	Quercelagenin 3,3,6trime- tileter.	Jaceidin	37b
	5,7-dihidroxi flavanona	Pinocembrin	38
F. <u>macrophylla</u> <u>Blake.</u>	Derivados de alantolactona.		39
	Derivados del Acido Costico <sup>22</sup>		40
F. <u>oolepis</u>	2,4-dihidroxi chlacona <sup>28</sup> .		41
	7-hidroxi flavanona		42
	Acido Illico.		43
	4-8-H-leudesm-11,(13)-en-12- diol <sup>23</sup>	Illico1	44
	Euparin <sup>23,29</sup>		45
F. <u>resinosa</u>	5,7-dihidroxi flavona <sup>16</sup> .	Crisina	46
		Criptomeridio1 <sup>30,24</sup>	47
	A-20-30-3-ceto-lupen-133- ol.	Resinona	48
	11-cetoepilupol.		49
	Lupeol <sup>24</sup> .		50
			.../3

T A B L A "I"  
(Cont.)

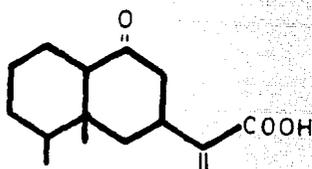
<u>ESPECIE</u>	<u>COMPUESTO AISLADO</u>	<u>NOMBRE COMUN</u>	<u>FIG.</u>
	3-cetoesterol.		51
	derivado acetilénico		13
	Angilato de Flourensadiol		52a
	Senecionato de Flourensadiol		52b
	Tiglato de Flourensadiol		52c
<i>F. retinophylla</i>			
<u>Blake.</u>	5,7-dihidroxi-flavonona.	Pinocenbrina	41
	Kaempferol-3,7-dimetileter	Kumatakenina	2



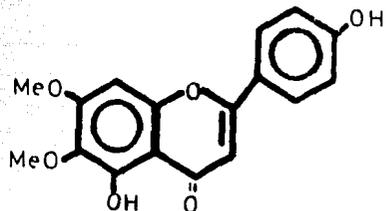
1



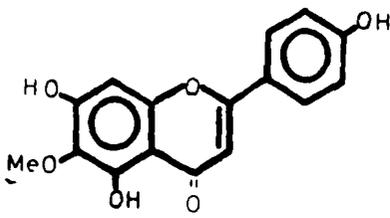
2



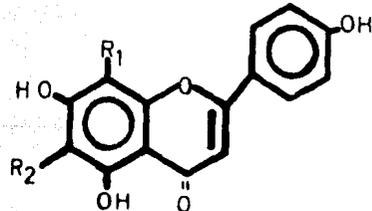
3



4

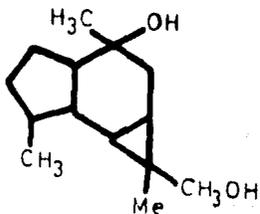


5

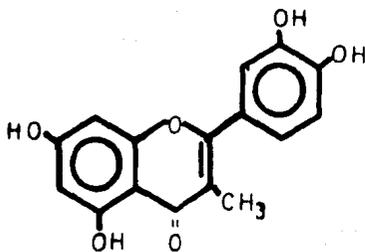


6

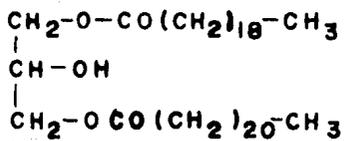
	a	b	c	d	e
R <sub>1</sub>	glc	xyl	glc	ara	ara
R <sub>2</sub>	glc	glc	ara	glc	



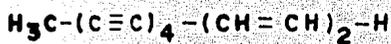
7



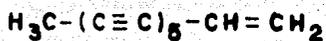
8



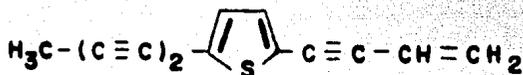
9



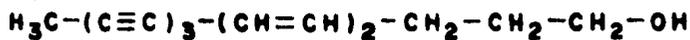
10



11

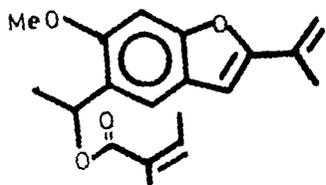


12

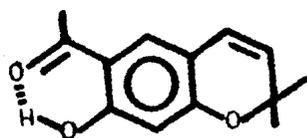


TRANS TRANS

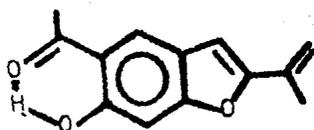
13



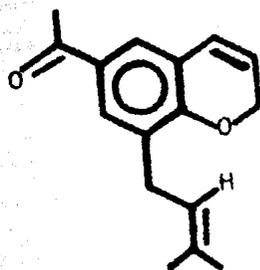
14



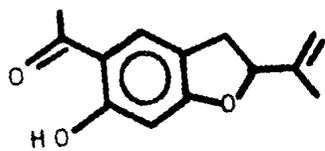
15



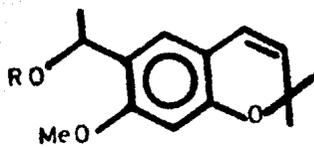
16



17



18



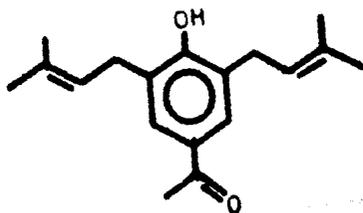
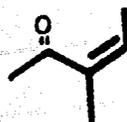
19

R

a

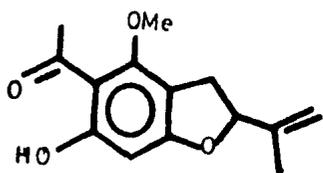
H

b

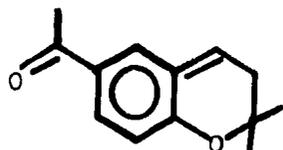


20

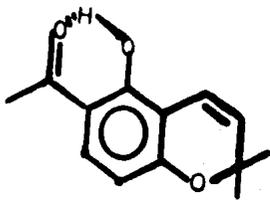
19



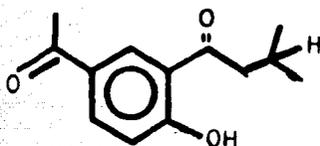
22



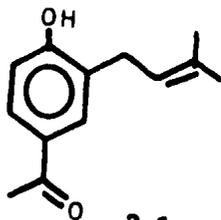
21



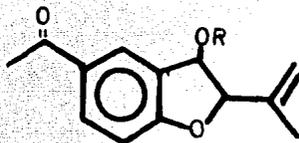
24



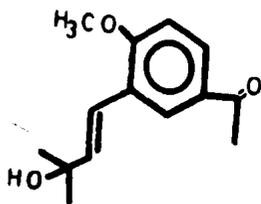
23



26

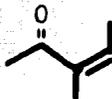


25

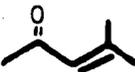


27

a



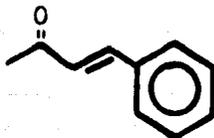
b

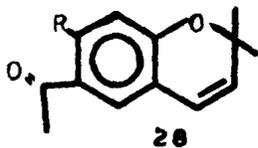


c

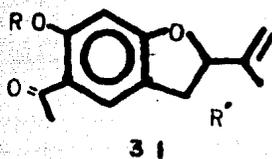
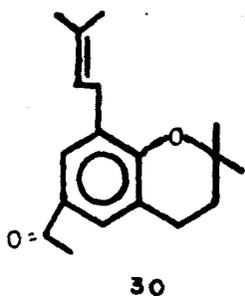
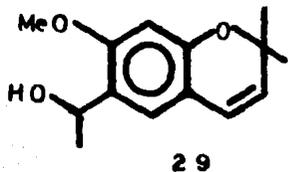


d

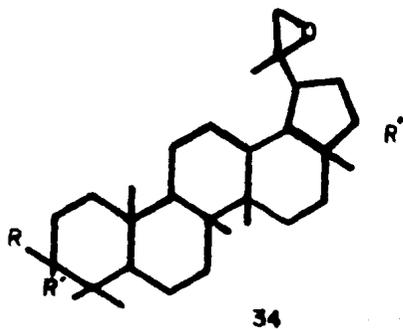
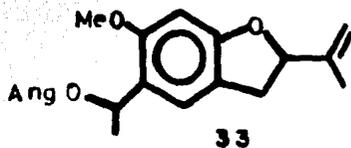
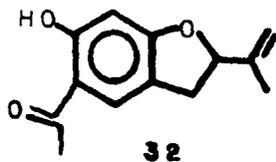




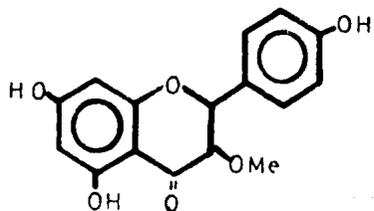
R  
 a H  
 b OH



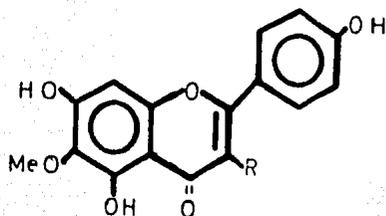
a b c  
 R H H Me  
 R' H OAng OAng



	a	b	c	d
R	O	O	O	OH
R'	O	O	O	H
R''	H	OH	OAc	H

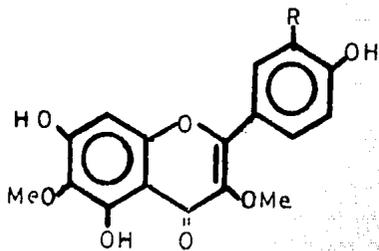


35



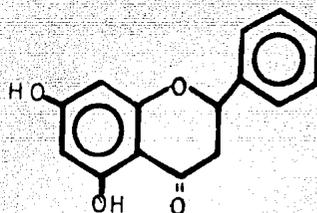
36

a b  
R OH OMe

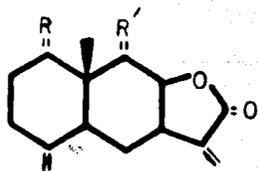


37

a b  
R OH OMe

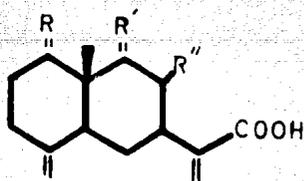


38



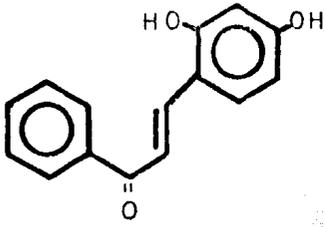
39

	a	b	c	d
R	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O
R'	OH, H	OH, H	O	H <sub>2</sub>

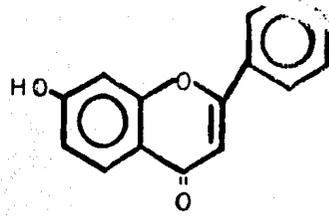


40

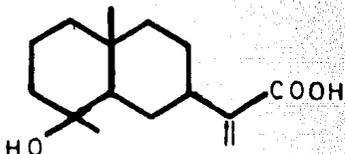
	a	b	c	d	e	f
R	O	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH, H
R'	H <sub>2</sub>	O	OH, H	OH, H	OH, H	OH, H
R''	H	H	H	H	OH	H



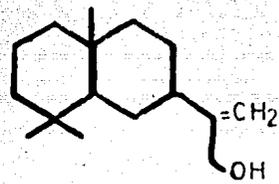
41



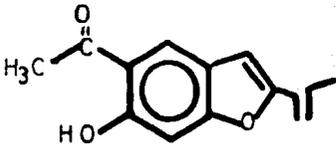
42



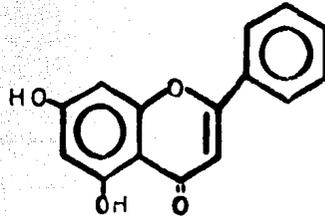
43



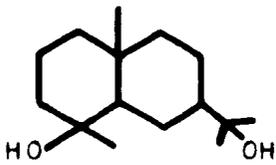
44



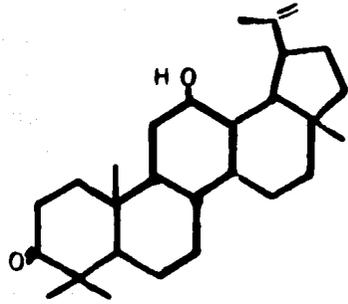
45



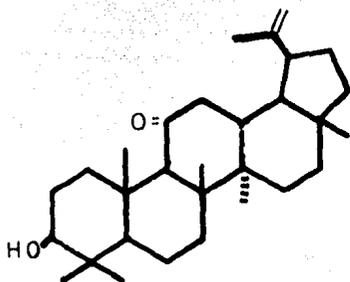
46



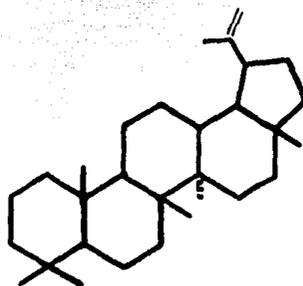
47



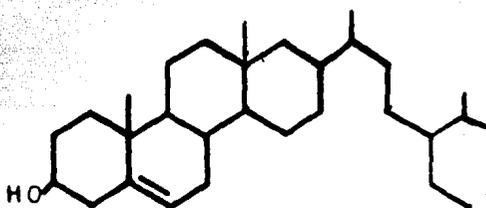
48



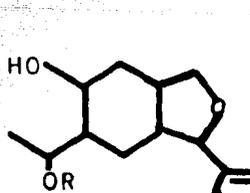
49



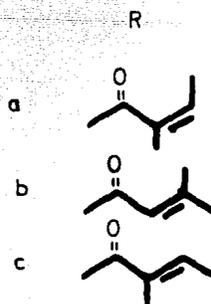
50



51



52



La *F. resinosa* ha sido objeto de diversos estudios efectuados en varios lugares, el primero fue en 1965 en el cual Estrada<sup>30</sup>, reportó haber encontrado 11-ceto-epi-lupol (49), Criptomeridiol (47), cetoestero (51), el siguiente estudio fue hecho por L. Rodríguez<sup>24</sup>, en 1972, quien reportó una flavona llamada Crisina (46), y el triterpeno  $\Delta$ -20-30-3-ceto-lupen-13-B-01, al que designó con el nombre de resinona (48).

A continuación en 1975 Bohlman reporta el aislamiento de otros compuestos que son: Angelato de Flourensanodiol (52a), Senecionato de Flourensanodiol (52b), Tiglato de Flourensanodiol (52c).

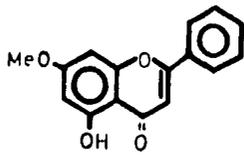
En 1985, esta planta fue nuevamente estudiada, pero se basó en el análisis de la resina foliar efectuado por Wollenweber<sup>37</sup>, el cual mostró un gran interés por la secreción resinosa que cubre las hojas y las ramas jóvenes de las que aisló Crisina (46), Tectocrisina (7-metilcrisina), (53), 3-metil-Kaempferol (25), Apigenina (54), las que se encontraron en cantidades apreciables.

También se reportó la presencia de 4-metil-apigenina (55), 7-4'-dimetilapigenina (56), galangina (57), 3-metil-galangina (58), 7-metil-galangina (59), 3,7-dimetil-kaempferol (12), pinobakina (60), metil-apigenina-(61), 3,4-dimetil-kaempferol (62), 3,3-dimetil-quercetina (63), las cuales ya habían sido aisladas de diferentes especies.

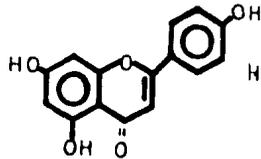
Como se ha podido observar, los diferentes estudios a la Flourensia resinosa, no se informa el aislamiento de los mismos compuestos, esto motivó a que se estudiara nuevamente la planta en las mismas condiciones en el INSTITUTO DE QUIMICA en 1985, de donde se aislaron\* e identificaron la crisina (I), metil-Crisina (II), Criptomeridiol(III) y el Acido Ilícico (IV).

Estos compuestos se han aislado con anterioridad de F. resinosa (I y IV) y de F. colensis (III) la metil crisina (II), se aisló de la secreción resinosa de la F. resinosa las estructuras se muestran a continuación:

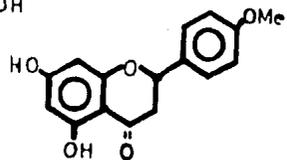
\* Los compuestos fueron aislados por la maestra Ana Lidia Pérez Castorena del Instituto de Química.



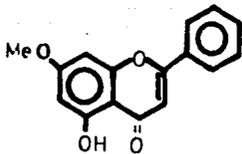
53



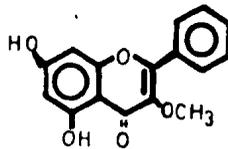
54



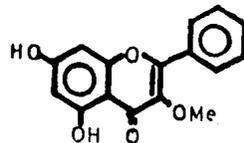
55



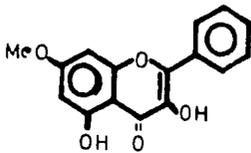
56



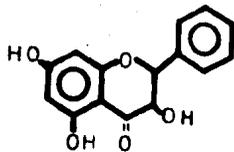
57



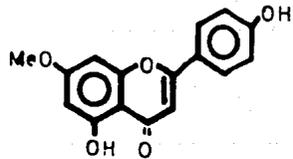
58



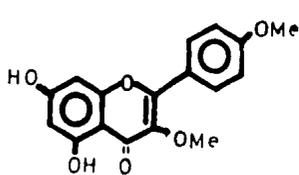
59



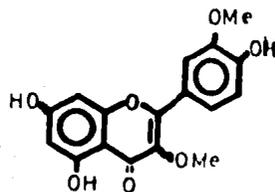
60



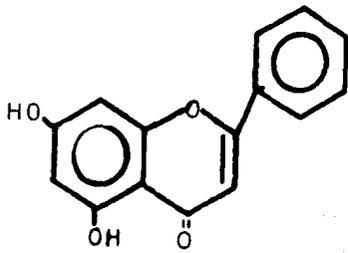
61



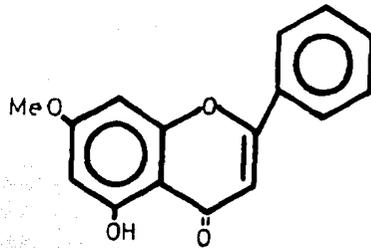
62



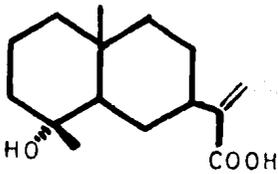
63



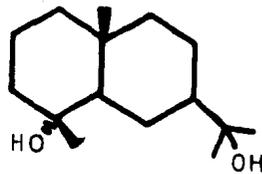
I



II



IV



III

PARTE EXPERIMENTAL

Esta planta fue clasificada por el Dr. José Luis Villaseñor Ríos del Instituto de Biología de la UNAM.

De 1.310 Kg. de hojas y flores secas de *Flourenzia laurifolia* recolectada el 22 de Octubre de 1983 en la carretera 101 a 60 Km. al oeste de Cd. Victoria Tamaulipas por el Dr. Carlos Guerrero, se obtuvieron dos tipos de extractos uno hexánico y otro con diclorometano.

Del extracto hexánico ya seco peso 29.2 grs. el cual fué cromatografiado en columna con sílica gel del que sólo se obtuvieron ceras.

Del extracto de diclorometano ya seco peso 135.5 grs. y también se cromatografió en columna de sílica gel (0.2-0.5 mm) en relación 20:1, ya con el extracto la columna se eluyó con diclorometano, diclorometano-acetona, acetona en orden de polaridad ascendente.

Las fracciones se analizaron por cromatoplasmas revelando con Sulfato Cérico en  $H_2SO_4$  1 N.

De las fracciones eluidas con diclorometano-acetona (95-5)%, se obtuvieron cristales amarillos que se purificaron por recristalización de acetona-diclorometano (70-30)%, obteniéndose 3.73 grs. que correspondió a una mezcla de dos compuestos.

A continuación se trabajó con placas preparativas de 1 mm (20 X 20) sílica gel 60 F, 264, en un sistema acetona-diclorometano (99-1) %, corriéndose tres veces, observándose las manchas al U.V., la que quedó mas cerca del punto de aplicación, corresponde a Crisina, y la que eluyó más, corresponde a oroxyli na.

Se recuperaron con acetona-diclorometano (99-1)%, la purificación fué por recristalización y se enviaron a espectroscopía.

La Crisina (A) tiene un  $pf.=289^{\circ}C$  y en el espectro de I.R. muestra bandas de absorción en  $3200\text{ cm}^{-1}$  -OH,  $2860\text{ cm}^{-1}$  C-H saturada,  $1700\text{ cm}^{-1}$  C=O de cetona,

insaturada, en  $1620\text{ cm}^{-1}$  de C=C y en  $1500 - 1550\text{ cm}^{-1}$ .

Para RMN  $^1\text{H}$  presenta una señal en 12.6 ppm, en 6.5 ppm de los protones aromáticos y en 7.5 ppm para H-6, en una estructura de una flavona.

En EM el ión molecular se presenta a  $M^+$  254, con una fórmula condensada de  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , para lo cual se designa la estructura de Crisina (A).

El compuesto OROXYLINA (B), se purificó en pequeña cantidad porque se descompone fácilmente, tiene  $\text{pf.}=208-210^\circ\text{C}$ . El espectro de I.R. presenta las bandas en  $3050\text{ cm}^{-1}$  - OH, en  $1650\text{ cm}^{-1}$  C=O,  $1620$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  de los aromáticos, en  $2840\text{ cm}^{-1}$  de C-H.

En RMN  $^1\text{H}$  a 6.6 ppm para (H-5) del anillo B monosustituido.

En EM el ión molecular se presenta en  $M^+$  284 que corresponde a la fórmula condensada  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (B).

De las fracciones eluidas con acetona-diclorometano (8:92) % se observaron unos cristales los cuales se separaron del aceite disolviendo éste con éter isopropílico-diclorometano (80-20)%, se designó la clave F C-6.

El compuesto se purificó por recristalización con acetona-diclorometano (80:20)%, obteniéndose en dos estados de pureza los cuales también son de color amarillo, pero con  $\text{pf.}=264-266^\circ\text{C}$  y se obtuvieron 930 mgs. los datos obtenidos en I.R. son: Muestra bandas de absorción a  $3280\text{ cm}^{-1}$  -OH,  $1600\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1650$  C=O,  $1480$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$  de los aromáticos.

En RMN  $^1\text{H}$  se observan señal en 6.7 ppm para los protones aromáticos en H-5, en 7.9 para H-6 para la estructura de una flavona.

En EM encontramos un ión molecular a  $M^+$  314 que corresponde a la fórmula condensada de  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (D), que corresponde a la Circimaritina<sup>40</sup>.

De las fracciones eluidas con acetona-diclorometano (15-85)%, se observó que

existían dos tipos de compuestos, al reunirlos pesaron 23.00 grs. los que se redisolvieron en acetato de etilo, y se procedió a separarlos de la siguiente manera:

Se lavó 3 veces con solución al 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentró resultando 13.8 grs. de muestra, los que se cromatografiaron nuevamente en sílica gel (0.2-0.5 mm) en relación 20:1 con la muestra. Se eluyó con diclorometano, diclorometano-acetona, acetona en orden de polaridad ascendente.

En las fracciones eluidas con diclorometano-acetona (90-10)%, se observaron cristales blancos que se purificaron por recristalización en diclorometano-acetona (70-30)% con  $\text{pf.} = 235^\circ\text{C}$  que se designó con la clave  $\text{TC-7 (E)}$  y se obtuvieron 50 mgs.

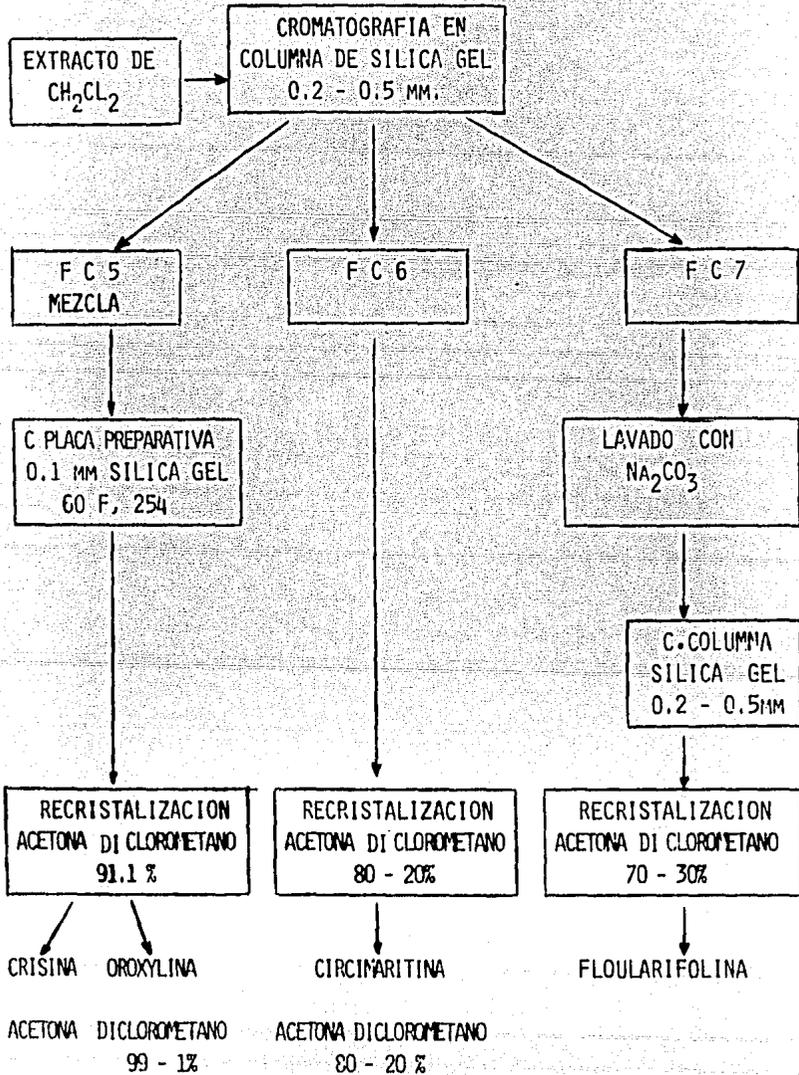
Los datos de I.R. obtenidos son:

Presenta bandas de absorción en  $3240\text{ cm}^{-1}$  -OH,  $2929\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1500-1560\text{ cm}^{-1}$  de aromáticos,  $1620\text{ cm}^{-1}$  C=C,  $1200\text{ cm}^{-1}$  C-O éter.

En RMN'H en 6.5 y 7.5 ppm para los protones aromáticos.

En EM el ión molecular a  $M^+ 356$  correspondiente a una fórmula condensada -  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ .

DIAGRAMA DE METODO DE AISLAMIENTO



## DISCUSION DE RESULTADOS

trabajo se realizó en el Instituto de Química de la U.N.A.M., donde se ha dado gran importancia al estudio de la flora mexicana.

En este trabajo, se describe el estudio fitoquímico de la Flourenzia Laurifolia, recolectada en el Km. 60 de la Carretera 101 al oeste de Cd. Victoria Tamaulipas.

La F. Laurifolia es un arbusto abundante de hasta 4 mts. de altura y las flores son de color amarillo, su habitat es de vegetación exuberante.

De los compuestos aislados de las fracciones de diclorometano-acetona (95-5)% que es Crisina (A) y Oroxylina (B) (ver parte experimental). La Crisina es una estructura que ya fue aislada con anterioridad de F. resinosa<sup>16</sup>.

Se comprobó que era Crisina, porque al efectuarse una cromatoplaaca comparando una muestra auténtica de Crisina con la obtenida en este estudio, presentan el mismo rf.

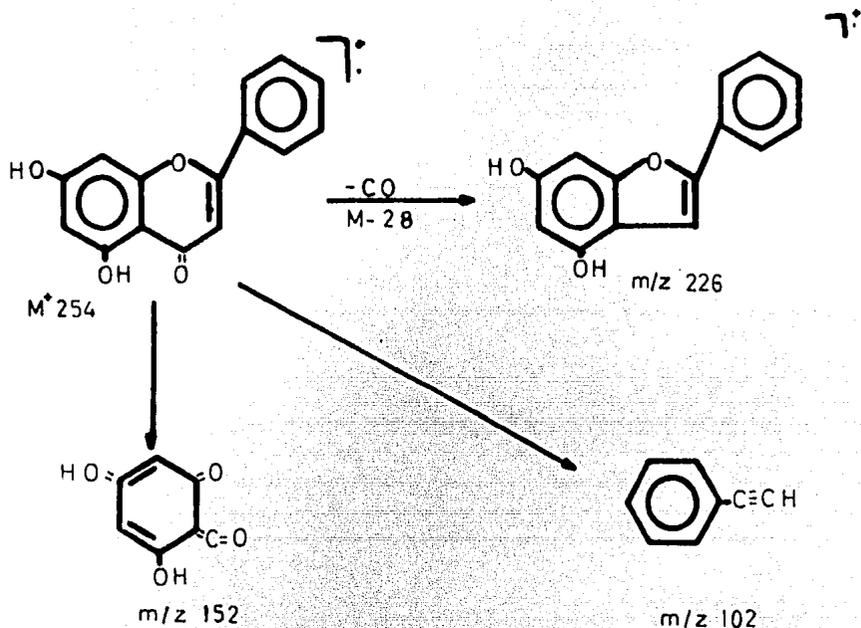
Al determinar el pf. de la muestra auténtica y el producto obtenido fue el mismo, siendo de 289°C.

El espectro de I.R. (espectro 1) es idéntico con el proporcionado con la muestra auténtica, pues las bandas de absorción presentes en  $3200\text{ cm}^{-1}$  -OH,  $1620\text{ cm}^{-1}$  C=C,  $1640\text{ cm}^{-1}$  de carbonilo, las bandas características de los aromáticos entre 1500 - 1550, siendo idénticas a las del espectro de la muestra auténtica.

En RMN <sup>1</sup>H (espectro 2), en 12.61 ppm se observa la banda característica de un protón quelatado, entre 8.0 y 7.4 ppm presenta 5 protones de un fenilo monosustituido, en 6.66 ppm un singulete correspondiente a H-3, en 6.45 ppm doblete con J = 2 Hz correspondiente a H-8, centrado en 6.3 ppm doblete J=2 Hz para H-6 en la estructura de la flavona.

En EM (espectro 3) tenemos el ión molecular a  $M^+$  254 correspondiente a una fórmula condensada  $C_{15}H_{10}O_4$  y la estructura de la substancia está de acuerdo con el patrón de fragmentación descrito en la literatura<sup>41</sup> (diagrama III).

DIAGRAMA III



El otro compuesto correspondió a la Oroxylina, reportada por Geissman<sup>36</sup> en base a los siguientes datos espectroscópicos.

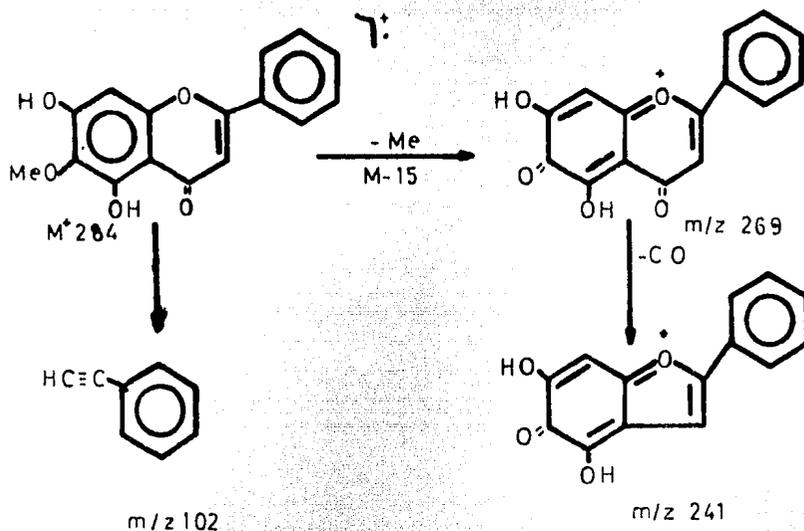
En el espectro de I.R. (espectro 4), se observan las bandas características en  $3050\text{ cm}^{-1}$  ancha para -OH,  $2840\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1640\text{ cm}^{-1}$  de carbonilo.

En el espectro de RMN<sup>1</sup>H (Espectro 5), se observa en 12.61 ppm Singlete del protón quelatado de un -OH, entre 8.0 y 7.5 las bandas características de un fenilo monosustituido, un singlete en 6.7 ppm correspondiente a H-8, en 6.6 ppm otro singlete para H-3, en 6.3 y 8.5 ppm los protones del -OCH<sub>3</sub> en la posición C-6.

En EM (espectro 6) el ión molecular se encuentra a  $M^+ 284$  correspondiente a la fórmula condensada  $C_{16}H_{12}O_5$ , el patron de fragmentación<sup>41</sup> (diagrama IV)

muestra la característica especial para la sustitución en C-6 con un  $-OCH_3$ , con lo que apoyamos la deducción de la estructura propuesta.

#### DIAGRAMA IV



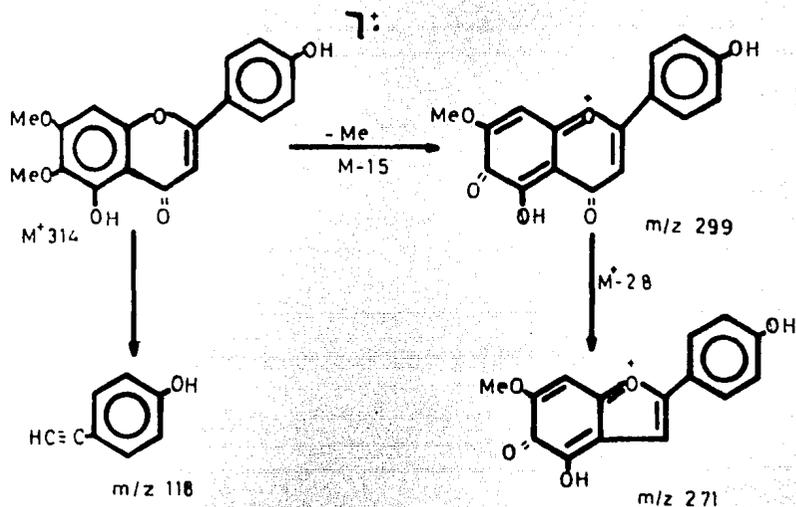
De las fracciones eluidas con acetona-diclorometano (8-92)%, se aisló la - Circimaritina con  $pf=262-264^{\circ}C$ .

En el espectro de I.R. (espectro 7), presenta las bandas de  $-OH$  características en  $3290\text{ cm}^{-1}$ , en  $2910\text{ cm}^{-1}$  de  $C-H$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$   $C=O$ , entre  $1490$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$  bandas características de los aromáticos.

En RMN'H (espectro 8) tenemos centrada a 7.93 ppm un doblete y en 6.9 ppm otro que corresponden a un sistema  $A_2B_2$  debido a que el anillo B tiene una sustitución en la posición 4'. En 6.89 ppm parece un singulete para H-8 y en 6.8 ppm el singulete para H-3, además se observan los singuletes de - dos metóxilos en 3.75 y 3.94 ppm.

En IM (espectro 9), el ion molecular se encuentra a  $M^+ 314$  correspondiente a la fórmula condensada  $C_{17}H_{14}O_6$ , el patrón de fragmentación se presenta en el Diagrama V.

DIAGRAMA V



Las fracciones correspondientes a acetona-diclorometano (15-85)% que fueron reunidas y se lavaron con una solución de  $Na_2CO_3$  al 10%, secando con  $Na_2SO_4$  anhidro y nuevamente cromatografiando en sílica gel (0.2-0.5mm) obteniéndose el compuesto (67) en las fracciones de diclorometano-acetona (90-100)% que son de color blanco, y la estructura se determinó en base a lo reportado en la literatura química de las estructuras con un anillo más, en 1984, - Aguilar<sup>34</sup> informó que para determinar con certeza la estructura y la posición del sustituyente del compuesto (64) aislado de *Tepinosy: majca Midelel*, efectuó diversas reacciones, para saber si el sustituyente isopropenilo se encontraba en C-6 ó C-8, obtuvo primero una sustancia conocida descrita en la literatura que corresponde al nombre de Obovatina (65) y basándose en los datos espectroscópicos obtenidos deduce que el fenilo de la posición 2, se encuentra en C-8.

Después nuevamente hizo reaccionar la sustancia inicial para obtener un compuesto que corresponde al nombre de 5,3"-dihidroxi-6"- $\Delta^2$ -dihidropirano [2", 3"-h] flavanona (66), los datos espectroscópicos de éste compuesto, son

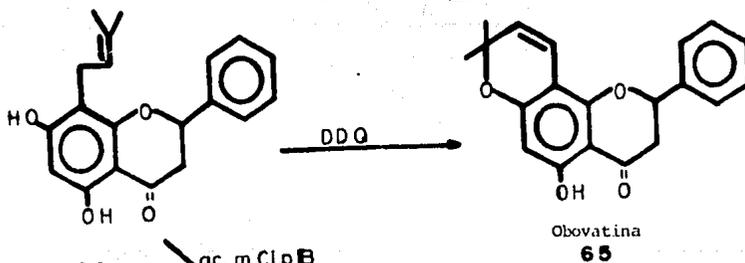
muy semejantes a los observados para F C-7 (67) donde la única diferencia entre este y el producto (66) obtenido es un hidroxilo en la posición 4' (diagrama VI), donde (67) tiene el nombre de 4',5,5"-trihidroxi-6",6"-dimetil- $\Delta^2$ -dihidropirano-[2",3"-h] flavanona.

Los datos espectroscópicos, son los siguientes:

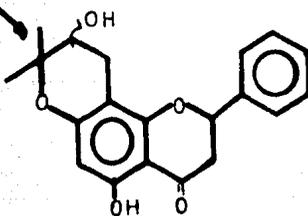
Para I.R. (espectro 10) a  $3240 \text{ cm}^{-1}$  -OH,  $2920 \text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1640 \text{ cm}^{-1}$  carbonilo,  $1620 \text{ cm}^{-1}$  C=C,  $1500, 1560 \text{ cm}^{-1}$  de los aromáticos,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  C-O éter.

En el espectro de RMN'H (espectro 11), mostró en 12.7 ppm una señal que desaparece al adicionar  $\text{D}_2\text{O}$  correspondiente al protón del -OH quelatado de -C-5, en 7.25 y 6.85 ppm aparecen dos dobletes de un sistema  $A_2B_2$  del anillo aromático B, por lo tanto en la posición C-4' existe un sustituyente -OH.

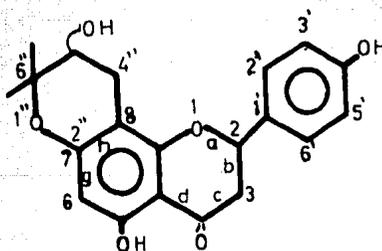
DIAGRAMA VI



ac. m, Cl, p, B



5,5''-dihidroxi-6'',6''-dimetil- $\Delta^2$ -dihidropirano



4',5,5''-trihidroxi-6'',6''-dimetil- $\Delta^2$ -dehidropirano[2''-3'',h]-  
Flavanona

FC-7

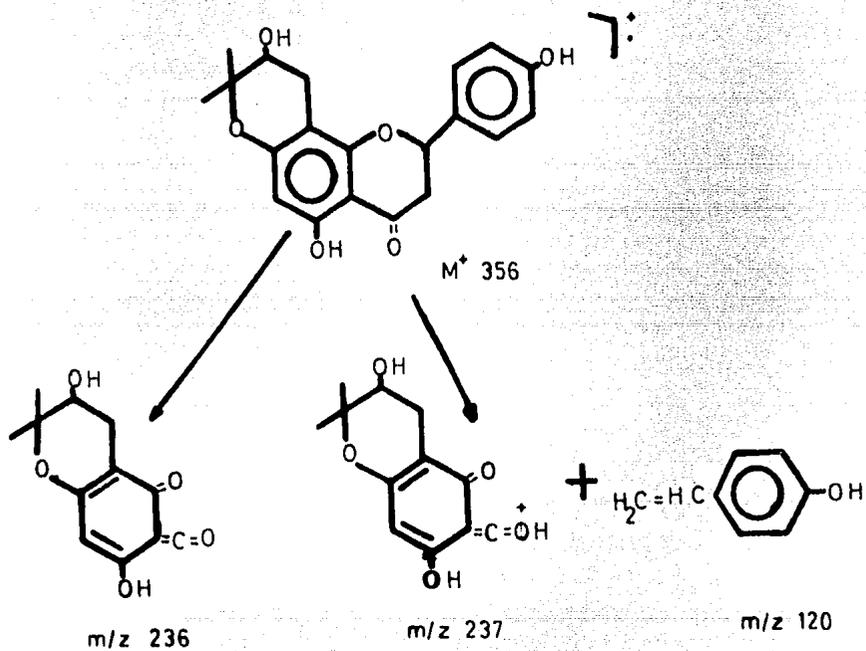
En 5.92 ppm se localiza un singlete del hidrógeno atribuido a H-6, en 5.32 ppm se observa una señal d,d, (J=5 Hz), que se asignó a H-2, en 3.7 ppm. se observa la base de un oxhidrilo en forma de triplete (J=6Hz) que corresponden al protón sobre C-5".

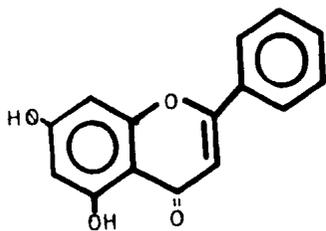
En 1.29 ppm y 1.35 ppm aparecen dos singletes que corresponden a los metilos sobre C-6". Las señales de este espectro son muy parecidas a las descritas - para el compuesto (63), sobre todo el desplazamiento de H-6, el del triplete de H-5" y el desplazamiento y constantes de acoplamiento para H-2.

De lo anteriormente descrito se deduce que la estructura para la substancia (66) es la 4', 5,5"-trihidroxi-6",6"-dimetil- $\Delta^2$ -dihidropirano [2"3"-h] flavanona, para la cual proponemos el nombre de *Floulaurifolina* ya que es un - compuesto no descrito en la literatura.

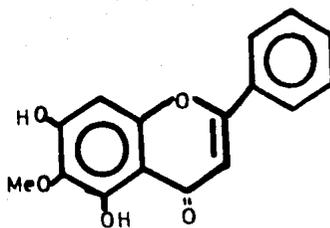
En EM (espectro 12), el pico del ión molecular se encuentra a  $M^+ 356$  a la - que corresponde la fórmula condensada de  $C_{21}H_{20}O_6$  y se propone la siguiente fragmentación molecular (diagrama VII), que confirma la estructura propues- ta.

DIAGRAMA VII

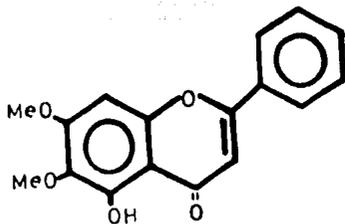




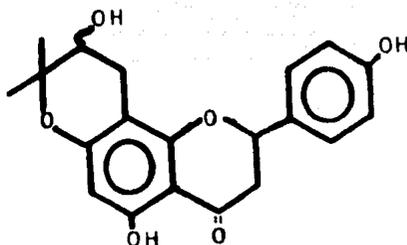
A



B



D



E

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

## B I B L I O G R A F I A

1. Se efectuó una revisión del género, que consta de 38 especies distribuidas a lo largo del continente Americano, de los cuales se han estudiado químicamente 8 y se han aislado 52 diferentes compuestos obtenidos de los extractos de las partes aéreas de las plantas, además el estudio efectuado a la resina de la *F. resinosa*, que reporta 13 compuestos que ya habían sido encontrados en diferentes especies.
2. En este trabajo se encontraron en la *F. laurifolia* 4 compuestos derivados del esqueleto de la flavona, 3 de los cuales ya habían sido aislados anteriormente, siendo Crisina, Circimaritina y Oroxylina, además de uno que no había sido reportado en la literatura anteriormente que es el 4',5,5"-trihidroxi-6", 6"-dimetil- $\Delta^2$  dihidropirano-[2",3"-h] flavanona, al que designamos el nombre de Flou-larifolina.
3. Se puede deducir que las especies del género *Flourenzia*, contienen generalmente como metabolitos secundarios compuestos de tipo flavonoide y sesquiterpenos con el esqueleto del Eudesmano como son Criptomeridiol<sup>20,34</sup> y Ac. Ilficio<sup>23</sup>.

1. The biology and Chemistry of Compositae  
Heywood, Harborne, Turner.  
Academic Press 1977 Vol. I y II.
2. Blake S . F.  
Contrib. U.S. Nat. Herarium.  
Vol. 20, Pág. 393.
3. Blake S. F.  
Contrib. U.S. Nat. Herbarium  
Vol. 22: 629 Pág. 59.
4. Tratado de Botánica  
Strasburger, No. 11  
4a. Ed. España 1953.
5. Introducción a la Botánica  
Cronquist Arthur,  
C.E.C.S.A., 4a. Ed. 1981.
6. Las Plantas Medicinales en México  
Prof. Martínez Max.  
4a. Ed. México 1959.
7. Anal Univ. Chile 112 - 146, ( 1903 )  
4 , 95, ( 1905 )
8. Organic Chemistry of secondary plant metabolism.  
T. A. Geissman D.H.G. Cronr.  
Freeman Ooper & Co. U.S.A. (1969)

- Tovar N. T.  
 9. An. Missouri Bot. Gard 68:106. (1981)
10. Clarke C. B., Planchon D. E.  
 Prodomus 5:592, ( 1836)
11. Seeligman Peter  
 Lilloa 30:113, (1960)
12. Farmacognosia.  
 Trease E. George, Evans C. Willian  
 Compañía Editorial Continental, S. A. México.  
 1a. Ed. México 1977 -p 153-154, 229-230.
13. The Chemistry of Flavonoid Compoinds.  
 Geissman and Geissman  
 The MacMillan Company, New York 1962  
 pp 304, 406, 417.
14. Hit Johnston  
 Southwest Natural 21:147, (1976)
15. Hit Johnston  
 Southwest Natural 12:145, (1976)
16. Dillon M.O., Mabry, T.J.  
 Phytochemistry : 167, 1318. (1977)
17. Kingston, RAO and Spittler  
 Tetrahedrom Letters 20: 1613 (1971)

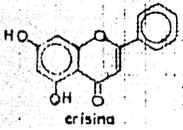
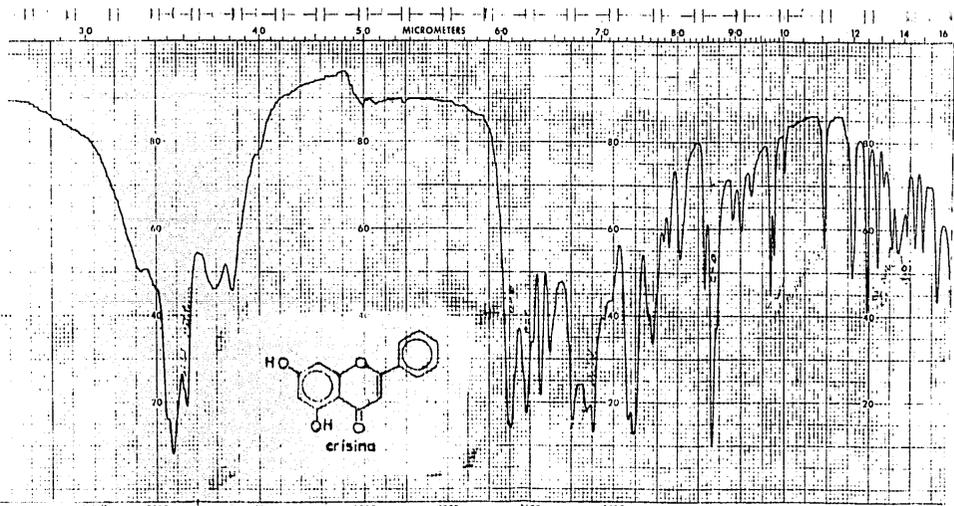
18. Dillon, Mabry, Bensson, Bovillant and Chopin.  
Phytochemistry 15, 1086 - 1087 (1976)
19. Kingston, RAO, Spittler, Pettersen and Cullen.  
Phytochemistry, 14, 2033 - 2034 (1975)
20. RAO, Kingston and Spitler  
Phytochemistry 9, 227 - 228 (1970)
21. Bohlmann F. und Jakupovic J.  
Phytochemistry 18, 1189 - 1194 (1979)
22. Bohlmann, Jafupovic, Schuster., King and  
Robenson.  
Phytochemistry 23, 1145 - 1148 (1984)
23. Guerreiro, Kauka, Giordano and Gros.  
Phytochemistry 18, 1235 - 1237 (1971)
24. Rodríguez L.- Nahn y Rodríguez J.  
Rev. Latinoamer. - Quím. 3, 148 (1973)
25. Bohlmann F. and Grenz M.  
Chem. Ber. 110, 295 - 300 (1977)
26. The Flavonoides.  
Mabry and Mabry  
Ed. Chapman and Hall, London pp 568, 569 (1975)  
650, 744, 868.
27. Métodos de Investigación Fitoquímica.  
Domínguez A. Xorge.  
Ed. Limusa, México pp81 (1973)

....

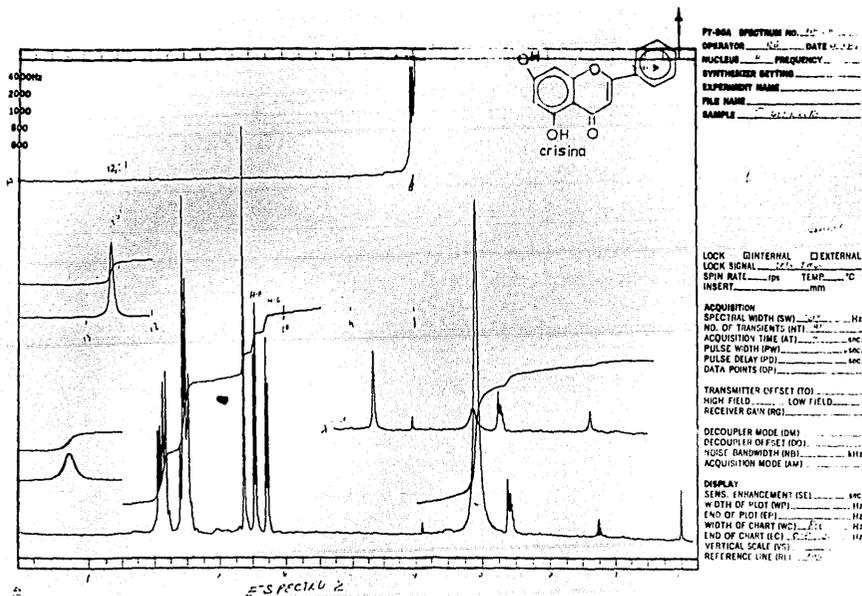
28. The Flavonoides  
Mabry and Mabry  
Ed. Chapman and Hall, London pp 443, 878 (1975)
29. Geissman T.A. and Beldanec, L. F.  
Phytochemistry 8, 1293, (1969)
30. Bol. del Instituto de Quimica de la U.N.A.M.  
México 17, 68, (1965)
31. Pettersen, Cullen, Spittler and Kingston  
Acta Cryst. 31, 1124. (1975)
32. Chen, Wang, Lin, Munakata and Onta,  
Agric. Biol. Chem. 42 (12), 2431, (1978)
33. Nomura T. and Furai T.  
Heterocycles, 15, 2 (1981)
34. Componentes Químicos de Tephrosia major  
Midieli TESIS.  
Aguilar Delgadillo M. A.  
Instituto de Quimica de la U.N.A.M.  
1984 México.
35. Schmutz E.  
Chemical Abst. 66, 54461 G, 5124. (1967)
36. The Chemistry of Flavonoids compounds.  
T.A. Geissman, The MacMillan Comp.  
New York pp. 417 (1962)

37. Wollen Weber E., Yatskievych G.  
Rev. Latinoamer. Quim. 16-1, 45 - 56 (1985)
38. Foods 1353 - d (1980)
39. Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism.  
T.A. Geissman, D.H.G. Crout, Freeman, Cooper &  
Co. U.S.A. pp. 47, 140 (1969).
40. Gianello J.L. y Giordano O.S.  
Rev. Latinoamer. Quim. 15, 84 (1985).
41. Mabry T. J.  
Rev. Latinoamer. Quim. 6, 107 (1975)

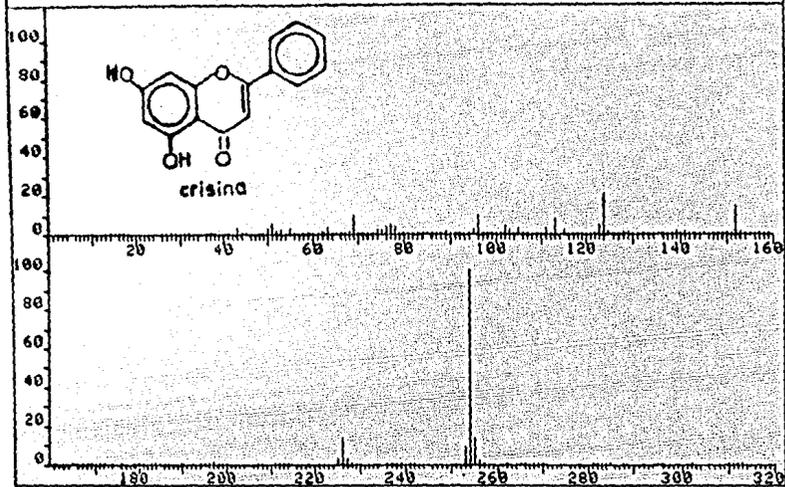
## ESPECTROS



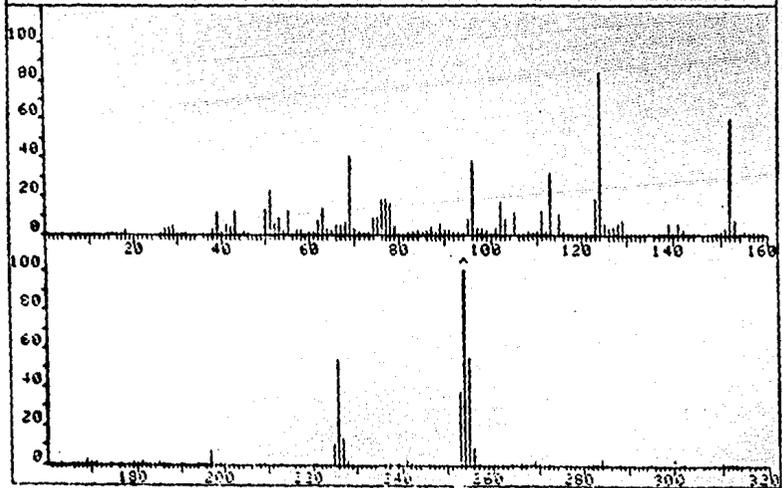
WAVENUMBER (CM <sup>-1</sup> )	3000	7500	2000	1800	1600	1400	1000	800
MARKERS	25 (1.0) 1.0							
	ID/HEH		ABSCISSA		SCAN TIME		ORDINATE	
	CONCENTRATION		EXPANSION		RESPONSE		%1	
	CELL PATH		HIGH LIMIT		SLEW PROGRAM		SINGLE BEAM	
	REFERENCE		SLOW LIMIT		TIME DRIVE		PNE SAMPLE CHOPPER	



FRN 5115	SPECTRUM 83		RETENTION TIME 3.5	
LARGST 4:	254.1, 100.0	124.1, 21.0	162.2, 14.9	255.2, 13.8
LAST 4:	313.4, .1	368.4, .1	446.2, .1	447.4, .1
			PAGE 1	Y = 1.00

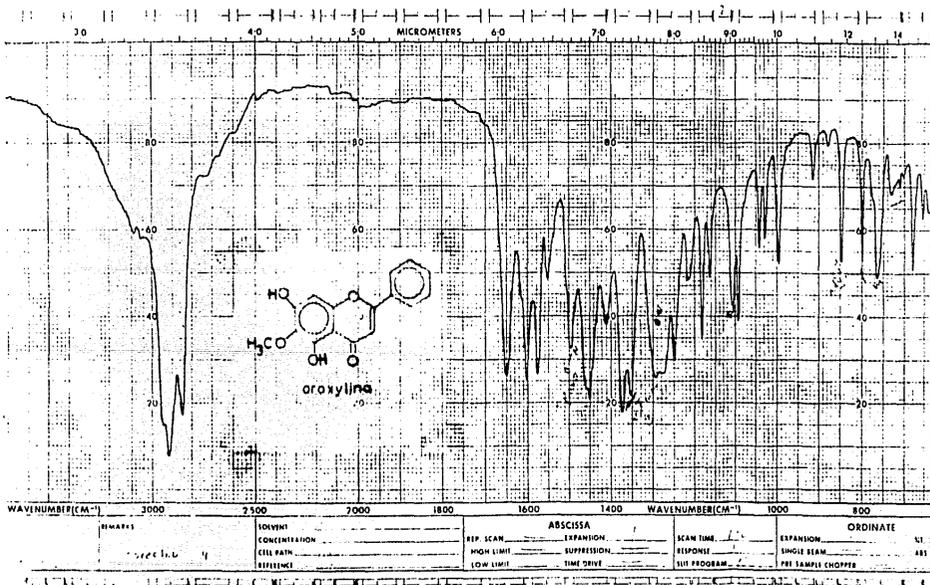


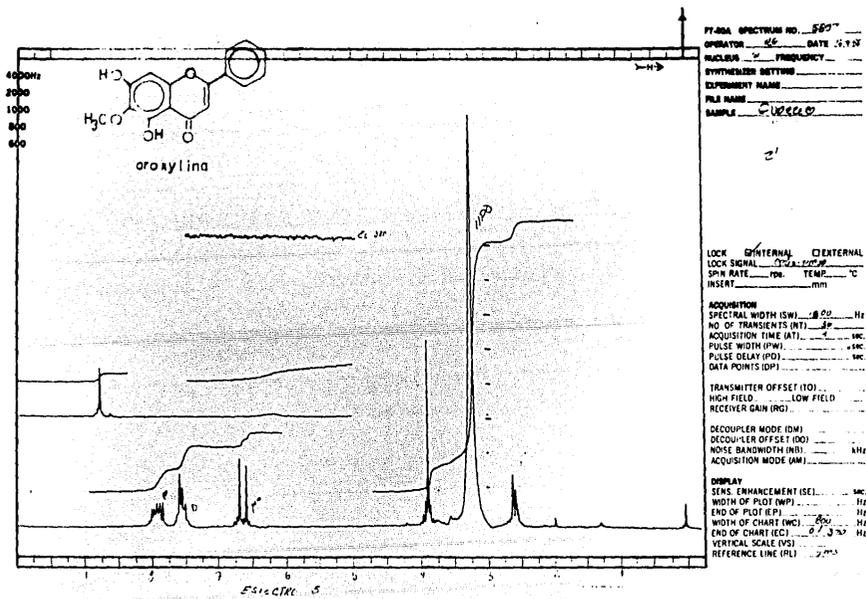
FRN 5115	SPECTRUM 83		RETENTION TIME 3.5	
LARGST 4:	254.1, 100.0	124.1, 21.0	162.2, 14.9	255.2, 13.8
LAST 4:	313.4, .1	368.4, .1	446.2, .1	447.4, .1
			PAGE 1	Y = 4.00



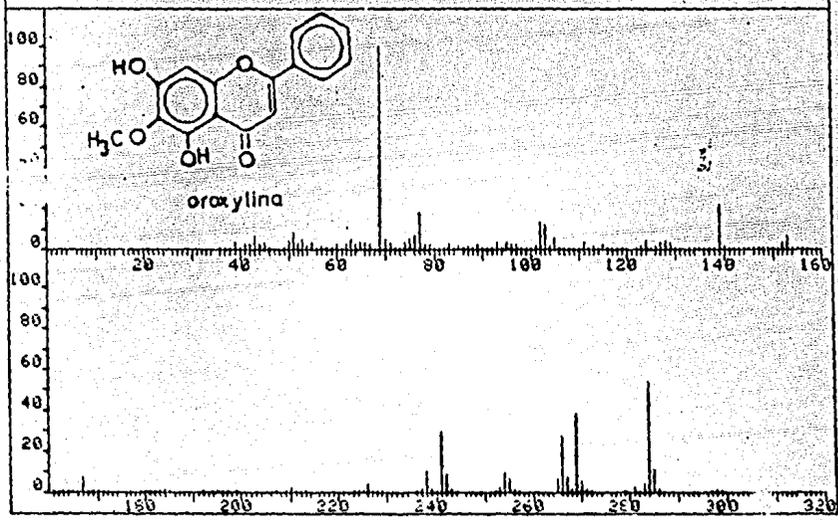
ESPECTRO J

M. A. GONZALEZ

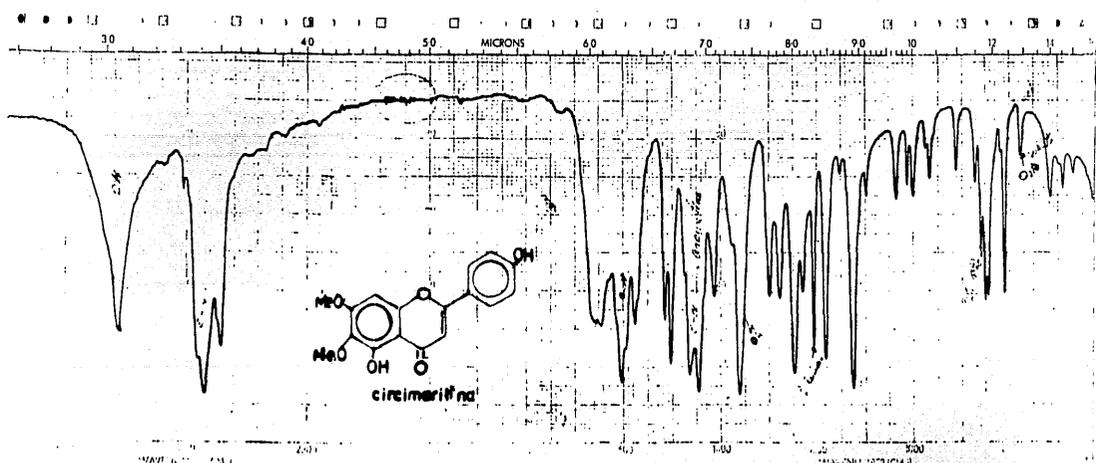




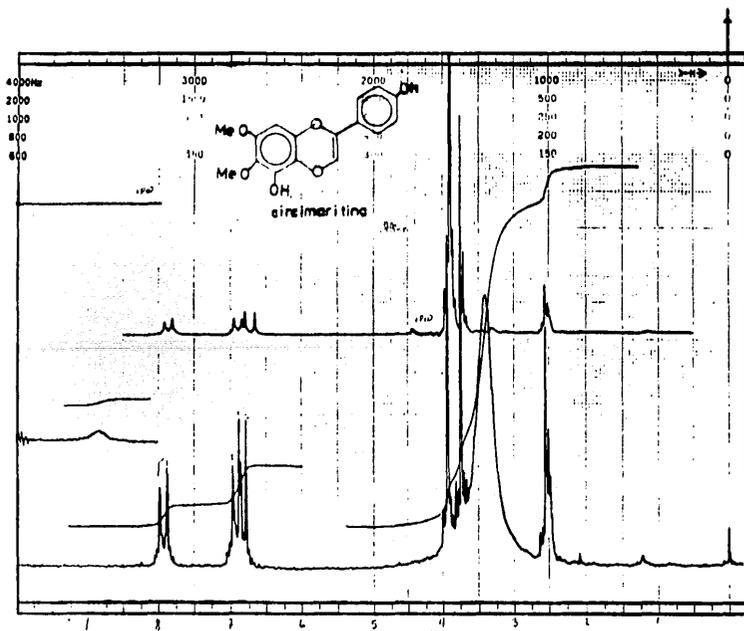
FPN 5105	SPECTRUM 42	RETENTION TIME 2.0
LARGST 4: 69.1, 100.0	284.2, 53.4	269.2, 38.1 241.3, 29.4
LAST 4: 326.2, .1	414.6, .1	446.5, .2 447.4, .1
PAGE 1 Y = 1.00		



J. C. Gm. ... 2! --- Pf = 208-1000 . SPECTRO 6



WAVELENGTH (MICRONS)	WAVENUMBER (CM <sup>-1</sup> )	DATE	SCANNER
4000	2500	ESTRUCO 7	CONC.
3000	3333		
2000	5000		
1000	10000		
500	20000		



FT-80A SPECTRUM NO. 229  
 OPERATOR \_\_\_\_\_ DATE \_\_\_\_\_  
 WAVELENGTH \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE \_\_\_\_\_

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

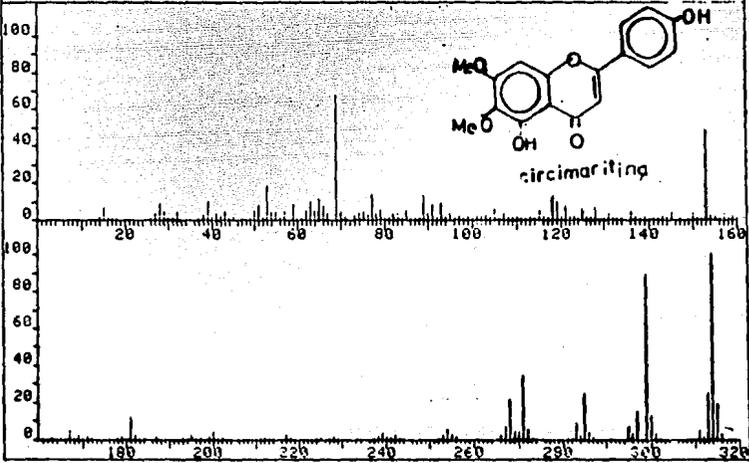
ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

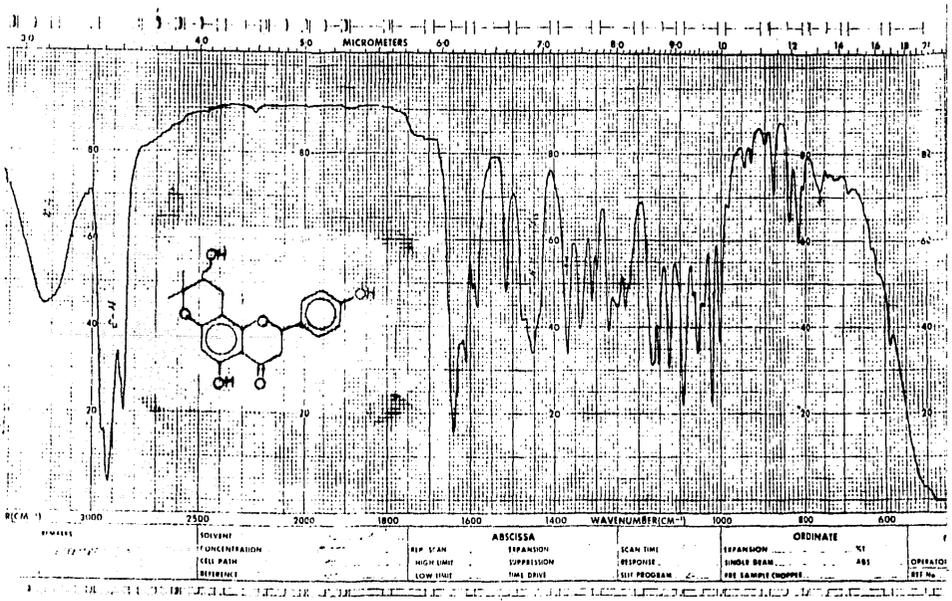
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ mc  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

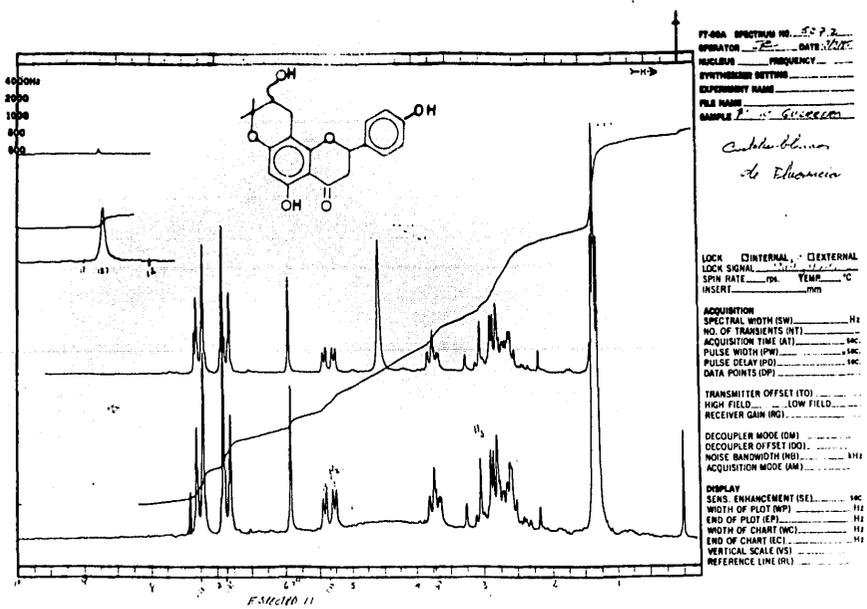
FRN 5167	SPECTRUM 144		RETENTION TIME 6.0	
LARGST 4:	314.3, 100.0	299.2, 88.7	69.1, 67.7	153.2, 48.4
LAST 4:	314.3, 100.0	315.3, 19.1	316.3, 3.4	330.3, .5
			PAGE 1	Y = 1.00



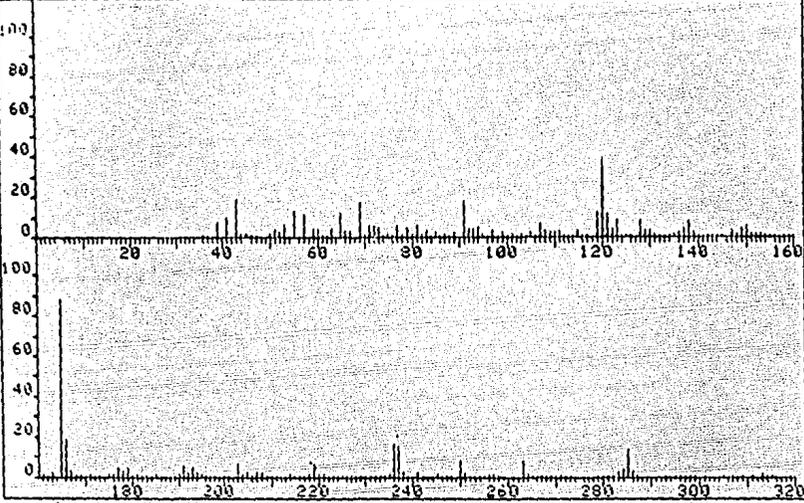
ESPECTRO 9

DA RUISEDO ( F.O. 6 Feb.

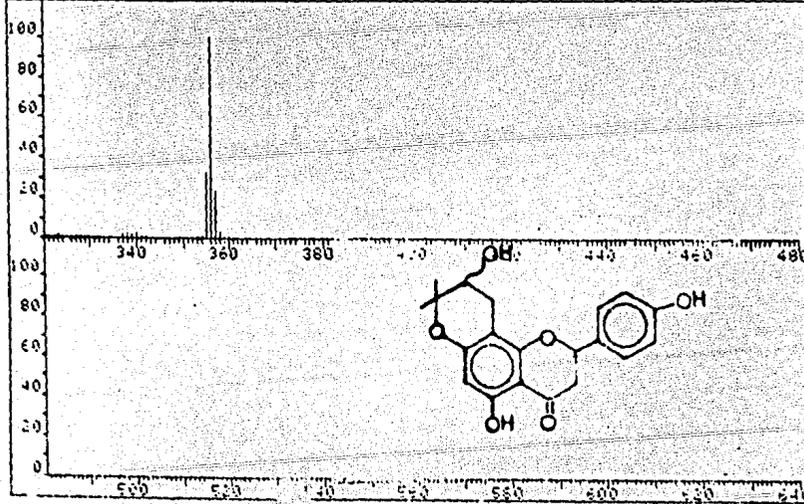




FRN 5123	SPECTRUM 67	RETENTION TIME 2.8
LARGST 4: 358.2, 100.0	165.1, 87.8	120.2, 39.8
LAST 4: 358.2, 3.7	359.2, .6	360.2, .1
		446.2, .2
		PAGE 1 Y = 1.00



FRN 5123	SPECTRUM 67	RETENTION TIME 2.8
LARGST 4: 358.2, 100.0	165.1, 87.8	120.2, 39.8
LAST 4: 358.2, 3.7	359.2, .6	360.2, .1
		446.2, .2
		PAGE 2 Y = 1.00



ESPECTRO 12

Dr. C. Gro. Fc-7 Pf=235-8 °c