

INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY
ESCUELA DE GRADUADOS

PARTE A:
ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES
FOTOQUIMICAS DE ALCALOIDES
DE LA PROTOPINA

PARTE B:
ESTUDIO QUIMICO DEL LATEX DE LA
EUPHORBIA PULCHERRIMA WILLD

TESIS
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO
EN CIENCIAS ESPECIALIDAD QUIMICA
ORGANICA

POR:
JESUS GARCIA DELGADO
1966

C G 3 . A 4
14
QK898

REAACCIONES FOTQUIMICAS

B: LATEX

EUPHORBIA PULCHERRIMA

SEP. 68.



1080075138

Encuadernación El Modelo
Diego de Montemayar 904 Nte. y Arteaga

028

Repetida

0232
ITESM

INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
ESCUELA DE GRADUADOS

PARTE A:
ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES FOTOQUIMICAS
DE ALCALOIDES DE LA PROTOPINA

PARTE B:
ESTUDIO QUIMICO DEL LATEX DE LA EUPHORBIA
PULCHERRIMA WILLD

TESIS
PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS ESPECIALIDAD

QUIMICA ORGANICA
POR:
JESUS GARCIA DELGADO

1966

2K898
AY
63

UNIVERSITY OF ...

AD

045.2
T
1 66.44



2011

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
ESCUELA DE GRADUADOS

SEPTIEMBRE, 1966

SEÑOR DIRECTOR DE LA ESCUELA DE GRADUADOS:

LA TESIS ELABORADA POR EL LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

JESÚS GARCÍA DELGADO

INTITULADA PARTE A: "ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES FOTO--
QUÍMICAS DE ALCALOIDES DE LA PROTOPINA" Y PARTE B: "ESTUDIO
QUÍMICO DEL LATEX DE LA EUPHORBIA PULCHERRIMA WILLD" HA SI-
DO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACA-
DÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUÍMICA ORGÁNICA

COMITÉ SUPERVISOR DE TESIS


DR. X. A. DOMÍNGUEZ
ASESOR

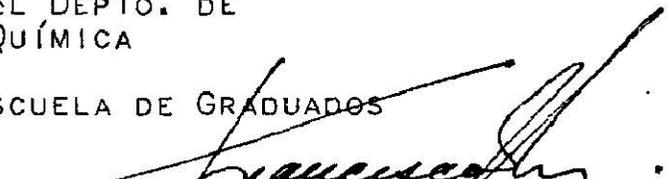

DR. ERNESTO URETA
SINODAL


FIDEL VILLARREAL
M. Sc.


JEFE DEL DEPTO. DE
QUÍMICA

COMITÉ DE LA ESCUELA DE GRADUADOS


DR. RODOLFO CASTILLO B.


ING. FRANCISCO VERA

SÓLO SE PODRÁN PUBLICAR LOS DATOS DE ESTA TESIS CON AUTORI-
ZACIÓN DE LA ESCUELA DE GRADUADOS.

A MI ESPOSA

AGRADEZCO SINCERAMENTE:

A MI MAESTRO EL DR. XORGE A. DOMÍNGUEZ.
QUE CON SU VALIOSA ASISTENCIA HIZO POSI
BLE LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

AL INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY, POR SU AYUDA -
ECONÓMICA.

INDICE

	<u>PAGINA</u>
RESUMEN	1
INDICE DE FIGURAS	11
INTRODUCCION	1
MATERIAL Y METODOS	7
PARTE EXPERIMENTAL	9
DISCUSION	15
CONCLUSIONES	16
BIBLIOGRAFIA	17

RESUMEN

SE REALIZÓ UN ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES - FOTOQUÍMICAS, QUE EXPERIMENTAN LOS ALCALOIDES DE LA PROTOPINA. EN EL CUAL SE OBSERVÓ QUE ALGUNOS DE LOS PRODUCTOS POSIBLEMENTE SEAN LAS PROTOBERBERINAS CORRESPONDIENTES.

INDICE DE FIGURAS

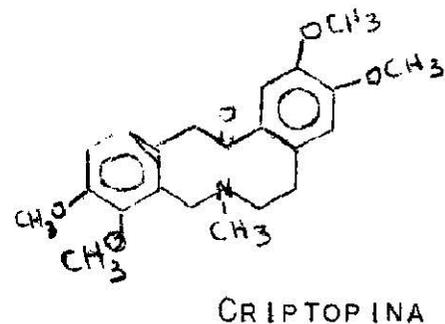
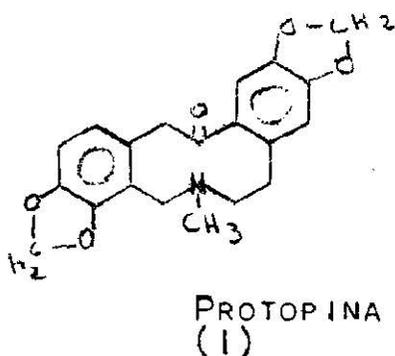
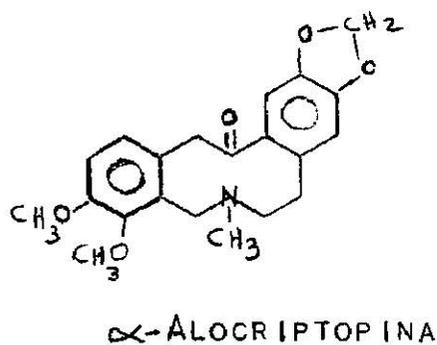
No. DE FIGURA		PAGINA
I	ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE LA ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA	2
II	REACCIONES PROBABLES DE LAS PROTOPINAS POR MEDIO DE ENERGÍA RADIANTE	3
III	PROTOPINAS Y SUS CORRESPONDIENTES -- PROTOBERBERINAS	4
	1 C.C.D. DE ALOCRIPTOPINA Y DE SU -- PRODUCTO DE IRRADIACIÓN	10
	2 C.C.D. DE ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA Y SUS PRODUCTOS DE -- IRRADIACIÓN	11
	3 C.C.D. BIDIMENSIONAL DEL PRODUCTO -- DE IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA MEZCLADO CON BERBERINA	12
	4 C.C.D. BIDIMENSIONAL DEL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA PROTOPINA MEZCLADO CON COPTISINA	13
	5 C.C.D. DE LAS FRACCIONES DE LA CRO MATOGRAFÍA EN COLUMNA DEL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA	13
	6 C.C.D. DE LAS FRACCIONES DE LA CRO MATOGRAFÍA EN COLUMNA DEL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA PROTOPINA	14

No. DE FIGURA	PAGINA
7 C.C.D. DE LAS FRACCIONES DE LA -- CROMATOGRAFÍA EN LA COLUMNA DEL -- PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA CRIP TOPINA	14

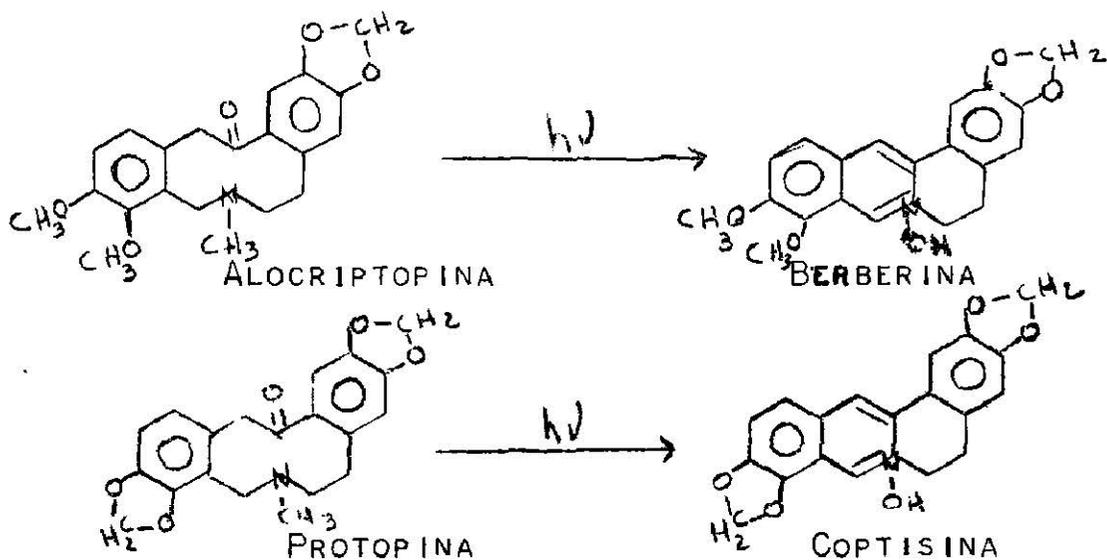
INTRODUCCION

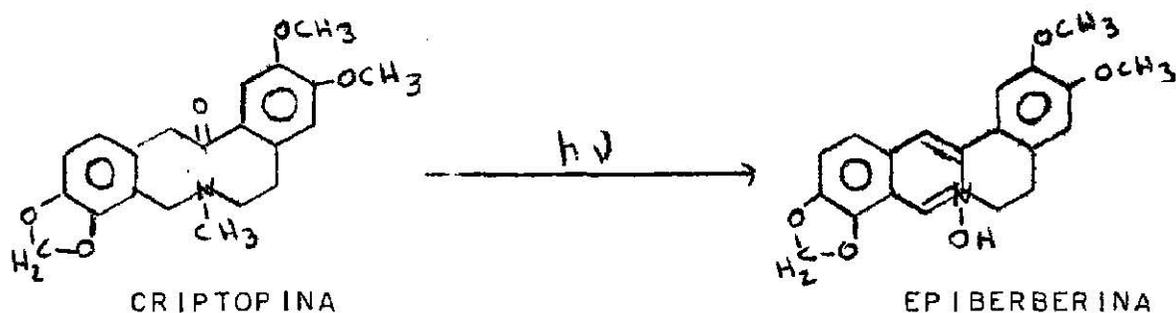
EL OBJETO DE ESTE TRABAJO FUE ESTUDIAR UNAS REAC-
CIONES FOTOQUÍMICAS, QUE SE ENCONTRARON DURANTE UNA INVE-
STIGACIÓN ANTERIOR (1), EN ELLA SE OBSERVÓ AL REALIZAR LA -
SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE UNA MEZCLA DE ALOCRIPTOPINA Y
CLOROFILA, PROVENIENTE DE UN EXTRACTO DE Bocconia latise-
pa, QUE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA ADQUIRÍA GRADUALMENTE UN
COLOR AMARILLO Y ADEMÁS LAS FRACCIONES RESULTANTES CONTE--
NÍAN UN GRAN NÚMERO DE COMPONENTES, QUE NO ESTABAN EN LA -
MEZCLA ORIGINAL. EXPERIMENTOS PRELIMINARES DEMOSTRARON, -
QUE EL ORIGEN DE ESTOS CAMBIOS SE DEBÍA A LA ACCIÓN DE - -
ENERGÍA RADIANTE SOBRE LA ALOCRIPTOPINA. LO CUAL CONDUJO
A ESTUDIAR EL EFECTO DE LA ENERGÍA RADIANTE SOBRE ALGUNOS
ALCALOIDES DE ESTRUCTURA SEMEJANTE A LA ALOCRIPTOPINA Y --
TRATAR DE AISLAR E IDENTIFICAR LOS PRODUCTOS DE LA REAC- -
CIÓN.

ESTOS ALCALOIDES TIENEN ENTRE SÍ PEQUEÑAS DIFE--
RENCIAS EN SU ESTRUCTURA (1), LO CUAL HACE MUY PROBABLE, -
UNA ACTUACIÓN SIMILAR EN PRESENCIA DE ENERGÍA RADIANTE. -
POR OTRA PARTE SE PUDO OBSERVAR EN EL CASO DE LA ALOCRIPTO
PINA, QUE UNO DE LOS PRODUCTOS, ERA MUY SIMILAR EN LA PLA-
CA CROMATOGRÁFICA TANTO EN COLOR COMO EN EL R_F A LA BERBE-
RINA, LO CUAL NO ES DEL TODO ILÓGICO SI PARTIMOS DEL HECHO
QUE LA ALOCRIPTOPINA ES UN ALCALOIDE DE LA PROTOPINA Y SUS
ESTRUCTURAS SON MUY SEMEJANTES A LAS PROTOBERBERINAS.



AL TRATAR DE ENCONTRAR ALGUNA SIMILITUD, EN LOS PRODUCTOS DE IRRADIACIÓN DE LA PROTOPINA Y CRIPTOPINA, SE OBSERVÓ QUE UNO DE LOS PRODUCTOS DE LA PROTOPINA, TENÍA EL MISMO COLOR Y R_F QUE LA COPTISINA, ESPERÁNDOSE QUE LA CRIPTOPINA EN CONDICIONES ANÁLOGAS FORMARÍA EPIBERBERINA, ESTO NO SE PUDO VERIFICAR POR NO TENER MUESTRA DISPONIBLE DE - - ELLA.





(11)

COMO SE PUEDE OBSERVAR, EL HECHO DE QUE LA ALO--
CRIOPTOPINA, PROTOPINA Y CRIOPTOPINA, DEN COMO PRODUCTOS DE
IRRADIACIÓN BERBERINA, COPTISINA Y EPIBERBERINA RESPECTIVA
MENTE, SERÍA UNA APORTACIÓN INTERESANTE AL ENTENDIMIENTO -
DE LA BIOGENESIS, EN LAS PLANTAS QUE CONTIENEN ESTOS ALCA-
LOIDES. LAS PROTOBERBERINAS SE PRESENTAN EN UNA AMPLIA VA
RIEDAD DE FAMILIAS, ESTÁN DISTRIBUÍDAS EN MUCHOS GÉNEROS -
DE PAPAVERACEAE, GENERALMENTE COMO BASES TETRAHIDRO, MIEN-
TRAS EN LAS BERBERIDACEAE, MENISPERMACEAE, RANUNCULACEAE,
RUTACEAE Y ANONACEAE; SE ENCUENTRAN EN LA FORMA DESHIDRO -
CUATERNARIA.

EN LA FAMILIA PAPAVERACEAE ES DONDE SE PRESENTA
EL MAYOR NÚMERO DE EJEMPLOS EN LOS QUE COEXISTEN EL ALCA--
LOIDE DE LA PROTOPINA Y LA PROTOBERBERINA CORRESPONDIENTE.
COMO CONTRASTE EN LA FAMILIA BERBERIDACEAE, SÓLO SE OBSER-
VA LA EXISTENCIA DE PROTOBERBERINAS, SIN LA PRESENCIA DE -
LAS PROTOPINAS CORRESPONDIENTES. EN LA FAMILIA ANONACEAE

SUCEDE LO MISMO ASÍ COMO EN LAS FAMILIAS MENISPERMACEAE Y RANUNCULACEAE. EN LA FAMILIA RUTACEAE UNO DE LOS GÉNEROS TIENE PRESENTES EL ALCALOIDE DE LA PROTOPINA Y LA PROTOBERBERINA CORRESPONDIENTE (III).

TABLA III*

PROTOPINAS Y SUS PROTOBERBERINAS CORRESPONDIENTES PRESENTES EN LAS FAMILIAS PAPAVERACEAE Y RUTACEAE

<u>PLANTA</u>	<u>PAPAVERACEAE</u> <u>PROTOBERBERINAS</u>	<u>PROTOPINAS</u>
<u>ARGEMONE MEXICANA</u> L.	BERBERINA	ALOCRIPTOPINA
	COPTISINA	PROTOPINA
<u>CHELIDONIUM MAJUS</u> L.	BERBERINA	ALOCRIPTOPINA
	COPTISINA	
<u>CORYDALIS AMBICUA</u> CHAM Y SCHLECHT	DL-TETRAHIDROCOPTISINA	PROTOPINA
	L-TETRAHIDROCOPTISINA	
<u>C. CHEILANTHEIFOLIA</u>	BERBERINA	
	L-TETRAHIDROBERBERINA	ALOCRIPTOPINA
<u>C. OPHIOCARPA</u> HOOK Y THOMS	BERBERINA	
	L-TETRAHIDROBERBERINA	ALOCRIPTOPINA
<u>C. TUBEROSA</u>	TETRAHIDROCOPTISINA	PROTOPINA
	<u>RUTACEAE</u>	
<u>ZANTOXILUM BRACHICANTHUM</u>	1-TETRAHIDROBERBERINA	ALOCRIPTOPINA
	NA	

LA TABLA (III) SOLO COMPRENDE LAS PLANTAS EN --
LAS CUALES COEXISTEN EL ALCALOIDE LA PROTOPINA Y SU CORRES-
PONDIENTE PROTOBERBERINA. SE PUEDEN HACER VARIAS OBSERVA-
CIONES INTERESANTES AL RESPECTO, POR EJEMPLO SE PUEDE NO--
TAR QUE LA ALOCRIPTOPINA ES EL ALCALOIDE QUE COEXISTE EN -
UN MAYOR NÚMERO DE PLANTAS CON BERBERINA Y TETRAHIDROBERBE-
RINA. MIENTRAS QUE LA COEXISTENCIA DE LA PROTOPINA Y LA -
COPTISINA SOLO SE PUEDE OBSERVAR EN ALGUNOS CASOS, LA --
CRIPTOPINA Y EPIBERBERINA EN NINGUNO DE LOS CASOS. ÉSTO --
ES CONSISTENTE CON EL HECHO EXPERIMENTAL OBSERVADO EN LA -
IRRADIACIÓN DE ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA, EN -
EL CUAL SE NOTÓ QUE EL ALCALOIDE MÁS SENSIBLE A LA ENERGÍA
RADIANTE FUE LA ALOCRIPTOPINA, DESPUÉS LA PROTOPINA Y POR
ÚLTIMO LA CRIPTOPINA.

PERO SI SE TOMA EN CUENTA QUE EN LA PLANTA, PUE-
DEN EXISTIR SUSTANCIAS MUCHO MÁS SENSIBLES A LA LUZ QUE ES-
TOS ALCALOIDES Y EN MAYOR CONCENTRACIÓN, ESTAS SUSTANCIAS
CONSUMIRÁN LA MAYOR PARTE DE LA ENERGÍA RADIANTE Y COMO EN
LA FAMILIA PAPAVERACEAE SOLO EL ALCALOIDE MÁS SENSIBLE SE-
RÍA AFECTADO. LAS PLANTAS EN LAS CUALES NO EXISTEN ESTAS
SUSTANCIAS SENSIBLES A LA LUZ O SI EXISTEN ESTÁN EN BAJAS
CONCENTRACIONES, PERMITIRÍAN LA TOTAL TRANSFORMACIÓN DE --
LOS ALCALOIDES DE LA PROTOPINA MÁS SENSIBLES Y ÉSTE SERÍA
EL CASO DE LAS PLANTAS EN LAS QUE SOLO EXISTEN CASI EXCLU-

SIVAMENTE PROTOBERBERINAS, POR EJEMPLO, LAS FAMILIAS BERBERIDACEAE, ANONACEAE, MENISPERMACEAE Y RANUNCULACEAE; LA FAMILIA RUTACEAE TIENE UN GÉNERO QUE SERÍA UN CASO INTERMEDIO, PERO EN TODOS LOS DEMÁS GÉNEROS TIENEN CASI EXCLUSIVAMENTE PROTOBERBERINAS.

*TABLA (III) MANSKE R.H.F. "THE ALKALOIDS. CHEMISTRY AND PHYSIOLOGY". ACADEMIC PRESS, N.Y. 4, PP. 79,87 (1954)

MATERIALES Y METODOS

LAS SUSTANCIAS USADAS EN ESTE TRABAJO FUERON: --
PROTOPINA, CRIPTOPINA (CALIFORNIA CORPORATION FOR BIOCHEMI
CAL RESEARCH) Y α -ALOCRIPTOPINA (DONADO POR EL DR. R. H.
F. MANSKE), SIENDO LAS TRES SUSTANCIAS BASTANTE PURAS CRO-
MATOGRÁFICAMENTE.

LA IRRADIACIÓN DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS SE HI
ZO SIEMPRE EN DISOLUCIÓN METANÓLICA, USÁNDOSE PARA ESTE --
PROPÓSITO UNA LÁMPARA WESTINGHOUSE STERILAMP G-1578.

PARA EFECTUAR LAS CROMATOGRAFÍAS EN CAPA DELGA-
DA (CCD) SE UTILIZARON, PLACAS DE 10 X 20 CM. Ó 20 X 20 --
CM., SEGÚN EL CASO, DICHAS PLACAS FUERON PREPARADAS USANDO
UNA SUSPENSIÓN ACUOSA DEL GEL DE SILICE G DE MERCK Y SE HI
ZO LA APLICACIÓN CON UN APARATO DESAGA HEIDELBERG, SIENDO
EL GROSOR DE LAS PLACAS NORMALMENTE DE 0.25 MM.

LA ELUCIÓN DE LAS PLACAS CROMATOGRÁFICAS, EN TO-
DOS LOS CASOS FUE HECHA CON BUTANOL-ACIDO ACÉTICO-AGUA 75:
10:15 (DISOLVENTE A) Y SOLO EN UNA OCASIÓN CON CLOROFORMO
ACETONA-DIETILAMINA 50:40:10 (DISOLVENTE B).

PARA LA OBSERVACIÓN DE LAS PLACAS, SE USÓ UNA --
LÁMPARA ULTRAVIOLETA (MINERALIGHT R-51 ULTRAVIOLET INC. --
PRODUCTS).

PARA LA SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA EN COLUMNA, --
SE USÓ GEL DE SILICE DE 0.2 A 0.5 MM. DE MERCK Y ALÚMINA --
ACTIVADA NEUTRA DE MERCK, EN AMBOS CASOS LAS COLUMNAS SE
PREPARARON EN BENCENO USANDO UNA RELACIÓN DE ADSORBENTE --
A MUESTRA DE 500:1.

PARTE EXPERIMENTAL

OBSERVACIONES PRELIMINARES. SE EMPACÓ UNA COLUMNA CON ALÚMINA ACTIVADA NEUTRA DE MERCK EN BENCENO, SE ADICIONÓ UNA MEZCLA DE CLOROFILA Y ALOCRIPTOPINA (1) Y SE FUÉ VARIANDO LA POLARIDAD DEL ELUENTE UTILIZANDO BENCENO--CLOROFORMO EN DIFERENTES PROPORCIONES Y POSTERIORMENTE CLO--ROFORMO--METANOL. SE OBSERVÓ QUE LA PARTE CORRESPONDIENTE A LA CLOROFILA FUE RETENIDA EN LA PARTE SUPERIOR DE LA COLUMNA, MIENTRAS QUE LA PARTE RESTANTE DE LA COLUMNA NO PRESENTÓ NINGÚN COLOR, SIN EMBARGO SE OBSERVÓ EN EL TRANSCURSO DE LA ELUCIÓN QUE LA COLUMNA ADQUIRIÓ UN COLOR AMARILLO DÉBIL EN LA PARTE SUPERIOR DE LA COLUMNA, PERO DICHO COLOR AUMENTABA GRADUALMENTE HASTA HACERSE MUCHO MÁS INTENSO EN LA PARTE INFERIOR. LAS FRACCIONES QUE SE OBTUVIERON MOSTRARON EN CCD LA EXISTENCIA DE SEIS SUSTANCIAS, QUE NO ESTABAN PRESENTES EN LA MEZCLA INICIAL.

INVESTIGACIÓN SOBRE LA NATURALEZA DE LOS CAMBIOS. SE TOMARON 10 MG. DE ALOCRIPTOPINA, SE DISOLVIERON EN METANOL, LUEGO SE AGREGÓ 1 GRAMO DE ALÚMINA ACTIVADA NEUTRA, POSTERIORMENTE SE DESALOJÓ EL OXÍGENO PRESENTE EN EL MATRAZ POR MEDIO DE UNA CORRIENTE DE NITRÓGENO, SE AGITÓ DURANTE 10 MINUTOS Y SE DEJÓ REPOSAR 10 HORAS, NO SE OBSERVÓ CAMBIO APARENTE, LUEGO SE CORRIÓ UNA CCD Y SE PUDO OBSERVAR QUE LA ALOCRIPTOPINA NO HABÍA EXPERIMENTADO NINGÚN CAMBIO.

SE PREPARÓ UNA COLUMNA DE ALÚMINA ACTIVADA EN --
BENCENO, SE LE AGREGÓ UNA MEZCLA DE ALOCRIPTOPINA Y CLORO-
FILA, SE OBSERVÓ QUE LA CLORÓFILA QUEDABA RETENIDA EN LA -
PARTE SUPERIOR Y QUE LA COLUMNA NO TOMÓ EL COLOR AMARILLO
OBSERVADO EN EL EXPERIMENTO ANTERIOR.

EN ESTE CASO LA ÚNICA DIFERENCIA CON RESPECTO AL
MÉTODO ANTERIOR FUE QUE LA ELUCIÓN SE EFECTUÓ DURANTE LA -
NOCHE.

IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA. SE PUSIERON --
10 MG. DE ALOCRIPTOPINA EN 25 ML. DE METANOL, SE CERRÓ EL
MATRAZ CON UN TAPÓN DE CORCHO, POSTERIORMENTE SE PUSO EN -
UNA CÁMARA QUE TENÍA UNA LÁMPARA ULTRAVIOLETA EN LA PARTE
SUPERIOR Y SE IRRADIÓ DURANTE 72 HORAS, DESPUÉS DE 5 HORAS,

SE EMPEZÓ A OBSERVAR QUE LA SO-
LUCIÓN ADQUIRÍA UNA COLORACIÓN
AMARILLA.

AL FINALIZAR EL PERÍODO DE IRRADIACIÓN, SE CORRIÓ UNA CCD, FIG.
(1), COMPARANDO CON ALOCRIPTOPINA SIN IRRADIAR Y SE OBSERVÓ --
QUE SE HABÍAN FORMADO 6 PRODUCTOS, ENTRE LOS QUE DESTACABAN 2
DE ELLOS, UNO AZUL FUERTE CON VALOR DE Rf 0.056 Y UNO AMARI--
LLO VERDOSO CON VALOR DE Rf 0.33.

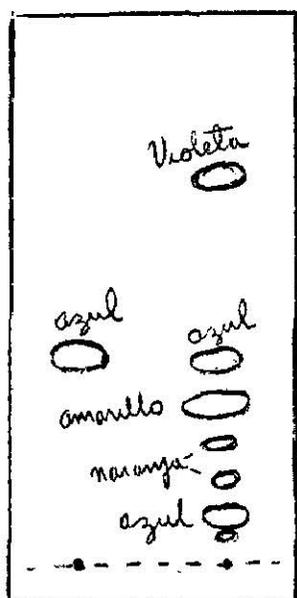


FIG. 1.

IRRADIACIÓN DE ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA. SE TOMARON 10 MG. DE CADA UNO DE LOS ALCALOIDES-ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA, SE DISOLVIERON COLOCÁNDOSE EN TRES MATRACES PYREX CON TAPONES DE CORCHO, POSTERIORMENTE SE SOMETIERON A IRRADIACIÓN EN UNA CÁMARA CERRADA EQUIPADA CON UNA LÁMPARA ULTRAVIOLETA EN LA PARTE SUPERIOR, DICHA IRRADIACIÓN SE LLEVÓ A CABO DURANTE 72 HORAS. SE OBSERVÓ QUE LA SOLUCIÓN DE ALOCRIPTOPINA FUE LA PRIMERA QUE EXPERIMENTÓ CAMBIO, OBSERVÁNDOSE UNA COLORACIÓN AMARILLA A LAS 5 HORAS DE EXPOSICIÓN. LA PROTOPINA SE PUSO AMARILLA DESPUÉS DE 10 HORAS Y POR ÚLTIMO LA CRIPTOPINA A LAS 48 HORAS, TODAS LAS SOLUCIONES TENÍAN UN COLOR AMARILLO EN EL TÉRMINO DE 72 HORAS.

CON ALICUOTAS DE LAS TRES SOLUCIONES SE CORRIÓ UNA CCD DE GEL DE SÍLICE USANDO EL DISOLVENTE A, POSTERIORMENTE FUERON OBSERVADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA FIG. (2).

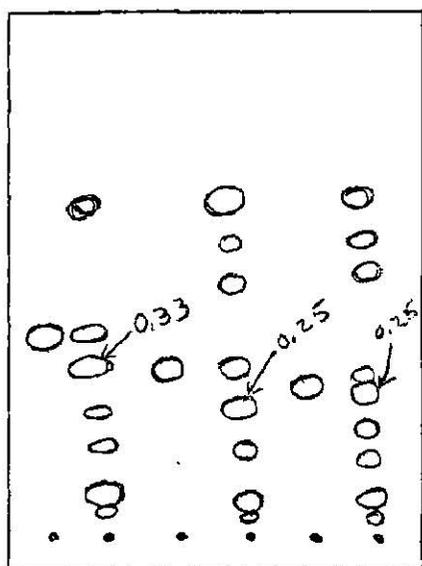


Fig. 2.

FUERON OBSERVADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA FIG. (2). LA PRIMERA MUESTRA CORRESPONDE A ALOCRIPTOPINA SIN IRRADIAR, LA SEGUNDA ALOCRIPTOPINA IRRADIADA. SE PUDIERON OBSERVAR 7 MANCHAS, ENTRE LAS CUALES DESTACAN DOS DE ELLAS: UNA AZUL DE Rf 0.056 Y OTRA AMARILLA VERDOSA DE Rf 0.33. LA TERCERA Y CUARTA MUES-

TRAS SON PROTOPINA SIN IRRADIAR Y PROTOPINA IRRADIADA RESPECTIVAMENTE, LA MUESTRA CINCO ES CRIPTOPINA SIN IRRADIAR Y LA SEIS CRIPTOPINA IRRADIADA.

UNA MUESTRA DEL PRODUCTO FORMADO POR IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA SE MEZCLÓ CON BERBERINA PURA, SE CORRÍO UN CCD BIDIMENSIONAL UTILIZANDO EL DISOLVENTE A Y EL DISOLVENTE B FIG. (3), EN LA CUAL SE PUDO OBSERVAR QUE NO SE ALTERÓ EL NÚMERO DE COMPONENTES DEL MATERIAL IRRADIADO.

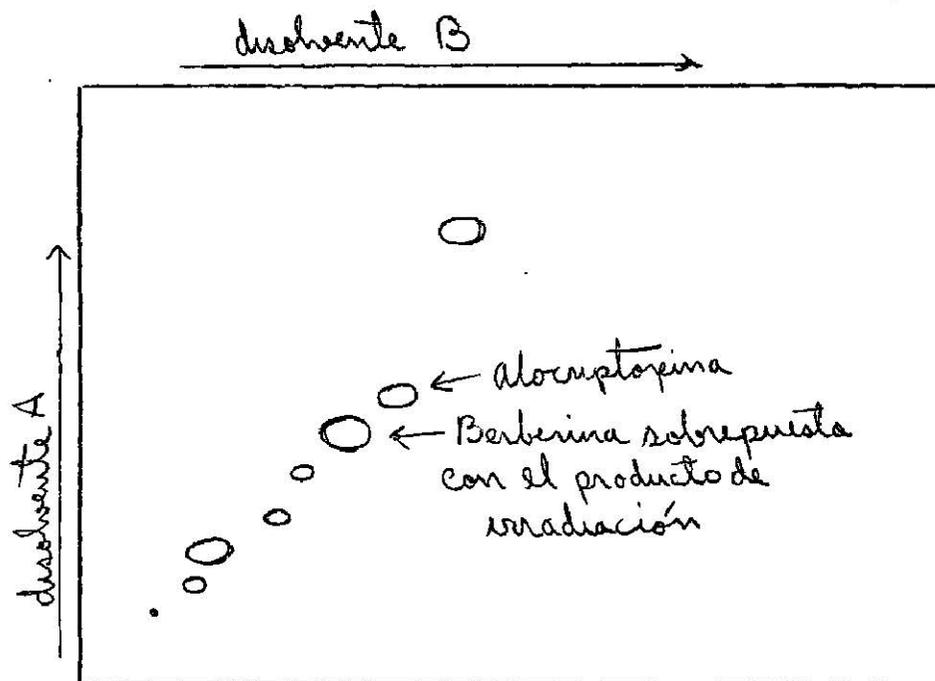


FIG. 3.

SE SIGUIÓ LA MISMA TÉCNICA CON EL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA PROTOPINA, SE MEZCLÓ CON COPTISINA USANDO EL DISOLVENTE A Y EL DISOLVENTE B FIG. (4), EN LA CUAL TAMBIÉN SE PUDO VER QUE NO SE ALTERÓ EL NÚMERO DE COMPONENTES DEL PRODUCTO IRRADIADO.

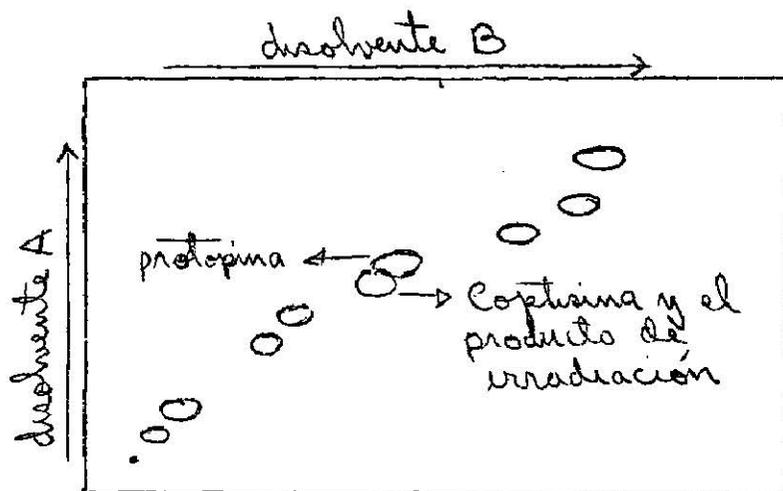


FIG. 4.

SE EMPACARON 3 COLUMNAS CON 5 GMS DE SÍLICE EN BENCENO, A LOS CUALES SE AGREGARON LOS PRODUCTOS FORMADOS POR IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA RESPECTIVAMENTE, SE ELUYÓ CON CLOROFORMO METANOL VARIANDO LAS PROPORCIONES EN ORDEN DE POLARIDAD CRECIENTE, SE OBTUVIERON 20 FRACCIONES DE CADA COLUMNA A LAS CUALES SE LES CORRIÓ UNA CCD.

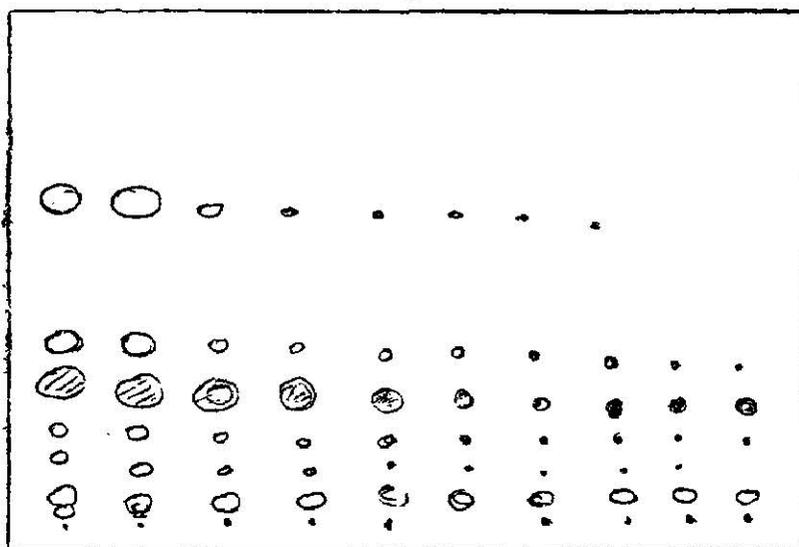


FIG. 5.

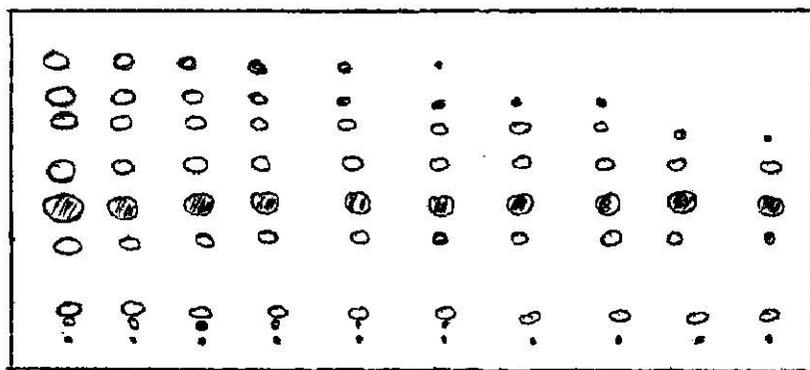


FIG. 6.

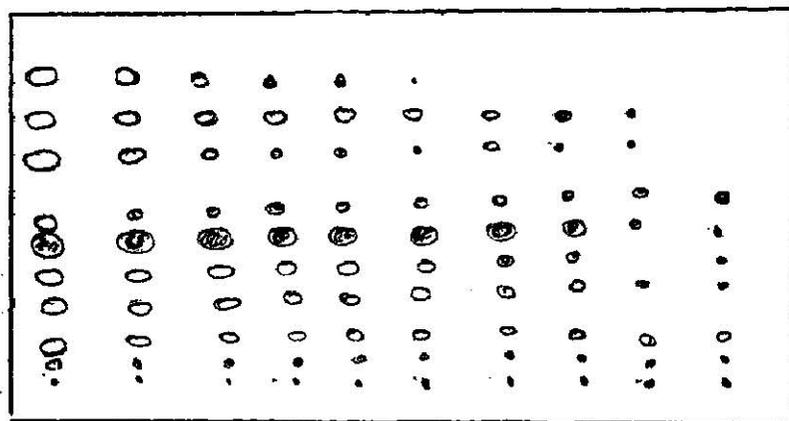


FIG. 7.

EN LAS FIGURAS (5), (6) Y (7) SE PUEDE OBSERVAR QUE NO HUBO UNA BUENA SEPARACIÓN.

CRISTALIZACIÓN DE LOS ALCALOIDES. SE TRATÓ DE -
CRISTALIZAR FRACCIONADAMENTE LOS PRODUCTOS IRRADIADOS DE -
LOS TRES ALCALOIDES, UTILIZANDO DIFERENTES MEZCLAS DE SOL-
VENTES.

POR ESTE MÉTODO SEGUIDO LA ÚNICA SUSTANCIA QUE -
SE PUDO AISLAR PURA EN TODOS LOS CASOS, FUE LA PORCIÓN DEL
ALCALOIDE CORRESPONDIENTE QUE NO EXPERIMENTÓ ALTERACIÓN DU
RANTE LA IRRADIACIÓN MENCIONADA.

DISCUSION

SE TRATARON DE AISLAR LOS PRODUCTOS DE IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA, PROTOPINA Y CRIPTOPINA, USANDO CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA DE GEL DE SÍLICE, PERO EN TODOS LOS CASOS SE OBTUVIERON MEZCLAS. POSTERIORMENTE SE TRATÓ DE CRISTALIZAR FRACCIONADAMENTE, HABIÉNDOSE OBTENIDO LOS MISMOS RESULTADOS QUE EN LA EXPERIENCIA ANTERIOR. TAMBIÉN SE CORRIERON CCD BIDIMENSIONALES, MEZCLANDO EL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA ALOCRIPTOPINA CON BERBERINA, LUEGO SE HIZO LO MISMO CON EL PRODUCTO DE IRRADIACIÓN DE LA PROTOPINA MEZCLÁNDOLO CON COPTISINA. EN AMBOS CASOS NO SE OBSERVÓ CAMBIO ALGUNO EN EL NÚMERO DE COMPONENTES DE LOS PRODUCTOS IRRADIADOS, PUES LAS MANCHAS SE SOBREPONÍAN PERFECTAMENTE EN CADA CASO CON EL PRODUCTO CORRESPONDIENTE.

AUNQUE NO SE LOGRÓ AISLAR NINGUNO DE LOS PRODUCTOS DE IRRADIACIÓN, CIERTAS CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS DE ALGUNOS DE LOS PRODUCTOS, PERMITIERON SOSPECHAR QUE LA ALOCRIPTOPINA PRODUJO BERBERINA CUANDO SE IRRADIÓ Y QUE LA PROTOPINA PRODUJO COPTISINA.

CONCLUSIONES

SE DEMOSTRÓ QUE TRES ALCALOIDES DE LA PROTOPINA EXPERIMENTABAN CAMBIOS AL SER IRRADIADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA. QUE UNO DE LOS PRODUCTOS DE LA IRRADIACIÓN DE ES--TOS ALCALOIDES POSIBLEMENTE FUE LA PROTOBERBERINA CORRESPONDIENTE.

BIBLIOGRAFIA

1. M. MARTÍNEZ, "LAS PLANTAS MEDICINALES DE MÉXICO", 4A. ED., EDICIONES BOTAS MÉXICO, P. 197 (1959).
2. F. HERNÁNDEZ, "HISTORIA DE LAS PLANTAS DE NUEVA ESPAÑA", IMPRENTA UNIVERSITARIA, MÉXICO 2, P. 610 (1946).
3. E. ARMENDARIZ, "DATOS PARA LA MATERIA MEDICA MEXICANA", SRÍA. DE FOMENTO, MÉXICO, 1, 15 (1895).
4. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 21, 140 (1943).
5. R.H.F. MANSKE, "THE ALKALOIDS, CHEMISTRY Y PHYSIOLOGY", ACADEMIC PRESS, N.Y., 4, PP. 147, 255 (1954).
6. T.A. HENRY, "THE PLANT ALKALOIDS," 4TH ED., CHURCHILL, LONDON (1949).
7. P. MURRILL Y J. D. SCHLOTTERBECK, BER., 33, 2802, (1900).
8. E. STAHL, "DUNNSCHICHT-CHROMATOGRAPHIE", SPRINGER-VERLAG, BERLIN (1962).
9. K. RANDEATH, "DUNNSCHICHT CHROMATOGRAPHIE", VERLAG - CHEMIE, WEINHEIM (1962).
10. X. A. DOMÍNGUEZ, REV. SOC. QUIM. MEX., 7, 151 (1963).
11. J. HELBRON Y H. M. BUNBURY, "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS" OXFORD PRESS. N. Y. (1953).

12. R. ROBINSON, "THE STRUCTURAL RELATIONS OF NATURAL ---- PRODUCTS", CLARENDON PRESS, OXFORD, P. 88 (1955).
13. P. STANLEY, "TREES AND SHRUBS OF MÉXICO", SMITHSONIAN INSTITUTION, WASHINGTON 1, 299 (1923).
14. M. STEIGER AND T. REICHSTEIN, HELV, CHIM. ACTA, 21, -- 546 (1938).
15. R. T. CROMWELL IN K. BECH Y M. V. TRACEY, "MODERNE METHODEN DER PFLANZENANALYSE", SPRINGER-VERLAG, BERLIN, 4, P 967 (1955).
16. N. CHERONIS Y J. G. ENRIKEN, "SEMIMICRO QUALITATIVE - ORGANIC ANALYSIS", 2ND ED., INTERSCIENCE, N. Y. - (1957).
17. F. FEIGL, "SPOTTESTS IN ORGANIC CHEMISTRY", 6 TH ED., ELSEVIER, N. Y. (1960).
18. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZECHOSLOV. CHEM. COMMUN., 20, 356 (1955).
19. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZACHOSLOV. CHEM.- COMMUN., 26, 1472 (1961).
20. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZACHOSLOV. CHEM. COMMUN., 22, 279 (1957).
21. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZECHOSLOV. CHEM. COMMUN., 26, 1839 (1961).

22. J. SLAVIK, COLLECTION CZECHOSLOV. CHEM. COMMUN., 24, -
3999 (1959).
23. J. O. CHLOTTERBECK AND H. C. WATKINS, BER., 35, 7 - -
(1902).
24. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 20, 53 (1942).
25. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZECHOSLOV. CHEM.
COMMUN., 26, 1472 (1961).
26. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 158, 274 (1937).
27. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 8, 592 (1933)
28. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 188, 75 (1940).
29. R.H.F. MANSKE, CAN. J. RESEARCH, 158, 273 (1937).
30. R.E. ALSTON Y B.L. TURNER, "BIOCHEMICAL SYSTEMATICA",
PRENTICE-HALL, N.Y., p. 170 (1963).
31. T. SWAIN, ED., "CHEMICAL PLANT TAXONOMY", ACADEMIC - -
PRESS, N.Y., PP. 49, 420 (1963).
32. J. SLAVIK Y L. SLAVIKOVA, COLLECTION CZECHOSLOV. CHEM.
COMMUN, 20, 17 (1955).

PARTE B:
ESTUDIO QUIMICO DEL LATEX DE LA EUPHORBIA
PULCHERRIMA WILLD

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
RESUMEN	1
INDICE DE FIGURAS	11
INTRODUCCION	1
MATERIALES Y METODOS	3
PARTE EXPERIMENTAL	6
DISCUSION	20
CONCLUSIONES	23
BIBLIOGRAFIA	24
CURRICULLM VITAE	27

RESUMEN

EN EL ESTUDIO DEL LÁTEX DE LA EUPHORBIA PULCHERRIMA, SE DEMOSTRÓ LA EXISTENCIA DE GERMANICOL -AMIRI
NA -TARAXASTEROL Y UN TRITERPENO TETRACÍCLICO NO RE--
PORTADO EN LA BIBLIOGRAFÍA, QUE PARECE TENER UNA ESTRUCTU
RA AÚN NO REPORTADA PARA NINGÚN TRITERPENO TETRACÍCLICO.

INDICE DE FIGURAS

No. DE FIGURA		PAGINA
1	C.C.D. DE LATEX SAPONIFICADO LS-1 ---	7
2	C.C.D. DEL COMPUESTO L-116 COMPARADO CON LS-1	8
3 Y 4	C.C.D. DE LA CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA DE LS-1	9
5	RMN DEL COMPUESTO L-116	11
6	RMN DEL COMPUESTO L-116 A	12
7	IR DEL COMPUESTO L-116	13
8	IR DEL COMPUESTO L-116 A	13
9	IR DEL COMPUESTO L-116 C	14
10	IR DEL COMPUESTO OzL-116	14
11	IR DEL COMPUESTO L-176	15
12	IR DEL COMPUESTO L-176 S	15
13	C.C.D. DE -AMIRINA Y EL COMPUESTO L-176 S	16
14	ESTRUCTURAS DEL GERMANICOL -AMIRI- NA Y -TARAXASTEROL	20
15	POSIBLE ESTRUCTURA DEL COMPUESTO L-116	21

INTRODUCCION

LA FAMILIA DE LAS EUPHORBIACEAS HA SIDO AMPLIAMENTE ESTUDIADA, SIENDO LOS PRIMEROS TRABAJOS LOS REALIZADOS POR ARTIGAS EN 1882 (1) QUIEN EXTRAJO LA EUPHORBIA PULCHERRIMA (FLOR DE NOCHEBUENA) CON ÉTER, ETANOL Y AGUA SUCESIVAMENTE, AISLÓ, SIN CONFIRMAR COMPLETAMENTE; ÁCIDO GÁLICO, GLUCOSA, SACAROSA Y ÁCIDO TARTÁRICO, ADEMÁS DE -- SUSTANCIAS INORGÁNICAS.

EN 1944 NEWBOLD Y SPRING (9) ESTUDIARON VARIAS ESPECIES DE LA FAMILIA DE LAS EUPHORBIACEAS, AISLANDO EUFOL. EN 1949 WARREN Y COLABORADORES AISLARON BUTIROSPERMOL DE LA BUTIROSPERMUM PARKII (9). DE 1949 A 1956, WARREN, BAINES TRABAJARON CON LAS ESPECIES EUPHORBIA TIRUCALLI Y EUPHORBIA TRIANGULARIS AISLANDO TIRUCALOL (9). EL EUFORBOL FUE AISLADO EN VARIAS ESPECIES DE EUPHORBIACEAS POR WARREN, SPRING Y RUZICKA (3) DE 1944 A 1952, AÑO EN EL QUE DETERMINARON SU ESTRUCTURA. TODAS ESTAS SUSTANCIAS SON DE TIPO TRITERPENO TETRACÍCLICO.

LAS ESPECIES E. BALSAMIFERA Y E. PALUSTRIS FUERON ESTUDIADAS POR GONZÁLEZ (10) AISLANDO UN COMPUESTO AL QUE NOMBRÓ GERMANICOL QUE ES UN TRITERPENO PENTACÍCLICO, Y EN LA ESPECIE E. PALUSTRIS AISLÓ ÁCIDO FÓRBICO, UN COMPUESTO DE TIPO TRITERPENOIDE.

EN 1964 (23) ROMBOLD, AISLÓ DE LA E. PULCHERRIMA (FLOR DE NOCHEBUENA O CUETXOCHILT), UN COMPUESTO DE TIPO - ESTEROIDAL, ÁCIDO GÁLICO, ÁCIDO TARTÁRICO Y ALGUNOS OTROS COMPUESTOS NO IDENTIFICADOS.

EN 1965 APARECIÓ UN TRABAJO, REPORTADO POR PONSINET Y OARRISON (21) SOBRE UN ESTUDIO QUÍMICO TAXONÓMICO DE LA FAMILIA DE LAS EUPHORBIACEAS, PRINCIPALMENTE SOBRE - EL LÁTEX DE ALGUNAS DE ESTAS PLANTAS.

NO SE ENCONTRARON EN LA BIBLIOGRAFÍA TRABAJOS -- ACERCA DE LÁTEX DE LA EUPHORBIA PULCHERRIMA WILLD, POR LO CUAL SE DECIDIÓ INVESTIGARLO, COMO UNA CONTRIBUCIÓN DE INTERÉS AL ESTUDIO DE LAS EUPHORBIACEAS.

MATERIALES Y METODOS

LA RECOLECCIÓN DEL LÁTEX SE EFECTUÓ EN EL MES -- DE DICIEMBRE, EN LOS ALREDEDORES DE MONTERREY, N. L., EN GRANJAS O EN CASAS PARTICULARES. EL MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DEL LÁTEX FUE EL SIGUIENTE: SE UTILIZARON UNAS TIJERAS DE PODAR, UN VASO DE PRECIPITADO Y UN RECIPIENTE CON ALCOHOL. SE CORTÓ EN LA BASE DE LAS BRACTEAS ESCURRIENDO EL LÁTEX EN EL VASO Y LAVANDO AL FINAL, LOS EXTREMOS CORTADOS CON ETANOL.

PARA LA CROMATOGRAFÍA EN CAPA DELGADA SE UTILIZARON PLACAS DE VIDRIO DE 10 X 20 CM. Y DE 20 X 20 CM., COMO SOPORTE UNA SUSPENSIÓN ACUOSA DE GEL DE SÍLICE G DE MERCK (30 GMS. EN 65 ML.), QUE FUE DISTRIBUÍDA SOBRE LA PLACA -- CON UN APARATO DESAGA.

EL DISOLVENTE UTILIZADO PARA LA ELUCIÓN DE LAS - PLACAS FUE CLOROFORMO;BENCENO 9:1 EN TODOS LOS CASOS.

PARA EL REVELADO SE USÓ UNA SOLUCIÓN DE TRICLORURO DE ANTIMONIO AL 20% EN CLOROFORMO. EN EL CASO DE LAS - PLACAS PREPARATIVAS SE UTILIZÓ UNA SOLUCIÓN DE RODAMINA -- B AL 0.1% EN AGUA, POSTERIORMENTE SE USÓ LUZ ULTRAVIOLETA PARA LA OBSERVACIÓN DE LAS PLACAS.

ESPECTROS INFRARROJOS.- SE UTILIZÓ UN APARATO -- BECKMAN IR-8.

ESPECTROS RMN.- PARA LOS ESPECTROS RMN SE UTILIZÓ UN APARATO VARIAN A-60 (REALIZADOS EN LA UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA EN SAN FRANCISCO POR ATENCIÓN DEL DR. ROGER KETCHAM).

EL APARATO USADO PARA DETERMINAR PUNTOS DE FUSIÓN FUE LA PLATINA DE KOFLER.

REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN.- SE UTILIZÓ EL REACTIVO DE LIEBERMAN-BURCHARD (L.B.), QUE SE PREPARÓ MEZCLANDO UN MILILITRO DE ANHIDRIDO ACÉTICO, UN MILILITRO DE CLOROFORMO Y UNA GOTTA DE ÁCIDO SULFÚRICO.

REACTIVO DE TETRANITROMETANO.- DISOLUCIÓN AL 5% DE TETRANITROMETANO EN CLOROFORMO.

PLACAS CROMATOGRÁFICAS PREPARATIVAS. SE USARON PLACAS DE 18 X 24 CM., 25 CM. DE SiO_2 HF₂₅₄ SEGÚN STAHL MERCK, FUERON AGITADOS CON 65 ML. DE AGUA Y EXTENDIDOS EN LA PLACA SIN UTILIZAR NINGÚN APARATO.

DESPUÉS DE VARIAS HORAS DE SECADO EN POSICIÓN HORIZONTAL, LA PLACA FUE CALENTADA CON UNA LÁMPARA INFRARROJA. LA MUESTRA SE DISOLVIÓ EN CLOROFORMO Y FUE PUESTA EN LA PLACA POR MEDIO DE UNA MICROPIPETA.

DESPUÉS DE ELUIR, LA PLACA SE SECÓ Y FUE OBSERVADA CON LUZ ULTRAVIOLETA Y EN CASO DE NO SER VISIBLE BAJO -

LA LUZ ULTRAVIOLETA, SE ROCIÓ CON UNA SOLUCIÓN DE BERBERINA Y POSTERIORMENTE SE OBSERVÓ CON LUZ ULTRAVIOLETA.

LAS PLACAS CON AgNO_3 FUERON PREPARADAS DE LA MISMA MANERA: SE USÓ UNA SOLUCIÓN DE 2.5 GMS. DE AgNO_3 EN - - 65 ML. DE AGUA. LAS PLACAS FUERON SECADAS EN AUSENCIA DE - LUZ.

PARTE EXPERIMENTAL

PARA LA EXTRACCIÓN DEL LÁTEX DE LA E. PULCHERRIMA SE CORTARON LOS TALLOS CON BRACTEAS Y FLORES, POSTERIORMENTE SE CORTÓ EN LA BASE DE LAS BRACTEAS Y SE ESCURRIÓ EL LÁTEX EN UN VASO DE PRECIPITADO CON ETANOL, CON EL OBJETO DE PROVOCAR LA COAGULACIÓN DEL LÁTEX. LA OBTENCIÓN DE LÁTEX FUE VARIABLE DEPENDIENDO EN GRAN PARTE TANTO DE LA EDAD DE LA PLANTA COMO DE LA LOCALIDAD Y ÉPOCA DEL AÑO.

SE PARTIÓ DE 15 GMS. DE LÁTEX, SE PUSIERON EN UN MATRAZ BALÓN DE 250 ML. CON 150 ML. DE METANOL Y 6 GMS. DE HIDRÓXIDO DE POTASIO Y SE DEJÓ REFLUJAR TODA LA NOCHE. AL PRODUCTO SAPONIFICADO SE LE EVAPORÓ EL METANOL Y AL RESIDUO SE LE AGREGÓ 100 ML. DE AGUA. SE OBSERVÓ UN RESIDUO INSOLUBLE DE UN MATERIAL ELÁSTICO COLOR CAFÉ CLARO, LA PARTE ACUOSA SE EXTRAJO CON CINCO PORCIONES DE 50 ML. DE ÉTER ETÍLICO, EL RESIDUO DE MATERIAL ELÁSTICO FUE EXTRAÍDO CON ÉTER ETÍLICO, OBSERVÁNDOSE QUE SOLO UNA PEQUEÑA PARTE SE DISOLVIÓ. ESTE RESIDUO PESÓ 9.85 GMS. LAS PORCIONES DE ÉTER SE JUNTARON Y SE DESTILÓ EL ÉTER OBTENIÉNDOSE UN RESIDUO COLOR BLANCO LS-1 QUE PESÓ 3.8 GMS. A LA PORCIÓN ACUOSA SE LE AGREGÓ ÁCIDO CLORHÍDRICO FORMÁNDOSE UN PRECIPITADO DE APARIENCIA ESPONJOSA CON OLOR CARACTERÍSTICO A ÁCIDOS GRASOS. ESTOS FUERON SEPARADOS Y

FUNDIDOS EN UNA CÁPSULA DE PORCELANA, ENCONTRÁNDOSE EL OLOR MUY SEMEJANTE AL DEL ÁCIDO PALMÍTICO, PESARON .8 GMS. Y NO SE TRABAJARON MÁS.

AL RESIDUO LS-1 OBTENIDO DE LA PORCIÓN ETÉREA, SE LE CORRIÓ UNA CCD UTILIZANDO COMO ELUENTE EL DISOLVENTE A Y REVELANDO CON TRICLORURO DE ANTIMONIO AL 20% EN CLOROFORMO Y POSTERIORMENTE CALENTANDO LA PLACA EN UNA ESTUFA A 200°F APARECIERON 7 MANCHAS FIG. (1), SIENDO DOS DE ELLAS MÁS INTENSAS EN RELACIÓN A LAS DEMÁS.

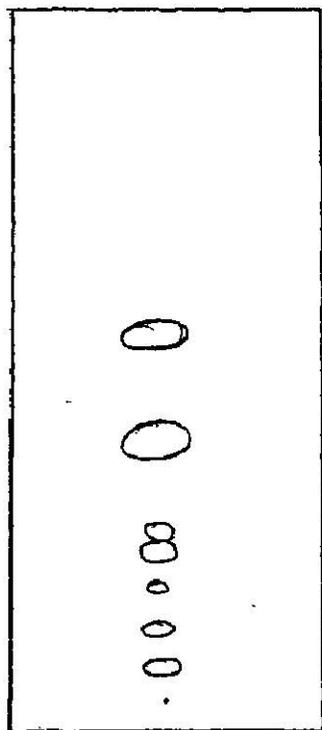


Fig. 1.

EL LS-1 SE CALENTÓ CON METANOL Y UN POCO DE CLOROFORMO HASTA QUE LA SOLUCIÓN SE VOLVIÓ TRANSPARENTE, SE DEJÓ REPOSAR TODA LA NOCHE Y SE OBTUVIERON CRISTALES BLANCOS EN FORMA DE AGUJAS CON PUNTO DE FUSIÓN 110-118°C, SE FILTRARON Y SE RECRISTALIZARON EN METANOL Y CLOROFORMO, SE OBTUVIERON AGUJAS BLANCAS PF 115-116°C, ESTE COMPUESTO MOSTRÓ ESTAR PURO EN CCD FIG. 2 SE DENOMINÓ L-116 DIÓ POSITIVA LA PRUEBA DE LB, DE LA SOLUCIÓN RESTANTE SE OBTUVO MÁS

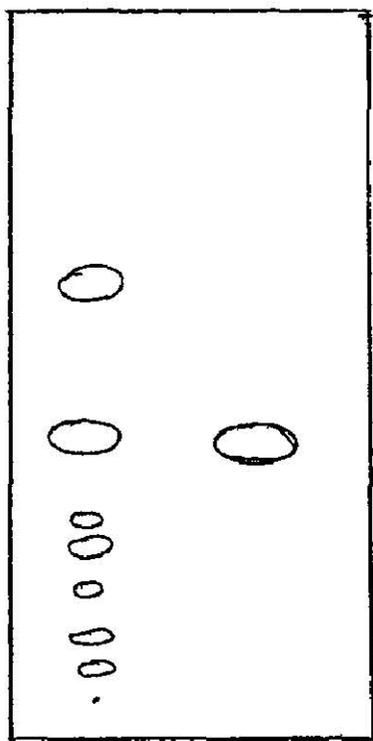


Fig. 2.

L-116 IMPURO EL CUAL SE RECRIS-
TALIZÓ LA CANTIDAD TOTAL QUE -
SE OBTUVO FUE DE 1.45 GMS.

LA DISOLUCIÓN QUE CONTE--
NÍA LAS DEMÁS SUSTANCIAS SE DE-
JÓ CRISTALIZAR LENTAMENTE, SE
OBTUVO UN RESIDUO BLANCO AMARI-
LLENTO QUE CONTENÍA 6 COMPUES-
TOS SEGÚN LA CCD. NO SE PUDIE-
RON SEPARAR LOS COMPONENTES --
POR CRISTALIZACIÓN POR LO QUE
SE PREPARÓ UNA COLUMNA PARA --
CROMATOGRAFÍA EMPACADA CON 150
GMS. DE GEL SÍLICE, EN LA CUAL

SE INTRODUJO 1 GRAMO DE LS-1 DISUELTO EN CLOROFORMO, SE -
USÓ COMO ELUENTE CLOROFORMO-BENCENO 9:1, SE COLECTARON 36
FRACCIONES QUE DIERON UN PESO TOTAL DE 950 MGS., SE CO- -
RRIÓ UNA CCD TOMANDO FRACCIONES ALTERNADAS USANDO COMO --
ELUENTE EL DISOLVENTE A Y REVELANDO CON TRICLORURO DE AN-
TILONIO AL 20% EN CLOROFORMO FIGS. (3) Y (4).

SE OBSERVÓ QUE LAS PRIMERAS 6 FRACCIONES CORRES-
PONDÍAN A UNA MISMA SUSTANCIA, LA FRACCIÓN 7 ERA UNA MEZ-
CLA, DE LA 8 A LA 14 FUE UN SOLO COMPONENTE, DE LA 15 EN
ADELANTE FUE UNA MEZCLA.

DE LAS PRIMERAS 6 FRACCIONES SE OBTUVIERON 800 MGS. DE UN COMPUESTO PURO, QUE CRISTALIZÓ EN PLACAS BRILLANTES DE PF 176-178°C, DIÓ POSITIVA LA PRUEBA LB. SE DENOMINÓ L-176, DE LAS FRACCIONES 8 A 15 SE OBTUVIERON 85 MG. DE UN COMPUESTO PURO QUE RESULTÓ SER EL L-116 VA AISLADO ANTERIORMENTE, DE LAS FRACCIONES RESTANTES SE OBTUVIERON 65 MG. DE UNA MEZCLA DE LOS DEMÁS COMPONENTES.

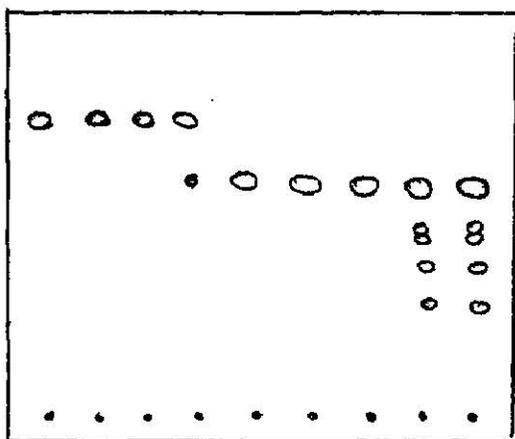


FIG. 3.

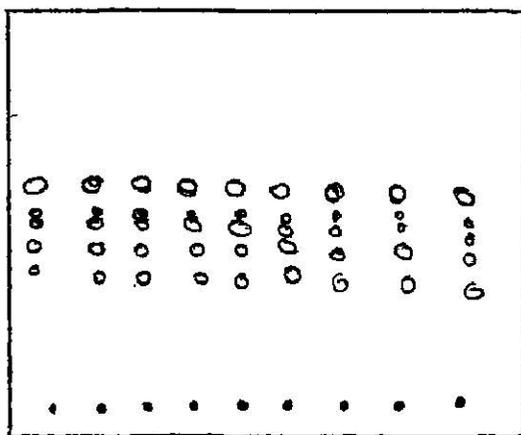


FIG. 4.

DE LOS 65 MG. DE LA MEZCLA SE CORRIERON VARIAS CCD PREPARATIVAS EN PLACAS DE GEL DE SÍLICE DE 1.5 MM. DE GROSOR Y USANDO COMO REVELADOR RODAMINA B Y OBSERVÁNDOSE CON LUZ ULTRAVIOLETA. DE ESTAS PLACAS PREPARATIVAS SE OBTUVIERON 5 MG. DE L-176 Y 15 MG. DE L-116, LAS DEMÁS BANDAS ESTABAN SOBREPUESTAS DE TAL MANERA QUE AL RASPAR Y EXTRAER CON CLOROFORMO SE OBTUVIERON MEZCLAS Y ADEMÁS NO SE OBTUVO BUENA DISCRIMINACIÓN DE ESTAS BANDAS AL SER OBSERVADAS CON LUZ ULTRAVIOLETA.

PREPARACIÓN DE EL ACETATO L-116 A. SE TOMARON 100 MG. DEL COMPUESTO L-116 SE DISOLVIERON EN 1 ML. DE PIRIDINA Y SE AGREGARON 10 ML. DE ANHIDRIDO ACÉTICO. LA MEZCLA SE DEJÓ REPOSAR TODA LA NOCHE, SE AGREGÓ AGUA DESTILADA, SE EXTRAJO CON ÉTER ETÍLICO, SE EVAPORÓ EL DISOLVENTE Y EL RESIDUO SE RECRISTALIZÓ CON METANOL. SE OBTUVIERON 80 MG. EN FORMA DE PLACAS BRILLANTES DE Pf 228----229°C, SE DENOMINÓ L-116 A.

PREPARACIÓN DE LA CETONA L-116 C. SE DISOLVIERON 100 MG. DEL COMPUESTO L-116 EN PIRIDINA, SE AGREGARON 4 ML. DE REACTIVO, (COMPLEJO DE ÓXIDO DE CROMO VI PIRIDINA EN ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL), SE MANTUVO LA MEZCLA A 0°C, DURANTE UNA HORA. LA MEZCLA SE DEJÓ REPOSAR TODA LA NOCHE, SE VERTIÓ EN AGUA DESTILADA, SE FILTRÓ EL PRECIPITADO Y SE LAVÓ CON AGUA DESTILADA, EN SEGUIDA SE RECRISTALIZÓ EN METANOL, SE OBTUVIERON 80 MG. DEL DERIVADO EN FORMA DE AGUJAS CON Pf 151-152°C; A ESTE COMPUESTO SE DENOMINÓ L-116 C.

PREPARACIÓN DE EL EPOXIDO L-116 E. 50 MG. DEL COMPUESTO L-116 A SE TRATARON CON 50 MG. DE ÁCIDO M-CLOROPERBENZOICO DISUELTO EN CLOROFORMO, LA MEZCLA SE DEJÓ REPOSAR 12 HORAS A TEMPERATURA AMBIENTE, POSTERIORMENTE SE AGREGÓ 25 ML. DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO AL 5%, SE SEPARÓ LA FASE CLOROFÓRMICA SE LAVÓ CON AGUA Y DESPUÉS --

CON UNA SOLUCIÓN DE 1% DE CLORURO DE SODIO, SE EVAPORÓ EL CLOROFORMO A MITAD DE VOLUMEN Y SE AGREGÓ METANOL, OBTENIÉNDOSE UNOS CRISTALES BLANCOS DE PF 267-268. A ESTE COMPUESTO SE DENOMINÓ L-116 E.

EL RMN FIG. (5) DEL COMPUESTO L-116 MOSTRÓ UN TOTAL DE 6 METILOS Y UN TOTAL DE 40 PROTONES. PARA EL ACETATO L-116 A EL RMN FIG. (6) MOSTRÓ 7 METILOS Y UN TOTAL DE 42 PROTONES.

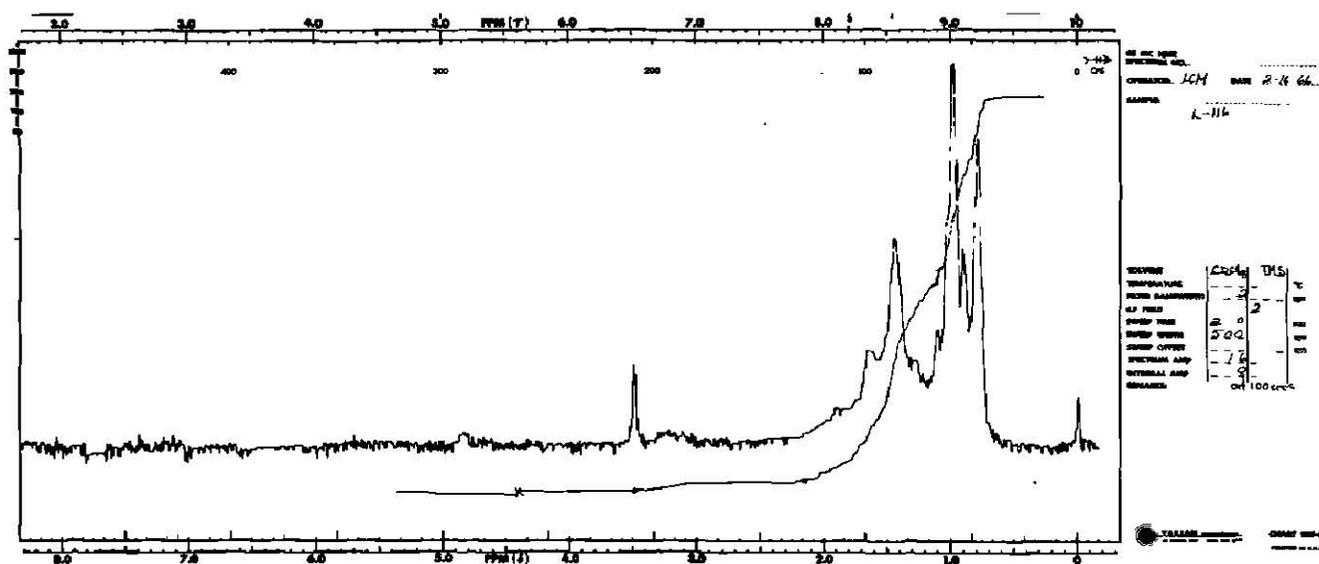


FIG. 5.

EL ESPECTRO INFRARROJO DEL COMPUESTO L-116 FIG. (7) MUESTRA BANDAS EN $3,600\text{ cm}^{-1}$ $2,950\text{ cm}^{-1}$ Y $2,850\text{ cm}^{-1}$. EL ESPECTRO IR DEL COMPUESTO L-116 A FIG. (8) MOSTRÓ BANDAS CON $2,950\text{ cm}^{-1}$ Y $2,850\text{ cm}^{-1}$, TAMBIÉN EN $1,720\text{ cm}^{-1}$, Y

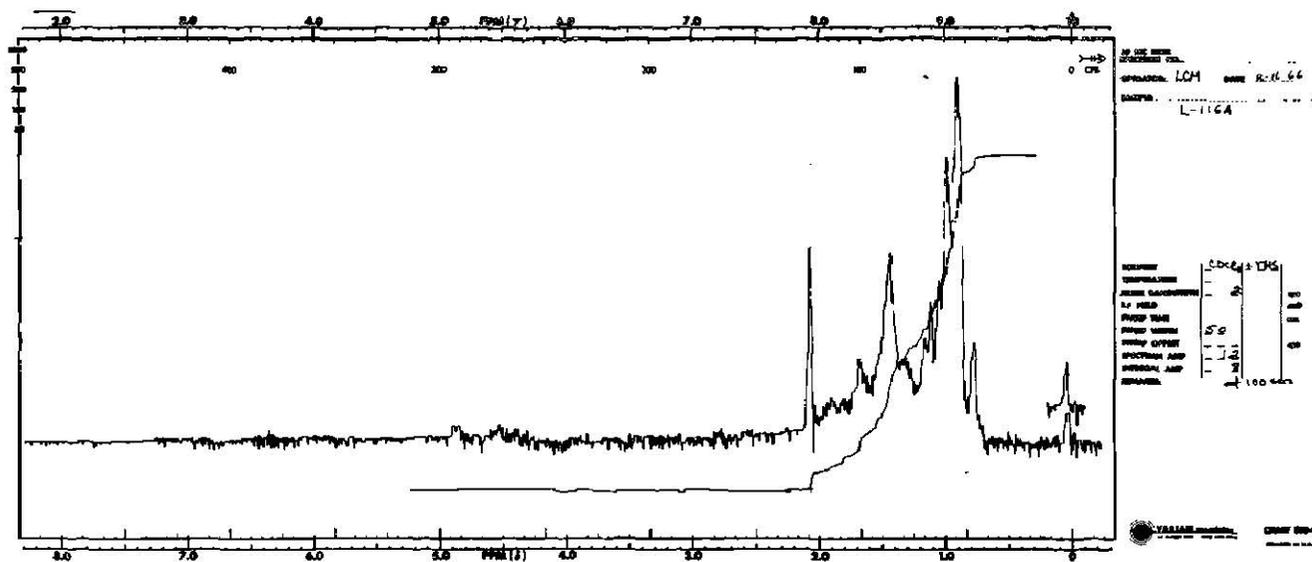


FIG. 6.

EN $1,250 \text{ cm}^{-1}$. EL ESPECTRO IR DEL COMPUESTO L-116 C, --- FIG. 9 MOSTRÓ BANDAS EN $2,950 \text{ cm}^{-1}$ Y $2,850 \text{ cm}^{-1}$ TAMBIÉN EN $1,695 \text{ cm}^{-1}$.

ANÁLISIS CALCULADO PARA $\text{C}_{24} \text{H}_{40}\text{O}$ (PM. 344)

C: 83.5% H: 11.7% O: 4.64

ENCONTRADO:

C: 83.73% H: 11.59% O: 4.68%

OZONOLISIS DE L-116. SE TOMARON 50 MG. DEL COMPUESTO L-116 SE DISOLVIERON EN 30 ML. DE CLOROFORMO, LUEGO SE PASÓ UNA CORRIENTE DE OZONO DURANTE 10 MINUTOS, POSTERIORMENTE SE AGREGÓ 10 ML. DE AGUA Y SE REFLUJÓ DURANTE 20 MINUTOS, LUEGO SE DESTILÓ EL CLOROFORMO Y EN LA PARTE ACUOSA RESTANTE QUEDÓ UN PRECIPITADO BLANCO AMARILLENTO -

QUE SE DENOMINÓ OzL-116 FIG. 10 PEGADO EN LAS PAREDES DEL RECIPIENTE Y QUE FUNDIÓ A 105-110°C, SE DECANTÓ EL AGUA A LA CUAL SE LE AGREGÓ 7 GOTAS DE SOLUCIÓN DE 2,4 DINITROFENILHIDRAZINA, DIÓ UN PRECIPITADO AMARILLO QUE SE FILTRÓ, QUE FUNDIÓ A 126-128°C, A ESTE PRECIPITADO SE LE CORRIÓ UNA CCD EN BENCENO-ÉTER DE PETRÓLEO 9:1 COMPARÁNDOLO CON LAS 2,4-DINITROFENILHIDRAZONAS DEL ACETALDEHIDO, FORMALDEHIDO, ACETONA Y ETIL METIL CETONA FIG. 11, DONDE SE PUEDE OBSERVAR QUE MUESTRA MANCHAS SIMILARES A LAS DE LA 2,4 -- DNFH DE LA ACETONA.

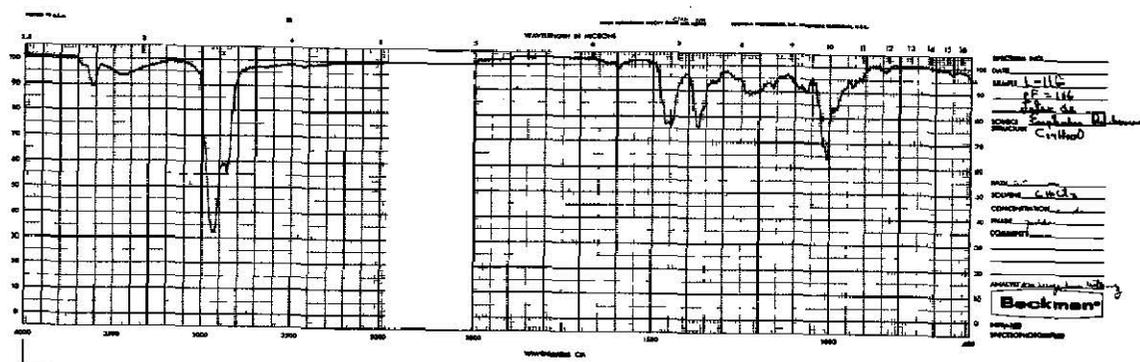


FIG. 7.

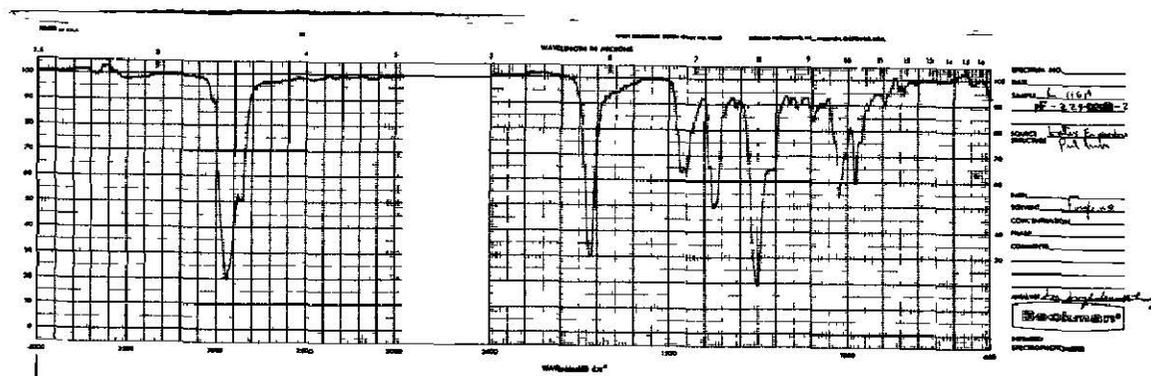


FIG. 8.

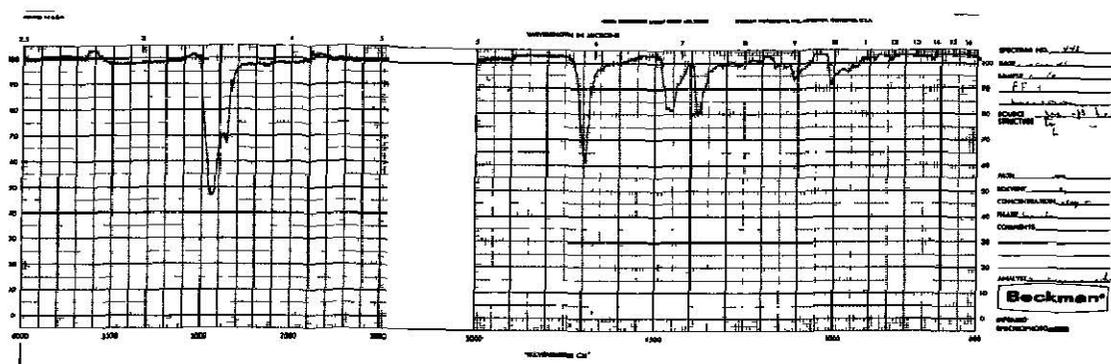


FIG. 9.

AL OTRO PRODUCTO DE LA OZONÓLISIS OZL-116, SE HIZO REACCIONAR CON 2,4-DNFH, DANDO UN PRECIPITADO AMARILLO, QUE SE RECRISTALIZÓ EN METANOL DANDO PEQUEÑOS CRISTALES AMARILLOS CON PF 135°C Y CON OSCURECIMIENTO GRADUAL DESDE 115°C. TAMBIÉN SE PREPARÓ LA SEMICARBAZONA CUYO PUNTO DE FUSIÓN FUE 160-162°C.

EL IR FIG. (10) DEL COMPUESTO OZL-116 MOSTRÓ BANDAS EN 2,950 cm^{-1} 2,850 cm^{-1} Y 1,695 cm^{-1} .

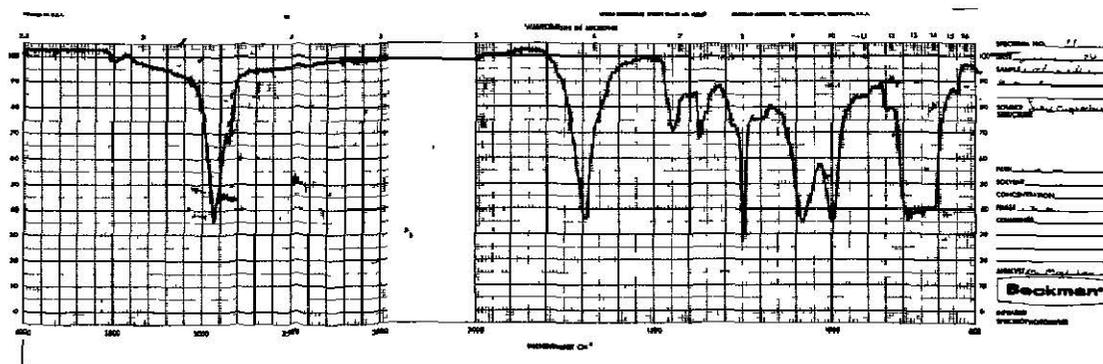


FIG. 10.

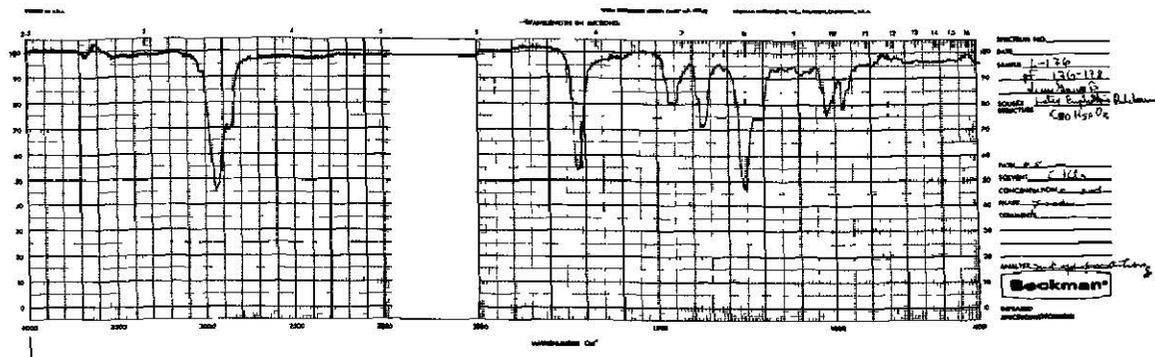


FIG. 11

EL IR DEL COMPUESTO L-176 MOSTRÓ BANDAS EN --
2,940 cm^{-1} Y 2,870 cm^{-1} EN 1,710 cm^{-1} Y 1,250 cm^{-1} , CON --
ESTO SE PUDO OBSERVAR QUE FUE UN ÉSTER Y QUE NO SE SAPONIFI--
CÓ EN LAS CONDICIONES NORMALES.

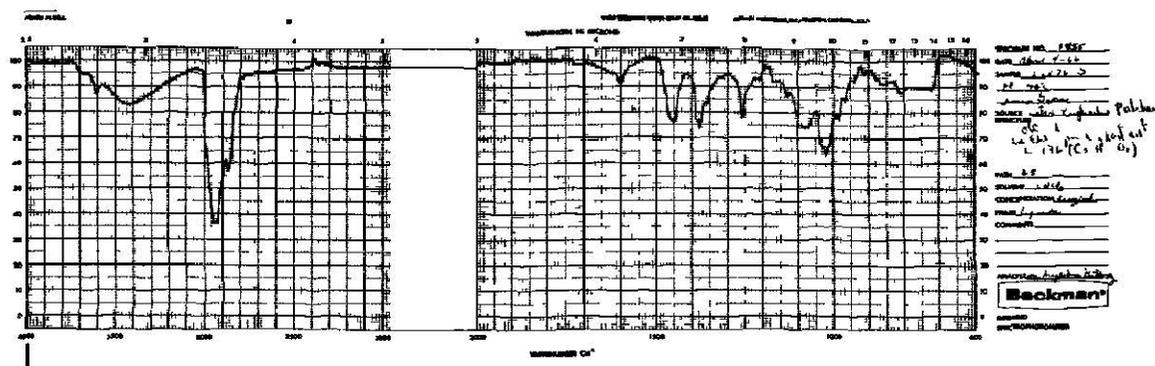


FIG. 12.

SAPONIFICACIÓN DEL COMPUESTO L-176. SE TOMARON
65 MG. DE L-176 SE PUSIERON EN UN MATRAZ CON 20 ML. DE --
ETILEN GLICOL Y 0.4 GMS. DE HIDRÓXIDO DE POTASIO, SE RE--

FLUJÓ LA MEZCLA DURANTE 2 HORAS, POSTERIORMENTE SE AGREGÓ AGUA Y SE EXTRAJO CON ÉTER ETÍLICO, SE EVAPORÓ EL ÉTER -- Y EL RESIDUO SE RECRISTALIZÓ EN METANOL DANDO UN PRODUCTO QUE SE DENOMINÓ L-176 S. TUVO UN PUNTO DE FUSIÓN DE 185--186°C, EL ESPECTRO INFRARROJO FIG. (12) MOSTRÓ BANDAS DE (OH), ADEMÁS SE CORRIÓ UNA CCD COMPARANDO CON UNA MUESTRA PURA DE β -AMIRINA COINCIDIENDO LOS VALORES DE R_F, -- POSTERIORMENTE SE DETERMINÓ UN PUNTO DE FUSIÓN MIXTO Y SE OBSERVÓ QUE NO HUBO DEPRESIÓN APRECIABLE DEL PUNTO DE FUSIÓN ORIGINAL.

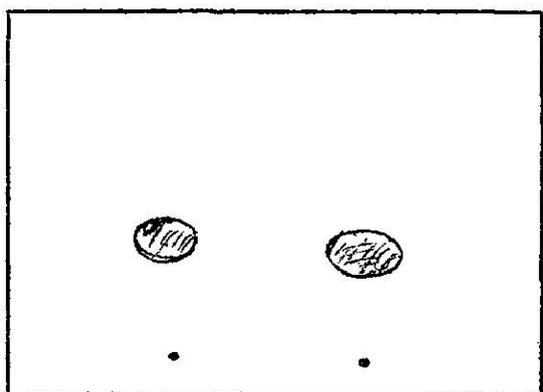


Fig. 13

ANÁLISIS CALCULADO PARA $C_{32}H_{52}O_2$ (PM. 468)

C: 81.99% H: 11.18% O: 6.83%

ENCONTRADO:

C: 81.49% H: 11.37% O: 7.14%

A SOLICITUD DEL DR. PONSINET DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE STRABOURG, SE LE ENVIARON -- 270 Mg. DE LATEX SAPONIFICADO Y REPORTA LO SIGUIENTE:

ESTUDIO DEL LÁTEX (*). LA MUESTRA (270) MG. ES UN EXTRACTO DEL LÁTEX QUE CONTIENE UN 90% DE TRITERPENOS COMO ALCOHOLES. DESPUÉS DE ACETILAR SE OBTUVIERON 260 -- MG. DE PRODUCTO.

A.- 130 MG. DEL LATEX FUERON DISUELTOS EN CLOROFORMO Y TRATADOS CON 150 MG. DE ÁCIDO P-NITROPERBERZOICO (12 HORAS A TEMPERATURA AMBIENTE). DESPUÉS DE EXTRAER, - LA MEZCLA FUE FRACCIONADA POR MEDIO DE UNA CCD PREPARATIVA (SiO_2), ELUÍDA 4 VECES USANDO COMO ELUENTE CICLOHEXANO-ACETATO DE ETILO 95:5. FUERON COLECTADAS 6 FRACCIONES.

No. DE FRACCIÓN	MGS. OBTENIDOS
1	7
2	30
3	7
4	19
5	10
6	6

LA FRACCIÓN (1) DIÓ EL MISMO RF QUE EL ACETATO ORIGINAL (CON SEGURIDAD UNA CERA $CH_3-(CH_2)_N-CH_2-OAc$, DA UN PICO FUERTE EN 75 CPS EN RMN.

LAS FRACCIONES (2), (3) Y (4) FUERON IDENTIFICADAS POR SUS RF Y SU ESPECTRO RMN CON EL EPOXIACETATO DE GERMANICOL, EPOXIACETATO DE β -AMIRINA Y EPOXIACETATO DE ψ -TARAXASTEROL.

B.- LA SEGUNDA MITAD DE LOS ACETATOS (130 MG.) FUERON FRACCIONADOS EN UNA PLACA PREPARATIVA ($\text{SiO}_2 + \text{AgNO}_3$ 10%) ELUYENDO 4 VECES CON CICLOHEXANO ACETATO DE ETILO - 95:5 DANDO 6 FRACCIONES:

NO. DE FRACCIONES	MGS. OBTENIDOS
7	26
8	16
9	15
10	17
11	11
12	5

LAS FRACCIONES (8) Y (9) FUERON CRISTALIZADAS EN CLORURO DE METILENO Y METANOL PF 275-277°C QUE CORRESPONDE AL ACETATO DE GERMANICOL. EL RMN FUE IDÉNTICO AL ACETATO DE GERMANICOL, LO MISMO QUE LAS ROTACIONES ESPECÍFICAS.

LA FRACCIÓN (10) CRISTALIZADA EN CLORURO DE METILENO Y METANOL DIÓ UN PF 230-232°C QUE CORRESPONDE AL TARAXASTEROL, LO MISMO QUE SUS ROTACIONES ESPECÍFICAS Y EL ESPECTRO RMN.

LAS FRACCIONES (7), (11) Y (12) NO FUERON ESTUDIADAS.

RESUMEN: GERMANICOL 30%, ψ -TARAXASTEROL 25% β -AMIRINA - 10%.

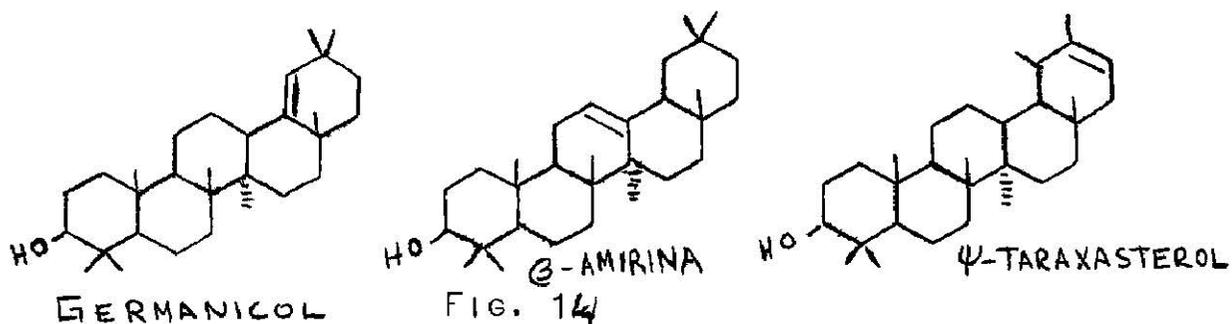
LOS TRES CONSTITUYENTES FUERON IDENTIFICADOS --

POR:

- A) LAS CONSTANTES FÍSICAS DE SUS ACETATOS
- B) ESPECTROS RMN DE LOS ACETATOS Y DE LOS EPOXIACETATOS.
- C) LOS VALORES DE R_F DE LOS EPOXIACETATOS COMPARADOS CON MUESTRAS CONOCIDAS.

DISCUSION

EN EL ESTUDIO QUÍMICO QUE SE EFECTUÓ EN LÁTEX - DE LA EUPHORBIA PULCHERRIMA WILLD, SE LOGRÓ DEMOSTRAR LA EXISTENCIA DE GERMANICOL, Ψ TARAXASTEROL, β -AMIRINA - - FIG. (14), TRITERPENOS PENTACÍCLICOS, ESTOS COMPUESTOS YA FUERON REPORTADOS EN OTROS GÉNEROS DE LA FAMILIA DE LAS - EUPHORBIACEAS. LOS COMPUESTOS MENCIONADOS SE IDENTIFICA- RON POR SUS ESPECTROS RMN, ROTACIÓN ÓPTICA Y RF DE SUS -- EPOXIACETATOS, ESTOS ANÁLISIS FUERON REALIZADOS EN EL INS- TITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE STRASBOURG EN FRAN- CIA POR EL DR. G. PONSINET.



DE LOS TRITERPENOS PENTACÍCLICOS ANTERIORES, SO- LO SE LOGRÓ AISLAR LA β -AMIRINA. SIN EMBARGO SE PUDO -

AISLAR UN COMPUESTO PURO L-116, DEL CUAL SE PREPARARON EL ACETATO, LA CETONA, EL EPOXIACETATO, EL PRODUCTO DE OZONO LISIS, LA 2-3-DINITRO FENILHIDRAZONA Y LA SEMICARBAZONA, EL CUAL NO SE ENCONTRÓ EN LA BIBLIOGRAFÍA.

ESTE COMPUESTO SEGÚN ANÁLISIS CARBÓN-HIDRÓGENO CONDUCE A UNA FÓRMULA $C_{24}H_{40}O$, LOS ESPECTROS NMR MUESTRAN LA EXISTENCIA DE 6 METILES Y 40 PROTONES TOTALES EL ALCOHOL, 7 METILOS Y 42 PROTONES TOTALES DE ACETATO.

DICHO COMPUESTO NO DIÓ POSITIVA LA PRUEBA DE TETRANITROMETANO, PERO DIÓ REACCIÓN POSITIVA CON AGUA DE BROMO. LO CUAL CONDUCE A PENSAR EN UN DOBLE ENLACE EXOCÍCLICO.

POR REACCIÓN CON OZONO SE LOGRÓ DETERMINAR LA PRESENCIA DE ACETONA POR SU 2,4DNFH.

DE ACUERDO CON LOS HECHOS ANTERIORES, SE PUEDE SUPONER PARA EL COMPUESTO L-116 LA SIGUIENTE ESTRUCTURA - FIG. (14).

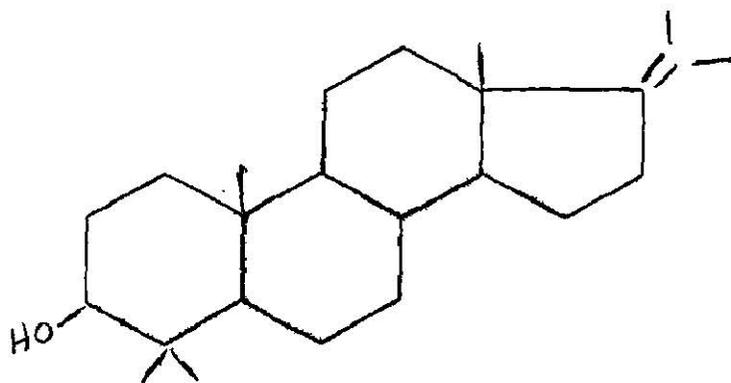


FIG. 14.

AUNQUE ES UNA ESTRUCTURA NO REPORTADA AÚN PARA TRITERPENOS TETRACÍCLICOS, DICHA ESTRUCTURA ES CONSISTENTE CON LOS HECHOS EXPERIMENTALES.

SE PROPONE PARA EL COMPUESTO L-116 EL NOMBRE DE CUETXOL.

CONCLUSIONES

EN ESTE TRABAJO FUERON AISLADOS DEL LÁTEX DE LA EUPHORBIA PULCHERRIMA WILLD, GERMANICOL, -AMIRINA, --
TARAXASTEROL Y UN TRITERPENO TETRACÍCLICO NO REPORTA-
DO EN LA BIBLIOGRAFÍA, PARA EL CUAL SE PROPONE EL NOMBRE
DE CUETXOL.

BIBLIOGRAFIA

1. ARTIGAS G. TESIS FACULTAD DE MEDICINA DE MÉXICO -- (1880).
2. ASEN S. "ANTHOCYANINS IN BRACTS OF EUPHORBIA PULCHERRIMA AS REVEALED BY PAPER CHROMATOGRAPHIE AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS". PLANT PHYSIOLOGY (1952).
3. CHRISTEN K.G. JEGER. L. RUZICKA "UBER DIE KINSTITUTION DER UNGESATTIGTEN SEITENKETTE DES EUPHOLS". HELV CHIM ACTA 34, 1675, (1951).
4. CHERONIS D. ENTRINKIN. "IDENTIFICATION OF ORGANIC -- COMPOUNDS" INTERSCIENCE PUBLISHERS J. WILEY NEW YORK (1963).
5. DJERASSI C. "STEROID REACTIONS". HOLDEN-DAY INC. SAN FRANCISCO, CALIF. (1963).
6. DOMÍNGUEZ S. A. "ANÁLISIS FITOQUÍMICO", CIENCIA (MEX) 21, 125 (1962).
7. FIESER L. M. FIESER. "STEROIDS", REINHOLD PUBLISHING Co. NEW YORK (1959).
8. GONZÁLEZ A. C. BRETÓN "APORTACIÓN AL ESTUDIO DE LAS - EUPHORBIAS CANARIAS". ANN REVISTA DE LA SOC. - DE FÍSICA Y QUÍMICA (MADRID) 60, 477 (1955).

9. GONZÁLEZ A. Y J. BRETÓN. "APORTACIÓN AL ESTUDIO DEL LÁTEX DE LAS EUPHORBIAS CANARIAS". ANN REVISTA DE LA SOC. DE FÍSICA Y QUÍMICA (MADRID) 64, 595, (1958).
10. HENRICK C.A.R. JEFFERIES. "THE CHEMISTRY OF THE EUPHORBIACEAS" TETRAHEDRON 21, 1175, (1965).
11. JEGER O. K. KRÜSE, "ZUR KENNZONIS DER TRITERPENE - - NACHWEISS, EINER ISOPROPILIDEN-GRUPPE IN EU- -- PHOL". HELV CHIM ACTA 30, 2045, (1947).
12. JEFFRIES P.T. PAYNE "THE CHEMISTRY OF THE EUPHORBIACEAE". AUSTRAL. J. OF CHEM. 18, 1441, (1965).
13. LAYTON LAURENCE, E. VOMARKEN. "USE OF MONKEYS TO DEMONSTRATE ALLERGIC CROSS REACTIONS AMONG THE EU PHORBIACEAE RICINUS, COMMUNIS, POINSETTIA PUL-- CHERRIMA, EUPHORBIA ESULA". THE JOURNAL OF - - ALLERGY". 23, 276, (1962).
14. NORDAL A. "PHORBIC ACID A NEW ACID FROM WUPHORBIUM". ACTA CHEM. SCANDI. 17, (1962).
15. NORDAL A. ACTA CHEM SCANDI. 19, 1705 (1965).
16. OCURRISON G.P. GRABBÉ. "TETRACICLIC TRITERPENES". -- HOLDEN-DAY INC. SAN FRANCISCO CALIF. (1964).
17. RANGEL J. "DETERMINACIÓN MICROCUANTITATIVA DE INSATU RACIONES POR EL METODO DE HIDROGENACIÓN DE - -

BROWN", TESIS, UNIVERSIDAD LABASTIDA. MONTERREY (MÉx) (1964).

18. ROMBOLD G. "CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO QUÍMICO DE FLO--RES Y BRACTEAS DE EUPHORBIA PULCHERRIMA (WILLD)" TESIS I.T.E.S.M. (1964).
19. TSHESCHE R. "LES STEROIDES EN C₂₁ D'ORIGINE VÉGETA--LE". BULL. SOC. CHIM. DE FRANCE. 1219, (1965).
- 20 VOGEL C. O. JEGER L. RUZICKA "UBER EUPHORBADIENOL. - EINE KURGLICHERSCHEMIE ARBEIT VON J. N. BARBOUR, F.L. WARREN. D.N. WOOD". HELV CHIM. ACTA 35, - 510, (1952).

CURRICULUM VITAE

NOMBRE: JESÚS GARCÍA DELGADO.

NACIMIENTO: 2 DE MARZO DE 1940 EN SALTILLO COAHUILA;
HIJO DE ANDRÉS C. GARCÍA Y SARA DELGADO DE GARCÍA.

ESTUDIOS: ENSEÑANZA PRIMARIA Y SECUNDARIA COLEGIO -
IGNACIO ZARAGOZA, SALTILLO, COAHUILA.

ESTUDIOS PREPARATORIOS Y PROFESIONALES: INSTITUTO --
TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY.

EL 6 DE OCTUBRE DE 1963 EGRESÓ CON EL TÍTULO DE LICENCI
CIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS.

EXPERIENCIA EN LA ENSEÑANZA:	FECHA	POSICIÓN
INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MON <u>TERREY</u> . MONTERREY, N. L.	1963-1966	PROFESOR DE QUÍ <u>MICA</u> GENERAL. - ANÁLISIS CUALI <u>TATIVO</u> Y CUANTI <u>TATIVO</u> , QUÍMICA ORGÁNICA.

BECAS: EN SEPTIEMBRE DE 1963, EL INSTITUTO TECNOLÓGICO
CO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY, LE CONCEDIÓ UNA
BECA PARA REALIZAR ESTUDIOS DE POST GRUADOS EN EL MISMO
INSTITUTO.

