

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ELUCIDACION DE LA ESTRUCTURA DE  
TRES NUEVAS LACTONAS  
SESQUITERPENICAS**

**T E S I S**

que para obtener el grado Académico  
de Doctor en Ciencias Químicas  
presenta el Químico  
**ALFREDO ORTEGA HERNANDEZ**

México, D. F.

1970



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.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO EN EL  
INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD  
NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA  
DIRECCION DEL Dr. ALFONSO ROMO DE VIVAR.

AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE LA  
INVESTIGACION CIENTIFICA EL HABERME  
OTORGADO UNA BECA QUE HIZO POSIBLE  
LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

## INTRODUCCION

Desde los comienzos de la química, los productos naturales han acaparado una gran parte del esfuerzo de los investigadores dedicados a su estudio. Ultimamente el desarrollo alcanzado en este campo es tan grande, que ha obligado a una especialización, es decir, dedicar sus esfuerzos a conocer la naturaleza y propiedades de un solo grupo de sustancias o bien al estudio, en fitoquímica, de una sola familia de plantas.

Una de tales especializaciones es el estudio de las plantas pertenecientes a la familia de las compuestas. En esta familia de plantas, se ha encontrado un grupo de sustancias que pueden considerarse constituyentes característicos y que pertenecen al grupo de los sesquiterpenos; poseen todos ellos un agrupamiento lactónico. Estos compuestos sesquiterpénicos se han dividido, de acuerdo con sus características estructurales, en guayanólidos, pseudoguayanólidos, eudesmanólidos y germacranólidos.

La *Bahia pringlei* y la *Hymenoxis odorata* son plantas herbáceas que pertenecen a la familia de las compuestas. El estudio de los compuestos sesquiterpénicos cristalinos aislados de ellas y la elucidación de su estructura, así como la correlación con compuestos análogos por métodos químicos y espectroscópicos, constituyen el contenido de este trabajo.

## PARTE TEORICA

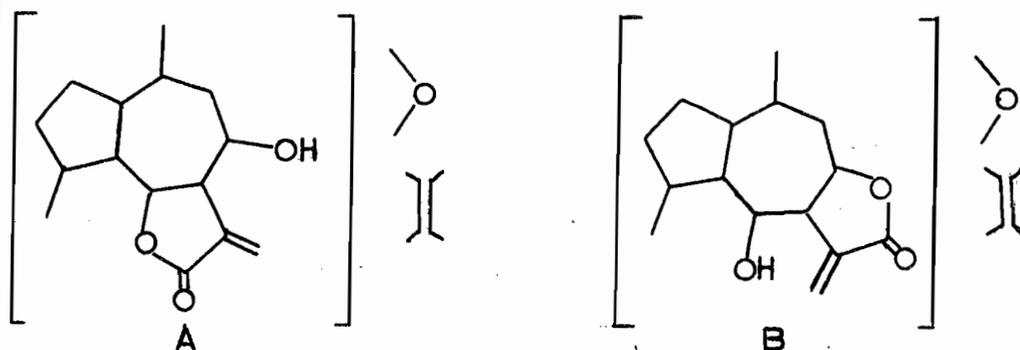
Por cromatografía del extracto etanólico de la Bahía pringlei, se aislaron dos lactonas sesquiterpénicas. En las fracciones eluidas con una mezcla de benceno-acetato de etilo (70-30) quedó un compuesto cristalino de color blanco al que se le llamó Bahía I, y de las fracciones eluidas con acetato de etilo-metanol (95-5) se aisló un segundo compuesto al que se le denominó Bahía II.

La Bahía I (1a) tiene un punto de fusión de 209-210° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -10.65°; su fórmula deducida del análisis elemental corresponde a C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Las bandas a 3600 y 3500 cm<sup>-1</sup> en su espectro en el infrarrojo, indican que contiene un grupo oxhidrilo libre, que se confirmó con la formación del monoacetato (2). Los demás átomos de oxígeno presentes en la molécula se asignaron espectroscópicamente a los siguientes grupos funcionales: Lactona de cinco miembros conjugada con una doble ligadura exocíclica<sup>1, 2, 3</sup> (bandas en el infrarrojo a 1765 y 1660 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; una absorción máxima en el ultravioleta a 207 mμ; ε, 10370 característica para tal agrupamiento). El átomo de oxígeno restante, se atribuyó a una función éter, ya que en el espectro de infrarrojo no se observaron señales que pusieran de manifiesto la presencia de algún otro tipo de agrupamiento oxigenado en la molécula, además de los ya mencionados. La banda de absorción característica para este grupo éter a 1100, 1150 cm<sup>-1</sup> en el infrarrojo, se encuentra enmascarada por las bandas de absorción de las otras funciones oxigenadas. Este hecho dificultó en gran parte la caracterización de esa función.

La Bahía I (1a) tiene dos dobles ligaduras, puestas de manifiesto en el espectro en el infrarrojo por las bandas a 1670, 1600 y 870  $\text{cm}^{-1}$ ; una de ellas corresponde a un metileno exocíclico conjugado con la lactona.<sup>1, 2, 3</sup> Este hecho se comprobó definitivamente mediante una reducción con amalgama de aluminio que saturó selectivamente dicho metileno<sup>4, 5</sup> dando la dihidro-bahía I (6a) que ya no presenta absorción en el ultravioleta. Este dihidro-derivado se sometió a una hidrogenación catalítica con bióxido de platino en ácido acético, absorbiéndose un equivalente de hidrógeno; esto último confirma la presencia de la segunda doble ligadura en la molécula de la Bahía I (1a).

Para determinar el esqueleto básico de la Bahía I (1a), se le sometió a una reducción con hidruro doble de litio y aluminio seguida de aromatización con paladio sobre carbón. De esta reacción se aisló un líquido azul, del cual se logró separar tres productos por cromatografía en alúmina. Estos productos se identificaron como Chamazuleno (3), Artemazuleno (4) y Linderazuleno (5) mediante los aductos formados con trinitrobenceno. La facilidad con que se obtienen estos productos de aromatización, indica que el esqueleto básico de la Bahía I (1a) pertenece al tipo del esqueleto de los guayanólidos. La formación de Artemazuleno (4) y de Linderazuleno (5) durante la reacción de aromatización, permite establecer las posiciones relativas de los grupos  $\gamma$ -lactona y oxhidrilo; estos grupos deben estar situados en tal forma que después de la reacción de reducción, queden grupos oxhidrilo en C-6 y en C-8; en esta forma, el anillo de furano puede formarse hacia cualquiera de esas posiciones. Los hechos anteriores, así como los datos espectroscópicos permiten considerar solamente dos posiciones relativas para estas fun—

ciones ; en una de ellas, la  $\gamma$ -lactona estará cerrada hacia C-6 y el oxhidrilo en C-8 como se representa en la fórmula A ; en la segunda, será la consideración contraria, o sea, la  $\gamma$ -lactona cerrada hacia C-8 y el oxhidrilo en C-6 como en la fórmula B.



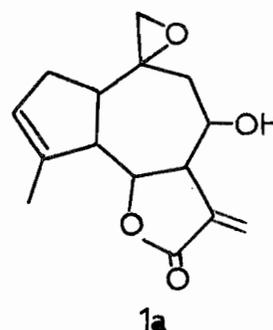
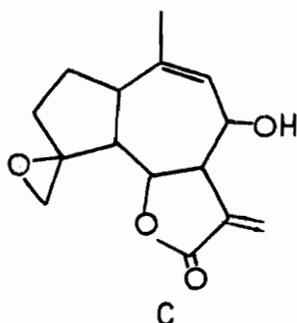
La información que proporcionan los espectros de resonancia magnética nuclear (rmn) de la Bahía I (1a) y de sus derivados, permite discriminar entre las dos fórmulas parciales propuestas y asignar posiciones a las demás funciones presentes en la molécula.

En la región del espectro de rmn, donde aparecen las señales correspondientes a los protones de tipo vinílico, se observan en el espectro de la Bahía I (1a) dos señales dobles centradas a 6.26 y 5.69 ( $J = 3.2$  cps) correspondientes a los protones vinílicos del metileno exocíclico conjugado con la lactona ; a 5.57 aparece una señal compleja atribuida a un protón vinílico con aparente acoplamiento alílico. Estas señales desaparecen en los espectros de los derivados saturados. A 4.42 ( $J = 9$  cps) aparece una señal triple equivalente a un protón ; el desplazamiento químico de esta señal corresponde al de un protón que esté unido al átomo de carbono que soporta al oxígeno etéreo de la lactona. La multiplicidad observada en esta señal es igual a la que tendría teóricamente la señal para el protón en C-6 en la fórmula parcial

A, debido al acoplamiento con los protones en C-5 y en C-7. Si la lactona estuviera cerrada hacia C-8, la señal para el protón en el cierre sería más compleja.<sup>6, 7, 8</sup> Por lo tanto, podemos descartar a la fórmula parcial B como fórmula probable para la Bahía I.

En la región donde aparecen los metilos, el espectro de rmn de la Bahía I (1a) muestra una señal simple, ancha, a 1.85 con aparente acoplamiento alílico con intensidad de tres protones y que corresponde a un metilo de tipo vinílico. La señal para el segundo metilo propuesto en la fórmula parcial A, no aparece; en cambio, se observa una señal simple a 2.71 con intensidad de dos protones. Su desplazamiento químico induce a pensar que este metilo cuya señal no aparece en la región correspondiente, está parcialmente oxidado formando parte de la función éter. Un caso similar se reportó en la Euparotina<sup>9</sup> (14) en la que el metilo en C-10 forma parte de un espiroepóxido.

Las consideraciones anteriores permiten pasar de la fórmula A a las estructuras C o 1a, de las cuales 1a es la estructura correcta para la Bahía I como se demuestra a continuación:



La reducción de la Bahía I (1a) con amalgama de aluminio en etanol<sup>4, 5</sup> forma dos productos cuya proporción varía con el tiempo de reacción. Estos productos son la dihidro-bahía I (6a) y dihidro-desoxi-bahía I (7). Si

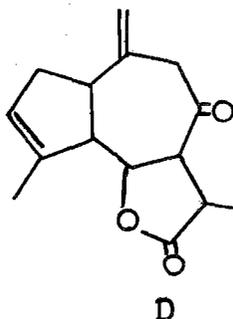
el tiempo de reacción es corto, se obtiene como producto principal la dihidro bahía I (6a), pero si se prolonga el tiempo de reacción, aumenta la proporción de dihidro-desoxi-bahía I (7). En el espectro de rmn de la dihidro-bahía I (6a) aparece una nueva señal a 1.31 ( $J = 7$  cps) equivalente a tres protones, esta señal corresponde al metilo en C-11, formado por saturación del metileno exocíclico conjugado con la lactona ya que las señales a 6.36 y 5.80 observadas en el espectro de la Bahía I (1a) y atribuidas a los protones vinílicos del metileno, han desaparecido. En el espectro de rmn de la dihidro-desoxi-bahía I (7), aparece una señal doble centrada a 1.20 con intensidad de tres protones correspondientes al metilo en C-11 y, además, aparece una señal gruesa centrada a 5.00 con intensidad para dos protones correspondiente a un nuevo metileno exocíclico; este se formó en la posición donde se encontraba el grupo espiro-epóxido, la señal a 2.70 correspondiente al metileno en el espectro de rmn de (1a) no aparece.

La epoxidación de la dihidro Bahía I (6) dio como producto el diepóxido (13). Se intentó obtener el mismo compuesto por epoxidación de (7) resultando un diepóxido con la misma estructura general, pero con diferente estereoquímica, probablemente en el centro asimétrico C-10.

Por oxidación de la dihidro-Bahía I (6a) se obtiene la cetona (8), su espectro en el infrarrojo presenta una banda a  $1765\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la lactona de cinco miembros y además, una nueva banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$  atribuida a un grupo cetónico en anillo de siete miembros. Su espectro en el ultravioleta ( $\lambda$  máx. 205;  $\epsilon$ , 10,723) no indica conjugación en la molécula; sin embargo, corresponde a una cetona  $\beta$ ,  $\gamma$ -no saturada. En el espectro de rmn aparece una señal gruesa a 5.52 con intensidad de un protón, y a 5.10 aparece

un par de señales dobles con intensidad de dos protones, los cuales se atribuyen a los protones del nuevo metileno exocíclico. Se observa además, una señal simple a 3.28 con intensidad de dos protones que se atribuye a un metileno que no tiene hidrógenos vecinos; el desplazamiento químico a bajo campo, sólo se justifica si el metileno que da lugar a la señal, esté situado en una posición doblemente alílica, es decir, entre dos átomos de carbono que soporten dobles ligaduras.

La aparición de las señales de un nuevo metileno exocíclico en el espectro de rmn de la cetona (8) así como la desaparición de la señal a 2.28 del metileno en el espiroepóxido de (6a), indican que este metileno exocíclico se formó en la misma posición que ocupaba el espiro-epóxido. Estos hechos se justifican plenamente en la fórmula D propuesta para la cetona (8).



Esta misma cetona (8) se obtiene cuando se oxida la dihidro-desoxi-bahía I (7). La estructura asignada a esta cetona, sólo se puede derivar de la fórmula (1a) en la que todos los resultados espectroscópicos de la Bahía I (1a) se justifican completamente.

La estructura 1a para la Bahía I así como su estereoquímica, se comprobó químicamente mediante reacciones características de los grupos funcionales presentes en la molécula. La acetilación de la Bahía I dio el monoacetato (2), su espectro en el infrarrojo muestra bandas a  $1770\text{ cm}^{-1}$  (lactona de cinco miembros) y a  $1740\text{ cm}^{-1}$  (grupo acetato).

En el espectro de rmn del acetato de Bahía I (2), se observan las

mismas señales que presenta el espectro de la Bahía I (1a) y además una nueva señal simple a 1.98 con intensidad de tres protones que corresponde al metilo del grupo acetato.

La hidrogenación catalítica del acetato (2) dio una pequeña cantidad de acetato de tetrahidro-bahía I (9). En el espectro de rmn de este producto no aparecen las señales a 6.32, 5.55 y 5.50 de los protones vinílicos de la Bahía I (1a), hecho que comprueba la saturación del metileno conjugado y de la doble ligadura en el anillo de cinco miembros.

Efectuando las reacciones de acetilación en orden inverso, o sea, acetilando la tetrahidro-bahía I (10) en condiciones más suaves, se logró obtener el acetato de tetrahidro-bahía I (9) con mejores rendimientos; además, se logró preparar en esta forma el acetato de la dihidro-bahía I (6a). En el espectro de rmn de este último producto se observa a 5.49 la señal correspondiente al protón vinílico en C-3.

Cuando la dihidro-bahía I (1a) se somete a hidrogenación catalítica con óxido de platino en ácido acético y se mantiene la reacción hasta que ya no se absorba hidrógeno, se obtiene el diol (11). El espectro de rmn de este compuesto muestra una señal simple a 1.30 con intensidad de tres protones, éstos corresponden a un metilo apoyado en un átomo de carbono totalmente sustituido; dicho metilo, sólo puede provenir de la hidrogenólisis del espiroepóxido, lo que se comprueba por la desaparición de la señal a 2.70 del espiroepóxido, y por la aparición de dos señales dobles centradas a 1.20 y 0.98 con intensidad de tres protones cada una, las que corresponden a los grupos metilos en C-11 y en C-4, respectivamente; la señal simple que aparece a 3.08 con intensidad de dos protones, desaparece al agregar óxido de

deuterio; por lo tanto, debe pertenecer a los protones de los grupos oxhidri-  
los.

La oxidación del diol (11), dio como producto la cetona (12) que presenta bandas en el infrarrojo a  $3500\text{ cm}^{-1}$  (grupo oxhidrilo),  $1780\text{ cm}^{-1}$  (lactona de cinco miembros)  $1725\text{ cm}^{-1}$  (cetona de siete miembros) y a  $1650\text{ cm}^{-1}$  (dobles ligaduras). El grupo oxhidrilo presente en esta sustancia, debe ser terciario, ya que no lo afectan las condiciones de la reacción de oxidación. La presencia de este oxhidrilo terciario confirma la hidrogenó-  
lisis del espiro epóxido propuesto anteriormente.

El espectro de rmn de la cetona (1 2) presenta una señal simple a 2.80 con intensidad de dos protones que se atribuyen al metileno en C-9.

La formación del alcohol terciario y del metilo por apertura del espi-  
roepóxido, es una prueba indirecta de su naturaleza espiránica. Una compro-  
bación química de la presencia del espiroepóxido, se obtuvo al hacer reaccio-  
nar la dihidro-bahía I (6a) con una solución de cloruro cromoso en ácido acé-  
tico. El producto obtenido de esta reacción, se identificó como dihidro-deso-  
xi-bahía I (7) preparada anteriormente por reducción química de la Bahía I  
(1a). La identidad entre estos dos productos se estableció por comparación  
de sus espectros de rmn y de infrarrojo, y además, el punto de fusión de mez-  
cla que no acusó depresión.

La reacción de eliminación reductiva en un epóxido con cloruro cro-  
moso, se ha utilizado principalmente con epóxidos  $\alpha, \beta$ -no saturados; sin em-  
bargo, Bevan y colaboradores<sup>10</sup> reportan el uso de este reactivo para reducir  
un epóxido aislado. La comprobación definitiva de la estructura de la Bahía

I (1a) y de su estereoquímica en los centros asimétricos en C-1, C-5, C-6 y C-7, se estableció por correlación con la Ligustrina,<sup>11</sup> lactona sesquiterpénica cuya estereoquímica ha sido establecida como se representa en (15). La correlación entre estas dos sustancias, se logró al establecer la identidad entre la dihidro-desoxi-bahía I (7) y dihidro-dehidro-desoxi-bahía I (8) con la dihidro-ligustrina (X) y la dihidro-dehidro-ligustrina, respectivamente.

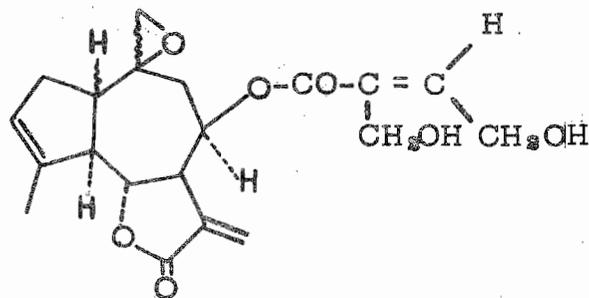
La segunda sustancia aislada de la Bahía pringley, la Bahía II (Ib), tiene la fórmula condensada  $C_{20}H_{24}O_7$ , p.f. 133-134°,  $[\alpha]_D +47.7^\circ$ ; su espectro en el infrarrojo indica la presencia de grupos oxhidrilos libres (bandas a 3620 y 3500  $cm^{-1}$ ), una lactona de cinco miembros (banda a 1760  $cm^{-1}$ ) conjugada con un metileno exocíclico<sup>1, 2, 3</sup> (banda a 1655  $cm^{-1}$ ), comprobado por su espectro en el ultravioleta ( $\lambda$  máx. 205;  $\epsilon$ , 18800), y un grupo éster (banda a 1725  $cm^{-1}$ ).

La hidrólisis alcalina suave del producto de reducción con amalgama de aluminio de la Bahía II (Ib), dio como producto la dihidro-bahía I (1a); esto se comprobó por comparación de los espectros en infrarrojo y en rmn, que resultaron ser idénticos, y por el p.f. de mezcla que no acusó depresión. De esta forma, se estableció la correlación entre la Bahía I (1a) y la Bahía II (Ib). Por lo tanto, la Bahía II es un éster de la Bahía I. El ácido que forma el éster en la Bahía II (Ib), es  $\alpha, \beta$ -no saturado y contiene dos oxhidrilos alílicos. La estructura de este ácido se estableció espectroscópicamente al analizar el espectro de rmn de alta resolución (100 Mc) de la Bahía II. En dicho espectro aparece una señal triple a 6.90 ( $J = 3$  cps) que se atribuyó al protón vinílico en la cadena lateral, conjugado con el agrupamiento éster.

Las señales dobles a 6.30 y 5.60 ( $J = 2$  cps) corresponden a los protones del metileno exocíclico conjugado con la lactona ; sobre la segunda de estas señales se encuentra sobrepuesta otra señal que corresponde al protón vinílico en el anillo de cinco miembros. Hay una señal compleja a 5.78 ( $J = 2$  y 4.50 cps) que puede interpretarse como una señal doble de una señal triple, y se atribuye al protón base del grupo éster . Aparece una señal triple a 4.68 ( $J = 4.50$  cps) que corresponde al protón base de la lactona. Muestra una señal doble a 4.39 ( $J = 3.00$  cps) con una intensidad para dos protones ; el desplazamiento químico de esta señal corresponde a la de un metileno alílico unido a un átomo de oxígeno, y como la constante de acoplamiento es igual a la del protón vinílico a 6.90 deben encontrarse en posiciones vecinas. A 4.29 aparece una señal simple con intensidad para dos protones, por similitud con el desplazamiento de la señal anterior, ésta también se atribuye a un segundo metileno con las mismas características que el antes mencionado y que también debe estar situado en la cadena lateral. A 3.25 aparece una señal compleja que corresponde al protón en C-7. A 2.70 se observa una señal simple con integración para dos protones atribuída ya con anterioridad en la Bahía I (1 a) al metileno del espiroepóxido. A 2.20 se ve una señal que corresponde al metileno en C-9 y por último, a 1.95 se tiene una señal con aparente acoplamiento alílico atribuída a los protones del metilo vinílico en C-4. Las señales se asignaron llevando a cabo experimentos de desacoplamiento. Al irradiar la zona de la señal triple a 6.90, transforma en una señal simple a la señal doble en 4.39, la irradiación de la zona de la señal a 6.30 modifica la señal a 3.25, la irradiación de la señal a 5.78 modifica la señal a 3.25 así como a la señal que aparece a 2.20, al

irradiar la zona de la señal doble a 4.39 modifica la señal triple a 6.90 transformándola en una señal simple. La irradiación de la zona de 3.25 transforma la señal múltiple a 5.78 en una señal triple ( $J = 4.5$  cps), la señal triple a 4.68 en una señal doble ( $J = 4.5$  cps) y modifica también la señal a 2.20; por último, la irradiación de la zona de la señal a 1.95 modifica la señal a 5.60. Las características espectroscópicas antes descritas corroboran la estructura (1a) para la Bahía I, y además, permiten establecer la estructura del ácido que la esterifica formando la Bahía II (1b) como ácido bis(hidroximetil) acrílico. Este ácido  $\alpha, \beta$ -no saturado hidroxilado, se ha reportado ya en algunas lactonas sesquiterpénicas como la Eupatoriopicrina y Cnicina.<sup>3</sup> La identificación química de la fracción ácida en estas sustancias, resulta difícil por la facilidad con que se descompone, y solamente de una manera indirecta se ha llevado a cabo su identificación. La hidrogenación total de la Eupatoriopicrina y de la Cnicina hidrogenoliza los grupos hidroxilos alílicos, hecho que también se observa en la hidrogenación total de la Bahía II (1b). El espectro de IR del producto de hidrogenación total no muestra bandas de absorción correspondientes a grupos oxhidrilos. En el espectro de rmn desaparecen las señales a 4.90 y 4.30 atribuidas a los metilenos vinílicos que soportan a los oxhidrilos en la cadena lateral; además, se observa la aparición de nuevas señales a 1.50 (d.  $J = 2$  cps), 1.01 (t  $J = 1.50$  cps) y 0.88 (s) correspondientes a los metilos en la molécula.

De los datos espectroscópicos y de las propiedades químicas mencionadas, se infiere que la fórmula para la Bahía II (1b) es la siguiente:



Por la correlación de la Bahía II (1b) con la Bahía I (1a) y de ésta con la Ligustrina,<sup>11</sup> quedan establecidos los centros asimétricos en C-1, C-5, C-6 y C-7. La configuración del centro asimétrico en C-8 quedó establecida como se representa en (16) en la que el sustituyente tiene una orientación  $\beta$ ; esta orientación para el sustituyente se determinó aplicando el método desarrollado por Horeau.<sup>30</sup>



## ESTRUCTURA DE LA ODORATINA

La *Hymenoxis odorata* D.C. es una planta herbácea de la familia de las compuestas, que crece abundantemente en la Mesa Central de México, su sabor amargo sugiere la presencia de lactonas sesquiterpénicas. Del extracto etanólico de dicha planta, se aisló, de las fracciones más polares una sustancia de color blanco con p.f. 165-166°;  $[\alpha]_D^{25} +71^\circ$  a la cual se le llamó Odoratina. El espectro en el infrarrojo de la Odoratina muestra solamente una banda de carbonilo a  $1760\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a una  $\gamma$ -lactona. El espectro en el ultravioleta con un máximo en  $214\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$ , 9900) indica la presencia de un cromóforo en la molécula, probablemente formado por conjugación del carbonilo de la lactona con un metileno exocíclico, éste presenta una banda débil en el infrarrojo a  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

La Odoratina tiene dos grupos oxhidrilos, bandas a  $3610$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  presentes en el espectro de infrarrojo, estas bandas desaparecen en el espectro de IR del acetato de la Odoratina. Este último presenta bandas a  $1765$  y  $1740\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la  $\gamma$ -lactona y a los grupos acetilos, respectivamente.

Los grupos oxhidrilos en la Odoratina se encuentran en posición vicinal ya que dio prueba positiva con el ácido peryódico.

El espectro de rmn mostró dos señales dobles a bajo campo a 5.64 y 6.29 ( $J = 2\text{ cps}$ ) características de protones vinílicos gem, confirmando en esta forma la presencia de un metileno exocíclico. Una señal múltiple que podría interpretarse como dos señales dobles laterales y una señal triple central, centrada a 4.81 corresponde al protón unido al carbono que soporta el puente

etéreo de la lactona. Su multiplicidad indica que la función lactona está cerrada hacia C-8. Una señal múltiple a 4.10 y una señal doble a 3.64 se atribuyen a los protones en los átomos de carbono que soportan a los oxhidrilos. Estas señales se desplazan a campo más bajo en el espectro de rmn del diacetato (16b). Una señal compleja a 3.23 en el espectro de la Odoratina corresponde a un protón alílico. Una señal sencilla a 2.60 con intensidad para para dos protones y que desaparece al equilibrarse con óxido de deuterio corresponde a los protones de los oxhidrilos. Una señal doble a 1.00 ( $J = 7$  cps) y una señal simple a 0.85 se atribuyen a un metilo secundario y a uno terciario, respectivamente. El espectro de rmn del diacetato de la Odoratina (16b) muestra dos señales simples a 2.13 y 2.06 asignados a dos grupos acetato.

Al intentar hidrogenar catalíticamente la Odoratina, se observó la isomerización del metileno exocíclico conjugado con el carbonilo de la lactona.<sup>3</sup> El producto resultante (17a) muestra en su espectro en ultravioleta un máximo en 214  $m\mu$  ( $\epsilon$ , 15200), esto nos indica que aún se conserva la conjugación; el espectro de rmn de este derivado acetilado (17b) muestra una señal triple centrada a 1.81 ( $J = 1$  cps) que corresponde a un metilo vinílico con acoplamiento aparentemente homoalílico.

La deshidratación de la Odoratina con bisulfato de potasio<sup>4,5</sup> dio como producto la lactona (18), su espectro en el infrarrojo muestra una nueva banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una ciclopentanona. Su espectro en rmn muestra las siguientes señales: Dos señales dobles a bajo campo a 6.24 y 5.65 ( $J = 2$  cps) que corresponden a los protones vinílicos del metileno exo

cíclico. Una señal múltiple centrada a 4.73 corresponde al protón unido al átomo de carbono sobre el cual está cerrada la lactona. Una señal doble a 1.10 ( $J = 6$  cps) y una señal simple a 0.92 corresponden a un metilo secundario y a uno terciario, respectivamente.

Al someter la lactona (18) a una oxidación de Baeyer-Villiger se obtuvo la dilactona (19).<sup>3,4</sup> El espectro en el IR de la dilactona (19) muestra bandas a 1765 y a 1730  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden a la lactona de cinco miembros y a la nueva lactona de seis miembros, respectivamente. Su espectro en rmn indica que el oxígeno etéreo de la lactona de seis miembros está unido a C-5, ya que se observa desplazamiento a bajo campo de la señal correspondiente al metilo angular, esta señal se desplaza de 0.85 a 1.39. Otras señales son: Un par de señales dobles a bajo campo a 6.32 ( $J = 2$  cps) y a 5.72 con el mismo valor de la constante de acoplamiento, corresponden a los protones vinílicos del metileno exocíclico, una señal múltiple centrada a 4.86 atribuida al protón en C-8, una señal doble a 1.17 de un metilo secundario.

Las evidencias anteriores indican que el grupo cetónico en (18) está en C-4, por lo tanto los grupos oxhidrilos en la Odoratina se encuentran en C-3 y en C-4.

Cuando la lactona (18) se sometió a las condiciones de hidrogenación utilizando paladio sobre carbón, la doble ligadura se isomerizó hacia una conjugación endocíclica. La lactona resultante (20) tiene un máximo de absorción en el ultravioleta a 218  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$ , 9500) y muestra en su espectro de rmn una señal triple a 1.89 ( $J = 1$  cps) asignada a un grupo metilo vinílico.

La estructura de la Odoratina se estableció cuando la lactona (20) se identificó como la desoxi-dihidro-isohelenalina (dihidroaromatina).<sup>6, 7, 8</sup> El punto de fusión de mezcla de ambos productos no mostró depresión y los espectros de infrarrojo resultaron idénticos al compararse directamente, por lo tanto, la Odoratina posee la estructura (16a) con los centros asimétricos en C-1, C-5, C-8 y C-10 orientados como en la Aromatina (21). Por consideraciones biogenéticas puede considerarse como muy probable que la Odoratina tenga una configuración  $\beta$  en C-7, tal como se observa en varias lactonas de esta serie.<sup>9</sup> La orientación de los grupos oxhidrilos de la Odoratina deben de ser trans, puesto que no se pudo preparar el acetónido o el sulfato cíclico. Estos derivados se preparan fácilmente en la serie de la Cumanina.<sup>4, 5</sup>

La estructura general de la Odoratina (16a) y la Cumanina (22)<sup>4</sup> son idénticas, difieren únicamente en la configuración del grupo metilo en C-10 y en uno de los grupos oxhidrilos, el metilo en la Odoratina tiene una orientación idéntica a la de las lactonas aisladas del género Helenium. La Geigerina,<sup>10, 11</sup> lactona sesquiterpénica que posee la misma estructura general que la Odoratina y cuya estereoquímica no se ha establecido, también difiere de la Odoratina.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

Aislamiento de la Bahía I y de la Bahía II. La Bahía pringlei se colectó en las orillas de la carretera a Nuevo Laredo a la altura del kilómetro 90, en el mes de noviembre, cuando estaba en la etapa final de su ciclo vital. La planta completa, se dejó secar a temperatura ambiente; una vez seca (3.7 Kg) se extrajo tres veces con un total de 12 l de etanol. El extracto alcohólico se concentró aproximadamente a un tercio de su volumen (4 l) y se diluyó con tres litros de agua agregándose después una solución de 30 g de acetato de plomo en 300 ml de agua. La mezcla se dejó en reposo durante la noche a temperatura ambiente. La suspensión se filtró, y el filtrado se concentró hasta un volumen de 3 l, este residuo final se extrajo cuatro veces con cloroformo. El extracto clorofórmico se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente quedando un residuo aceitoso que pesó 52 g. Este residuo se disolvió en la menor cantidad posible de benceno y se cromatografió sobre un kilogramo de alúmina lavada con acetato de etilo. (70-30) dejaron como residuo 650 mg de un producto blanco cristalino con p.f. de 200° al que se llamó Bahía I, por recristalización con acetona-éter isopropílico se elevó el p.f. a 209-210°;  $[\alpha]_D^{+4}$  (C, 0.96);  $\gamma$  máx. 3600, 3500,

---

\* Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Kofler y no están corregidos. Los espectros en el infrarrojo se determinaron en solución clorofórmica en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de doble haz. Los espectros de absorción en la región del ultravioleta se determinaron en etanol al 95% en un espectrofotómetro Beckman DK-2. Las rotaciones se determinaron en cloroformo a 23°. Los microanálisis los realizó el Dr. Franz Pascher de Bonn, Alemania.

1765, 1670, 1600, 870  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  máx. 207  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 10370.

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 68.68; H, 6.92; O, 24.40.

Encontrado: C, 68.21; H, 7.08; O, 24.71.

De las fracciones eluidas con cloroformo-metanol (95-5), se obtuvieron 11.8 g de un producto cristalino de color blanco con p.f. de 126-127° al que se le llamó Bahía II, recristalizado con acetato de etilo-éter isopropílico se elevó el p.f. a 134-135°;  $[\alpha]_{\text{D}} +47.7^\circ$ ; máx. 3500, 1765, 1720, 1665  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  máx. 205  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 18800.

Anál. Calc. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$ : C, 63.82; H, 6.43; O, 29.75.

Encontrado: C, 63.93; H, 6.20; O, 29.55.

Aromatización de Bahía I. Una solución de los residuos de Bahía I (2.5 g) en éter anhidro y una pequeña cantidad de tetrahidrofurano, se agregó gota a gota sobre una suspensión de hidruro de litio y aluminio (4 g) en 100 ml de éter anhidro, luego de terminada la adición, se hirvió a reflujo durante media hora. Se destruyó el exceso de LAH, se filtró y al evaporar a sequedad quedó un residuo aceitoso (2 g); este producto se disolvió en nujol (10 ml) y se agregó paladio sobre carbón al 10% (4 g). La mezcla se calentó a 300° durante 35 minutos, se extrajo con hexano y se cromatografió en alúmina (60 g). En las primeras fracciones eluidas con hexano, se obtuvo un producto azul (45 mg) identificado como Chamazuleno. A continuación se eluyó con una mezcla de hexano-benceno (90-10) un producto de color morado que se identificó como Artemazuleno, y después de éste se obtuvo un producto de color azul, el que se identificó como Linderazuleno. Las identificaciones se llevaron a cabo mediante la determinación de las constantes físicas y espectroscó

picas de los aductos formados con trinitro benceno así como por comparación directa con muestras auténticas de los aductos correspondientes.

Acetilación e hidrogenación de Bahía I. 100 mg de Bahía I se acetilaron con anhídrido acético-piridina, obteniéndose un producto aceitoso (80 mg), este producto se disolvió en acetato de etilo (15 ml) y se hidrogenó con Pd/CaCO<sub>3</sub> al 10% (20 mg) como catalizador. Cuando cesó la absorción de hidrógeno se filtró el catalizador y la solución se evaporó a sequedad. El residuo se cristalizó con éter isopropílico obteniéndose 20 mg del acetato de tetrahydro-Bahía I con p.f. de 160-162°, por recristalización con acetato de etilo-éter isopropílico se elevó el p.f. a 165-167°;  $\nu$  máx.: 1745, 1748 cm<sup>-1</sup>.

Anál. Calc. para C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>: C, 66.21; H, 7.85; O, 25.94.

Encontrado: C, 66.45; H, 7.76; O, 26.06.

Reducción química de Bahía I. Una solución de Bahía I (2 g) en etanol (100 ml) se trató con amalgama de aluminio (5 g de aluminio y 3.5 g de HgCl<sub>2</sub>) recién preparada y sin secar. La mezcla se calentó a reflujo durante ocho horas, se filtró y se concentró. El residuo cristalizó con éter isopropílico, obteniéndose 650 mg de una mezcla de dos sustancias que se separaron por cromatografía en sílice (30 g), la primera de estas dos sustancias se eluyó con una mezcla de benceno-acetato de etilo (90-10), p.f. de 144-145°;  $[\alpha]_D +62.24^\circ$ ;  $\nu$  máx.: 3600, 1770, 1645 cm<sup>-1</sup>.

Anál. Calc. para C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>: C, 68.16; H, 7.63; O, 24.21.

Encontrado: C, 68.23; H, 7.55; O, 24.10.

De las fracciones eluidas con acetato de etilo, se obtuvo un producto cristalino (155 mg) con p.f. de 167-169°;  $[\alpha]_D +92.12^\circ$ ;  $\nu$  máx.: 3500, 1770, 1645 cm<sup>-1</sup>.

Anál. Calc. para  $C_{15}H_{20}O_3$ : C, 72.55; H, 8.12; O, 19.33.

Encontrado: C, 72.36; H, 8.02; O, 19.55.

Hidrogenación de dihidro-bahía I. Una solución de dihidro-bahía I (200 mg) en ácido acético (1 5 ml) se hidrogenaron en presencia de catalizador de Adams, dejándose en contacto con el hidrógeno hasta que se absorbieron dos equivalentes de hidrógeno. La solución se filtró y se concentró en rotavapor, se agregó éter isopropílico y después de reposar algún tiempo cristalizó un producto blanco (100 mg) con p.f. de 144-146°;  $\nu$  máx.: 3500, 1765  $cm^{-1}$ ;  $[\alpha]_D +5.5^\circ$ .

Anál. Calc. para  $C_{15}H_{24}O_4$ : C, 67.13; H, 9.02; O, 23.85.

Encontrado: C, 67.10; H, 8.98; O, 23.81.

Oxidación de dihidro-desoxo-bahía I. Una solución fría de dihidro-desoxi-bahía I (100 mg) en acetona (3 ml) se trató con reactivo de Jones (cuatro gotas). La mezcla se dejó reposar 10 minutos a temperatura ambiente, se diluyó con agua y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se lavó con agua, se secó y se evaporó a sequedad. Se obtuvieron 85 mg de un producto sólido blanco cristalino con p.f. 108-110°. La recristalización con acetona-éter isopropílico elevó el p.f. a 114-116°;  $\nu$  máx. 1780, 1725, 1645  $cm^{-1}$ ; máx.

Anál. Calc. para  $C_{15}H_{16}O_3$ : C, 73.14; H, 7.37; O, 19.49.

Encontrado: C, 72.93; H, 7.39; O, 20.06.

Oxidación de (11). Una solución del diol (11) (50 mg) en acetona (3 ml) se oxidó con reactivo de Jones, se dejó reposar la mezcla 4 minutos, se concentró la solución haciendo pasar una corriente de aire, y al enfriarse cristalizó un producto blanco (50 mg) con p.f. 174-175°, la recristalización

con acetona-agua elevó el p.f. a 175-176°;  $\nu$  máx.: 1770, 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : C, 67.64; H, 8.33; O, 24.03.

Encontrado: C, 67.82; H, 8.27; O 24.07.

Epoxidación de dihidro-bahía I. Una solución de dihidro-bahía I (90 mg) en cloroformo (25 ml) se trató con ácido m. cloro perbenzoico (90 mg). La mezcla se hirvió a reflujo durante 8 horas, se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y posteriormente con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. Del residuo aceitoso se aisló un producto cristalino (12 mg) con p.f. 175-178°, recristalizado con acetona-éter isopropílico se elevó el p.f. a 178-180°;  $\nu$  máx.: 3500, 1780  $\text{cm}^{-1}$ .

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ : C, 64.27; H, 7.19; O, 28.54.

Encontrado: C, 64.32; H, 7.12; O, 28.64.

Epoxidación de dihidro-desoxi-bahía I. Una solución de dihidro-desoxi-bahía I (90 mg) en cloroformo (25 ml), se trató con ácido m. cloro perbenzoico (90 mg), la mezcla se hirvió a reflujo durante 8 horas, se lavó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y posteriormente con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. Del residuo aceitoso se aisló un producto blanco cristalino con p.f. 183-185°;  $\nu$  máx.: 3500, 1780  $\text{cm}^{-1}$ .

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ : C, 64.27; H, 7.19; O, 28.54.

Encontrado: C, 64.39; H, 7.09; O, 28.68.

Reducción química e hidrólisis de Bahía II. Una solución de Bahía II (1 g) en etanol (150 ml) se trató con amalgama de aluminio (5 g) recién preparada y sin secar. La mezcla de reacción se hirvió a reflujo durante 8 horas, se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad; el residuo aceitoso (1 g) se

disolvió en metanol (30 ml) y se le agregó una solución de carbonato de potasio (1 g) en agua (6 ml). La mezcla se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente (15 horas), se concentró en rotavapor, se diluyó con agua y se extrajo con éter etílico. La fase orgánica se lavó con agua, se se có con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo aceito so cristalizó con éter isopropílico obteniéndose 300 mg del producto crudo con p.f. 158-160°, la recristalización con el mismo solvente elevó el p. f. a 169-170°. Este producto se identificó como dihidro-bahía I.

Tratamiento de dihidro-bahía I con cloruro cromoso. Una solución de dihidro-bahía I (200 mg) en acetona (8 ml) con atmósfera de CO<sub>2</sub>, se tra tó con una solución de cloruro cromoso en ácido acético acuoso (4 ml). La mezcla se dejó reaccionar durante 20 minutos, se concentró a presión reduci da en rotavapor y se diluyó con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> y después con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad; se obtuvo un residuo aceitoso que no cristalizó. De la cromatografía en sílice se eluyeron con una mezcla de benceno-acetato de etilo (50-50) 20 mg de un sólido blanco cristalino con p. f. 167-168°. Este producto resultó idéntico a la dihidro-desoxi-bahía I obtenida con anterioridad por reducción con amalgama de aluminio de la bahía I.

Aislamiento de la Odoratina. La *Hymenoxis odorata* D.C. se colec tó en las cercanías de Matehuala (Estado de San Luis Potosí) a orillas de la carretera a Saltillo. La planta seca (500 g) se extrajo dos veces con etanol (4 l) hirviendo a reflujo durante 10 horas. El extracto alcohólico se concen tró a 500 ml., se trató con una solución de acetato de plomo (40 g) en agua

(500 ml), se dejó reposar dos horas a temperatura ambiente, se filtró, se diluyó con agua (1 l) y se extrajo con cloroformo. El extracto clorofórmico se evaporó a sequedad y el residuo (20 g) se cromatografió en alúmina. Las fracciones más polares, eluidas con cloroformo-metanol (95-5) cristalizaron. Estas dieron 3.28 g del producto (Odoratina) con p.f. 132-134°, posteriores cristalizaciones con acetona elevaron el p.f. a 165-167°;  $[\alpha]_D^{20} +71^\circ$  (dioxano);  $\lambda$  máx. 214 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 9900;  $\nu$  máx. 3610 y 3450 cm $^{-1}$  (grupos oxhidrilos); 1760 cm $^{-1}$  (lactona de cinco miembros) y a 1660 cm $^{-1}$  (grupo metileno exocíclico).

Anál. Calc. para C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: C, 67.64; H, 8.33; O, 24.03.

Encontrado: C, 67.57; H, 8.29; O, 24.31.

Diacetato de Odoratina. La acetilación de 16a con anhídrido acético-piridina calentando en el baño de vapor durante 1 hora, produjeron el diacetato 16b (agujas blancas de acetona-éter isopropílico); p.f. 132-133°;  $[\alpha]_D^{20} -33^\circ$ ;  $\nu$  máx. 1765 cm $^{-1}$  (lactona de cinco miembros), 1740 cm $^{-1}$  (grupo acetilo) y a 1650 cm $^{-1}$  (metileno exocíclico).

Anál. Calc. para C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>: C, 65.12; H, 7.48; O, 27.40.

Encontrado: C, 65.09; H, 7.49; O 27.53.

Isodoratina (17a). Una solución de Odoratina (16a) (500 mg) en acetato de etilo (60 ml) se hidrogenaron en presencia de Pd/C al 5% (70 mg) hasta que cesó la absorción de hidrógeno. La solución se filtró y se evaporó a sequedad. El residuo cristalizó de cloroformo-éter, dando prismas blancos con p.f. 148-150°. Cristalizaciones subsecuentes elevaron el p.f. a 151-153°;  $[\alpha]_D^{20} -2^\circ$ ;  $\nu$  máx. 3610 y 3450 cm $^{-1}$  (grupos oxhidrilos), 1760 cm $^{-1}$  (lactona

de cinco miembros), y a  $1670\text{ cm}^{-1}$  (doble ligadura).

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : C, 67.64; H, 8.33; O, 24.03.

Encontrado: C, 67.13; H, 8.77; O, 24.42.

Diacetato de isoodoratina (17b). La acetilación de 17a con anhídrido acético-piridina calentando a baño de vapor por una hora dio el diacetato IIb con p.f.  $215\text{--}216^\circ$  (agujas prismáticas de acetona-hexano);  $\nu$  máx.  $1750\text{ cm}^{-1}$  (ancha, lactona de cinco miembros y grupos acetilos); y a  $1675\text{ cm}^{-1}$  (doble ligadura).

Anál. Calc. para  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_8$ : C, 65.12; H, 7.48; O, 27.40.

Encontrado: C, 65.11; H, 7.46; O, 27.60.

Deshidratación de Odoratina (16a) con bisulfato de potasio. Una mezcla íntima de 16a (500 mg) y bisulfato de potasio (2.5 g) se calentó sometida a alto vacío. La lactona 18 comenzó a sublimar a  $150^\circ$ , se continuó aumentando la temperatura hasta que ya no se produjo más sublimado ( $240^\circ$ ). El sublimado (180 mg) se cromatografió en alúmina. Las fracciones cristalinas se reunieron y se cristalizaron con acetona-éter isopropílico. Estos dieron la lactona III con p.f.  $108\text{--}110^\circ$ ;  $[\alpha]_D +152^\circ$ ;  $\nu$  máx.  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -lactona), a  $1740\text{ cm}^{-1}$  (cetona de cinco miembros), y a  $1660\text{ cm}^{-1}$  (metileno exocíclico)  $\lambda$  máx.  $213\text{ m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 10100.

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : C, 72.55; H, 8.12; O, 19.33.

Encontrado: C, 72.61; H, 8.06; O, 19.26.

Oxidación de Baeyer-Villiger de la lactona 18. Una solución de la lactona 18 (300 mg) en cloroformo (25 ml) se trató con ácido m-cloro-perbenzoico (550 mg) y ácido p-toluen-sulfónico (200 mg) y se calentó a reflu-

jo durante 16 horas. La solución se lavó con solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$ , después con agua y se evaporó a sequedad. El residuo aceitoso se cromatógrafió en alúmina (6 g). Las fracciones cristalinas se reunieron y se cristalizaron de acetona-éter isopropílico. Se obtuvieron 150 mg de IV, p.f. 142-143°;  $[\alpha]_D -21^\circ$ ;  $\nu$  máx. 1765  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -lactona), 1730  $\text{cm}^{-1}$  (lactona de seis miembros), y a 1665  $\text{cm}^{-1}$  (doble ligadura),  $\lambda$  máx. 212  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 10000.

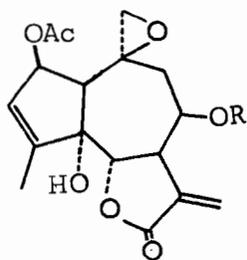
Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ : C, 68.16; H, 7.63; O, 24.21.

Encontrado: C, 67.99; H, 7.67; O, 24.42.

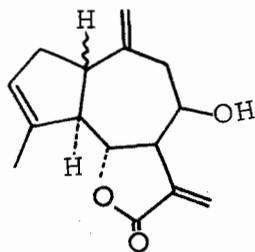
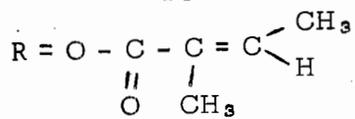
Isolactona 20. Una solución de la lactona 18 (200 mg) en acetato de etilo se hidrogenó en presencia de Pd/C al 5% (40 mg). Cuando cesó la absorción de hidrógeno, la solución se filtró y se evaporó a sequedad. La cristalización con acetona-hexano dio la lactona 20 (130 mg) con p.f. 146°;  $\lambda$  máx. 218  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 15500. El punto de fusión de mezcla con dihidro-isoaromantina no mostró depresión. Los espectros en el infrarrojo fueron superponibles.

Determinación de la configuración absoluta en C-8 de la Bahía I (1a).

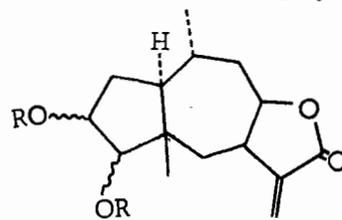
Una solución de 133 mg (0.500 m.mols) de dihidro bahía I (6a) y 472.7 mg (1.287 m.mols) en 5 ml de piridina se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente y se trabajó como se ha descrito.<sup>21</sup> Se obtuvieron 200.55 mg del éster y 208.5 mg de ácido  $\alpha$  fenil butírico. La rotación específica del ácido  $[\alpha]_D^{27} +8,4^\circ$  corresponde a un rendimiento óptico de 36% en ácido dextrorrotatorio.



14

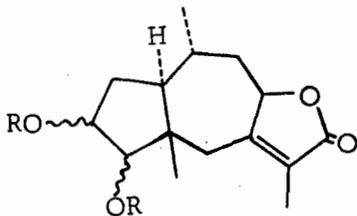


15



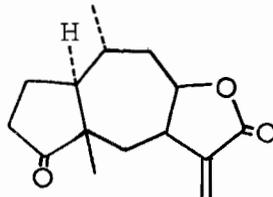
16a, R = H

16b, R = Ac

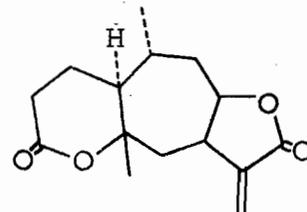


17a, R = H

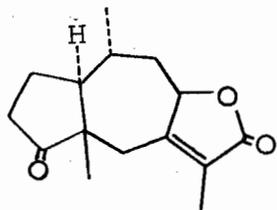
17b, R = Ac



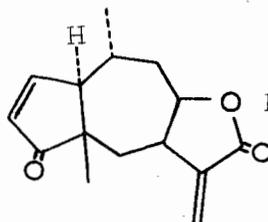
18



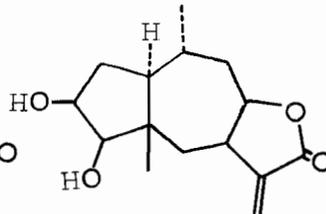
19



20



21



22

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Büchi and D. Rosenthal. J.Amer.Chem.Soc. 78, 3870 (1956).
- 2.- W. Herz, R. B. Mitra and P. Jayaraman, Ibid. 81, 6061 (1959).
- 3.- F. Šorm, M. Suchý and V. Herout, Coll.Czech.Chem.Comm. 24, 1548 (1959).
- 4.- A. Romo de Vivar, A. Cabrera, A. Ortega and J. Romo. Tetrahedron 23, 3903 (1967).
- 5.- F. Sánchez-Viesca and J. Romo. Tetrahedron 19, 1285 (1963).
- 6.- W. Herz, H. Watanabe, M. Miyazaki and Y. Kishida. J.Amer.Chem.Soc. 84, 2601 (1962).
- 7.- W. Herz, W. A. Rohde, K. Rabindran, P. Jayaraman and N. Viswanatan. Ibid., 84 3857 (1962).
- 8.- W. Herz, A. Romo de Vivar, J. Romo and N. Viswanatan. Ibid., 85, 19 (1963).
- 9.- A. Romo de Vivar, E. A. Bratoeff and T. Ríos. J.Org.Chem. (U.S.A.) 31, 673 (1966).
- 10.- C. W. L. Bevan, A. H. Rees and D. A. H. Taylor. J.Chem.Soc. 983 (1963).
- 11.- J. Romo, T. Ríos and L. Quijano. Tetrahedron, 24, 6087 (1968).
- 12.- J. Romo, P. Joseph-Nathan and G. Slade. Tetrahedron 22, 1499 (1966).
- 13.- J. Romo, P. Joseph-Nathan, A. Romo de Vivar and C. Alvarez. Tetrahedron 23, 529 (1967).
- 14.- W. Herz, P. Jayaraman and H. Watanabe. J.Amer.Chem.Soc. 82, 2276

(1960).

- 15.- J. Romo, P. Joseph-Nathan and F. Díaz. Chem. and Ind. 1839, (1963).
- 16.- J. Romo, P. Joseph-Nathan and F. Díaz. Tetrahedron 20, 79 (1964).
- 17.- J. Romo and A. Romo de Vivar. The Pseudoguaianolides. Fortschritte der Chemie Org. Naturstoffe XXV 90-130 (1967). Springer Verlag, Wien, New York.
- 18.- J. P. de Villiers. J.Chem.Soc., 2412 (1954).
- 19.- J. P. de Villiers and K. Pachler. Ibid., 4989 (1963).
- 20.- A. Horeau. Tetrahedron Letters No. 15, (506) (1961); A. Horeau and H. B. Kagan. Tetrahedron 20, 2431 (1964).
- 21.- T. J. Mabry, W. Renald, H. E. Miller and H. B. Kagan. J.Org.Chem. 31, 581 (1965).