

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO QUÍMICO DE *Krameria interior* y  
*Aristolochia brevipes*

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OPTAR AL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD QUÍMICA DE PRODUCTOS  
NATURALES

POR:

Q.B.P. CANDELARIA GRISELDA ESPINOSA BUSTAMANTE

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1990

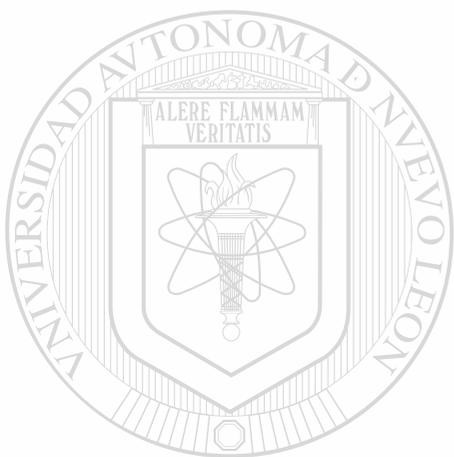
TM

Z5320

FCB

1990

E81



# UANL

---

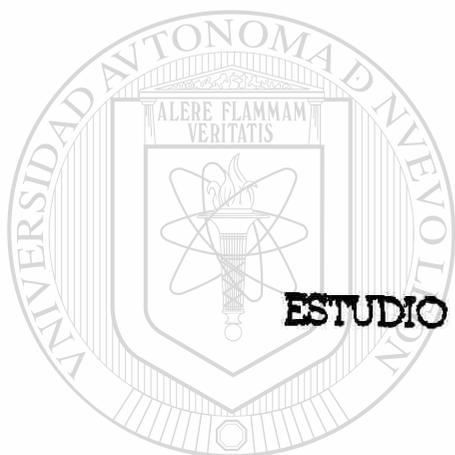
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO QUÍMICO DE *Krameria interior* y  
*Aristolochia brevipes*

**T E S I S**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
DIRECCIÓN PARA OPTAR AL GRADO DE

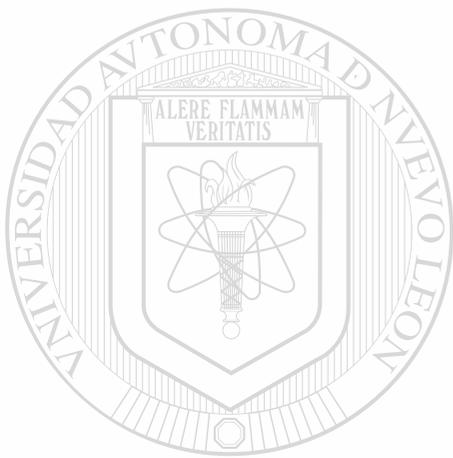
MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD QUÍMICA DE PRODUCTOS  
NATURALES

Q B.P. CANDELARIA GRISELDA ESPINOSA BUSTAMANTE

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1990

TM  
25320  
FCB  
1990  
E81



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**FONDO TESIS**

**163337**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**DIVISION ESTUDIOS DE POSTGRADO**

**Estudio químico de *Krameria interior* y *Aristolochia brevipes***

**Tesis**

**Presentada como requisito parcial para optar al grado de**

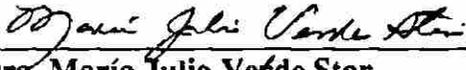
**Maestro en Ciencias  
Especialidad Química de Productos Naturales**

**Q.B.P. CANDELARIA GRISELDA ESPINOSA BUSTAMENTE**

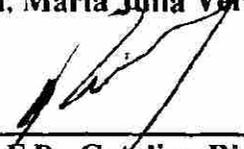
**Aprobada:**

**Comisión de Tesis**

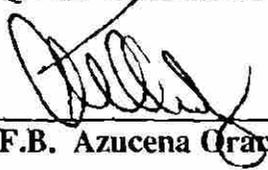
**Presidente:**

  
Dra. María Julia Verde Star

**Secretario:**

  
M.C. Q.F.B. Catalina Rivas Morales

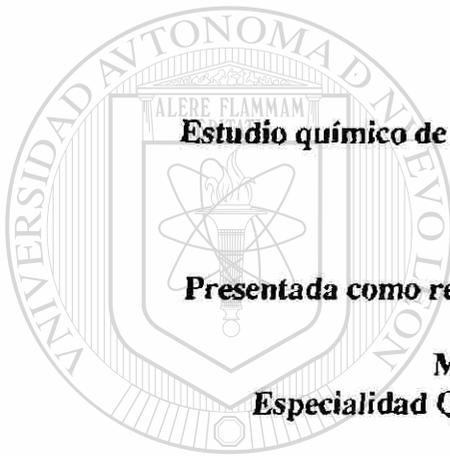
**Vocal:**

  
M.C. Q.F.B. Azucena Granday Cardenas

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**DIVISION ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**Estudio químico de *Krameria interior* y *Aristolochia brevipes***

**Tesis**

**Presentada como requisito parcial para optar al grado de**

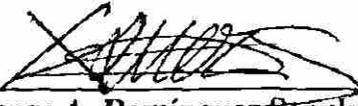
**Maestro en Ciencias  
Especialidad Química de Productos Naturales**

---

**Q.B.P. CANDELARIA GRISELDA ESPINOSA BUSTAMENTE**

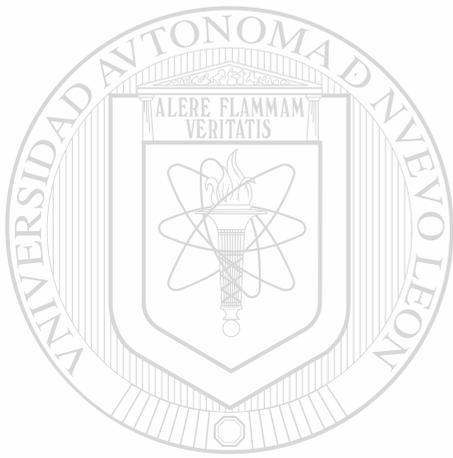
**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**Asesor Externo:**

  
**Dr. Xorge A. Domínguez Sepúlveda**

**Monterrey, N. L.**

**Diciembre de 1990**



# UANL

---

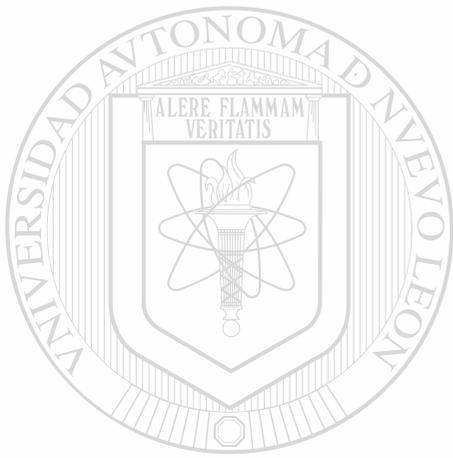
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**"Nadie valdrá nunca por sus pensamientos,  
secretos, nadie valdrá por lo que quiso decir  
y hacer, sin haberlo dicho y sin haberlo hecho.  
Los hombres valen por su acción, por la causa  
con que ella sirven y por la huella que  
imprimen en su tiempo"**

**Jorge Kanahuati**



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

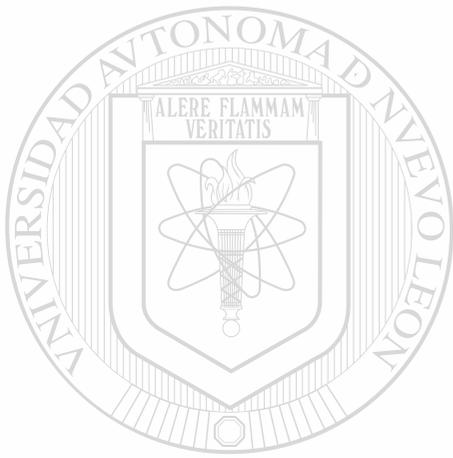


Dedicada a ella . . .

por quien he sido,

soy

y seré lo que me proponga.



# UANL

---

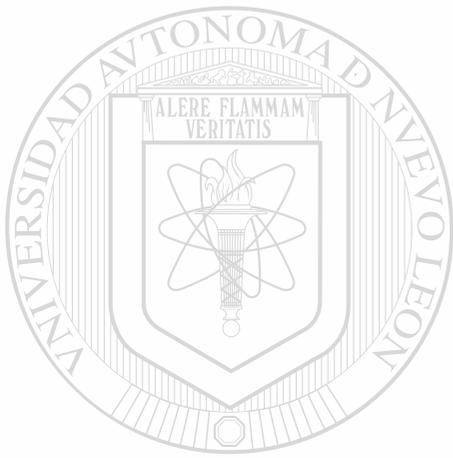
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con amor y cariño

a toda mi familia.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

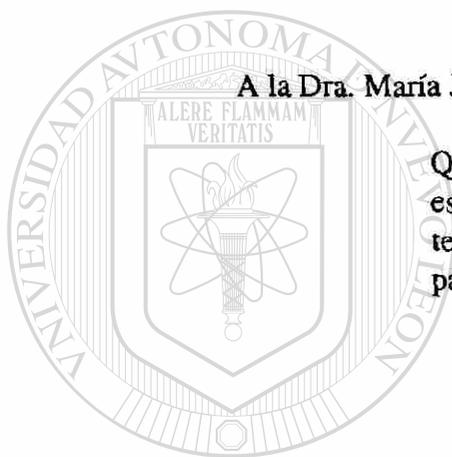
**A mis amigos:**

**de todos los tiempos  
presentes y futuros  
porque siempre cuento con ellos.**

**Diego y Criselda.**

**Al Dr. Xorge A. Domínguez**

**Gracias a su constancia y tenacidad  
en transmitirme sus conocimientos  
para obtener éxito en este trabajo.**



**A la Dra. María Julia Verde Star**

**Que contribuyó en manera muy  
especial a el logro de mi objetivo.  
teniendo fé y paciencia, dando  
parte de su valioso tiempo.**

**UANL**

---

**A mis sinodales**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**M.C. Q.F.B. Catalina Rivas Morales**



**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**por la revisión y sus útiles sugerencias  
y por formar parte de la Comisión de Tesis.**

**M.C. Q.F.B. Azucena Oranday Cárdenas**

**por las correcciones para la realización  
del presente trabajo y por formar parte  
de la Comisión de Tesis.**



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Fitoquímica  
del Departamento de Química en el ITESM,  
bajo la asesoría del Dr. Xorge A. Domínguez S.

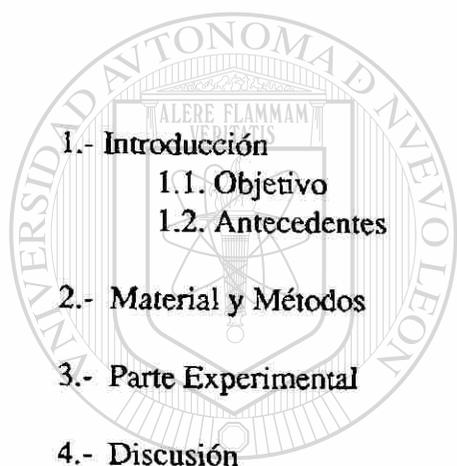
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## INDICE



1.- Introducción	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Antecedentes	2
2.- Material y Métodos	22
3.- Parte Experimental	36
4.- Discusión	85

---

5.- Conclusión	93
----------------	----

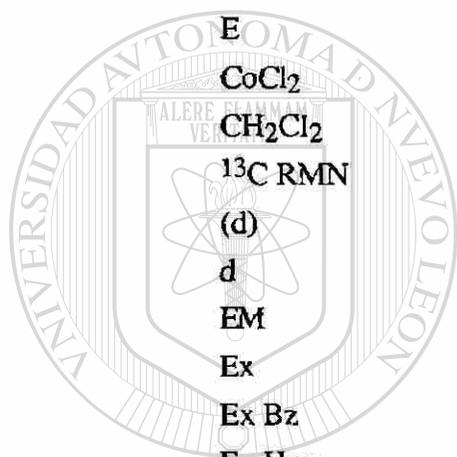
6.- Bibliografía	101
------------------	-----

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## Claves y Abreviaturas

Ac	Acetona
A.b.	<i>Aristolochia brevipes</i> (8429)
Bz	Benceno
ccd	Cromatografía en capa delgada
ccdc	Cromatografía en capa delgada comparativa
ccdp	Cromatografía en capa delgada preparativa
ccl	Cromatografía en columna líquida
cm	Centímetros
E	Coefficiente de extensión molecular
CoCl <sub>2</sub>	Cloruro de cobalto
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cloruro de metileno
<sup>13</sup> C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
(d)	Adsorción débil
d	doblete
EM	Espectro de masas
Ex	Extracto
Ex Bz	Extracto de Benceno
Ex Hex	Extracto de Hexano
Ex MeOH	Extracto Metanólico
Fig.	Figura
°C	Grados centígrados
g	Gramos
Hex	Hexano
<sup>1</sup> H RMN	Resonancia Magnética Nuclear Protónica
Hz	Hertz, ciclos por segundo
IR	Espectro infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
K.i.	<i>Krameria interior</i> (8289)
L-B	Liebermann-Burchard
log	Logaritmo base 10
λ	Longitud de onda
max.	Máxima
MeOH	Metanol



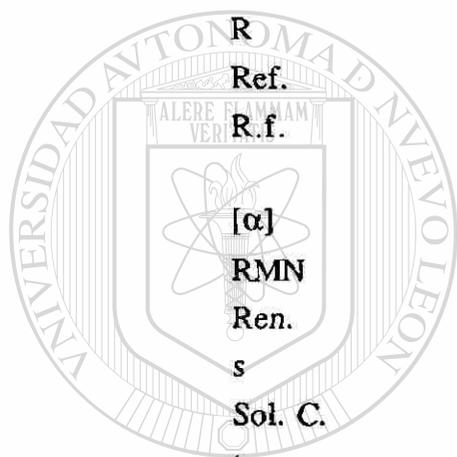
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



(m)	Absorción media
(M+)	Ión molecular
m	Multiplete
m/z	Relación masa-carga
mg	Miligramos
mL	Mililitros
nm	Nanómetro
ppm	Partes por millón
P.M.	Peso molecular
P.f.	Punto de fusión
P.D.	Punto de descomposición

R	Raíz
Ref.	Referencia
R.f.	Razón de la velocidad de flujo de la muestra con respecto al eluente
[ $\alpha$ ]	Rotación óptica
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Ren.	Rendimiento
s	Singlete
Sol. C.	Soluble en Cloruro de Metileno
t	Triplete

TNM	Tetranitrometano
U.V.	Ultravioleta
v/v	Relación volumen/volumen
W	Peso



# 1. INTRODUCCION

En una larga lucha contra las fuerzas de la naturaleza el ser humano ha encontrado en las plantas un fiel aliado: ellas le han proporcionado alimento, techo, abrigo, armas, remedio para los dolores e incluso para el espíritu.

Muchas de las especies vegetales son estimadas por sus virtudes curativas entre los antiguos egipcios, griegos y romanos, pasaron a formar parte de la farmacopea medieval, que más tarde se vió enriquecida por un aporte de los conocimientos herborios del Lejano Oriente y poco despues por la vastisima tradición fitoterapéutica de los habitantes del Nuevo Mundo.

Los mismos árboles, arbustos y hierbas que a través de los siglos sirvieron a herbolarias y curanderos, para preparar infusiones, bálsamos y emplastos curativos, proporcionan hoy en día materia prima a la fitoquímica.

La finalidad de un análisis Fitoquímico, es el estudio de la composición química de todas las sustancias, que existen en un vegetal, aún contando con las técnicas más modernas, no sería posible llegar a la identificación y cuanteo total de todos los constituyentes de una planta por lo tanto se aíslan los metabolitos secundarios, subproductos del metabolismo de los vegetales, que usualmente presentan actividad fisiológica, tanto en animales como en vegetales. Esto ha incrementado el interés en los estudios químicos ya que permiten evaluar los usos de las plantas, establecer criterios quimiotaxonómicos y comprender mejor las relaciones entre ambiente y vegetal. Lo anterior hace importante el estudio químico de las plantas. Por lo que buscando nuevas fuentes de metabolitos secundarios se seleccionaron estas plantas ya que son importantes desde varios puntos de vista.

Uno de ellos es que sólo se han reportado en México siendo especies nativas del país, por lo tanto el aislamiento e identificación de los metabolitos secundarios contribuirán a la Quimiotaxonomía.

Además por sus usos medicinales en el medio popular.

*K. interior* se ha utilizado como tónico para reafirmar el pelo y los dientes, en tratamiento de cáncer intestinal, estomacal y lengua. (12, 15).

En el caso de *A. brevipes* que se utiliza la raíz para cicatrizar y desinfectar heridas, en mordeduras de serpientes, como antihelmíntico y para aumentar la actividad fagocítica de los leucocitos, como remedio sudorífico, externamente para aliviar dolores reumáticos y artríticos. (13, 21).

### 1.1. Objetivo

De esta investigación es el aislamiento e identificación de los metabolitos secundarios de la raíz de *Krameria interior* y de *Aristolochia brevipes* en particular los lignanos, neolignanos y norlignanos que son inmuno-estimulantes y los fenantrenoalcaloides que son citotóxicos.

También derivados del Ac. aristolóquico y aristolactamas que tienen actividad antitumoral, ayudan a la regulación del crecimiento celular.

### 1.2. Antecedentes.

#### 1.2.1. *Krameria interior*.

Las especies del género *Krameria* se consideraban dentro de la familia de las leguminosas hasta los sesenta, posteriormente se les colocó en la familia Krameriaceae(2) donde se conocen aproximadamente 25 especies pertenecientes a éste único género: *Krameria*, los cuales son nativos de América, desde Chile hasta el Sur de Estados Unidos.

Algunas especies del género *Krameria* son: *K. cuspidata*, *K. revoluta*, *K. lanceolata*, *K. parvifolia*, *K. triandra*, *K. cytisoides*, *K. ramosissima*, *K. sonorae*, *K. grayi*, etc., se han estudiado las raíces de estas plantas, ya que tienen propiedades farmacéuticas, comercialmente se conocen como raíces de ratania y son usadas como tónicos y astringentes (4,6,7,12).

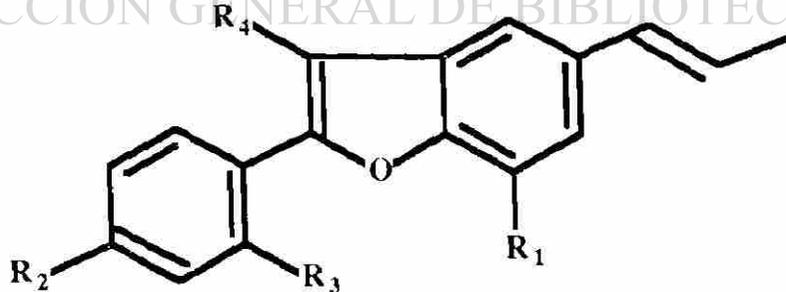
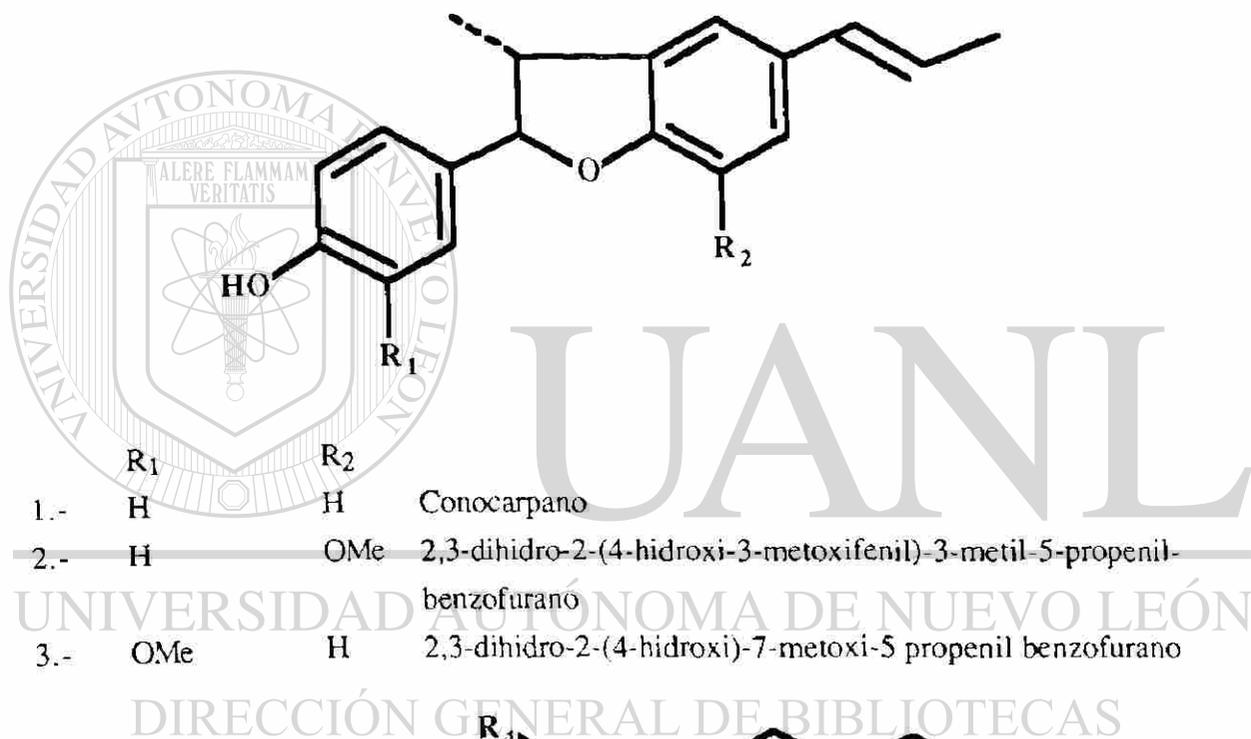
En estudios realizados sobre las especies del género *Krameria* se menciona el aislamiento de: ácido 3-acetoxidecanoico, ácido 3 acetoxioctadecanoico y ácido 3-acetoxicosanoico de: *K. cuspidata*, *K. cytisoides*, *K. revoluta* y *K. parvifolia* (8).

De la *K. triandra*, Stahl et al (9) aislaron e identificaron 2 derivados benzofuránicos: Rataniafenol I y Rataniafenol II.

Estudios hechos a *K. cytisoides* y *K. ramosissima* se reportan los siguientes nuevos compuestos: Joserdoseno, olmecol y 2-(4-hidroxifenil)-7-metoxi-5-propenilbenzofurano (10, 11 12).

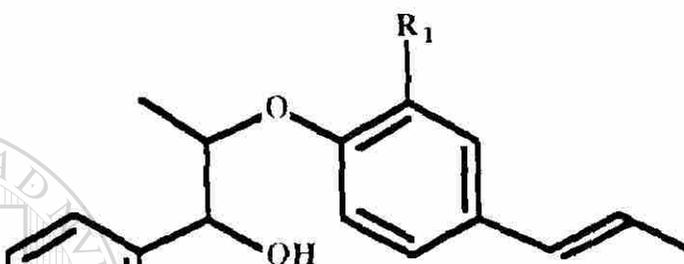
Además se ha reportado la presencia de leucoantocianidinas, ácido tánico, ácido kramérico y ratania de varias especies del género *Krameria* (13).

En resumen se han aislado los siguientes compuestos de tipo lignano y neolignano de varias especies del género *Krameria* (Ver Tabla 1).

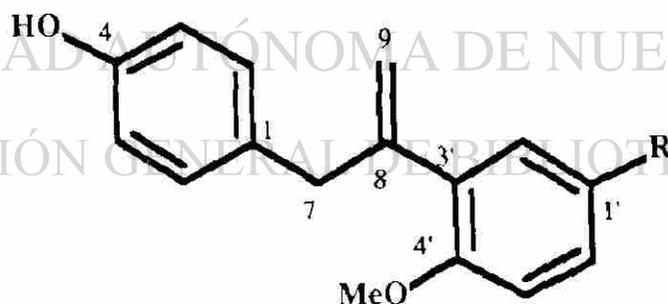


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
4.-	H	OH	OH	H	2-(2,4-Dihidroxifenil)-5-[propenilbenzofurano]
5.-	H	OMe	OH	H	(Rataniafenol I)
6.-	H	OH	OMe	H	(Rataniafenol III)

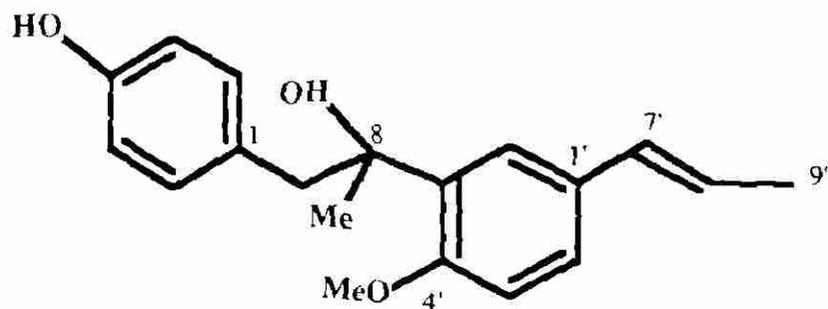
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
7.	H	OH	H	H	2-(4-hidroxifenil)-5-propenilbenzofurano
8.	OMe	OH	H	H	2-(4-hidroxifenil)-7-metoxi-5-propenilbenzofurano
9.-	H	OH	H	Me	Eupomatenoide 6 (Rataniafenol II)
10.	OMe	OH	H	Me	Eupomatenoide 13 (Kachirachikol)
11.-	OMe	OH	H	CHO	3-formil-2-(4-hidroxifenil)-7-metoxi-5-propenilbenzofurano



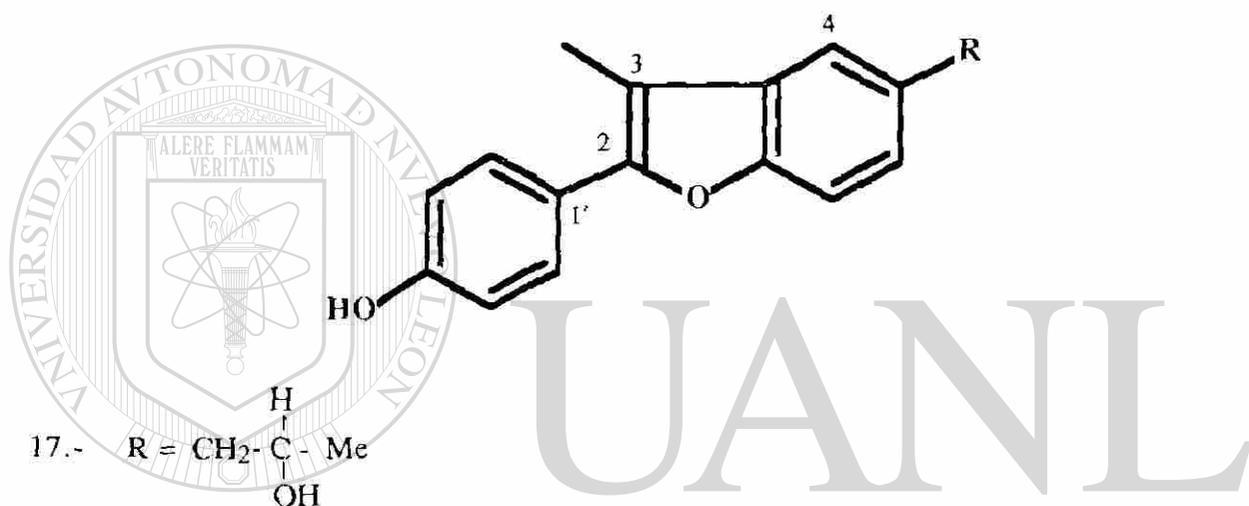
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
12.-	H	OH	Eritro-1-(4-hidroxifenil)-2-[4-(E)-propenilfenoxi]-propan-1-ol
12.B-	OMe	OH	Eritro-1-(4-hidroxifenil)-2-[2-metoxi-(E)-propenilfenoxi]propan-1-ol



	R =	7'	9'	
13.-	-----	CH =	CH - Me	Hermosillol
14.	-----	CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Me Zapotecol
15.	R=	CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Me Zapotecona



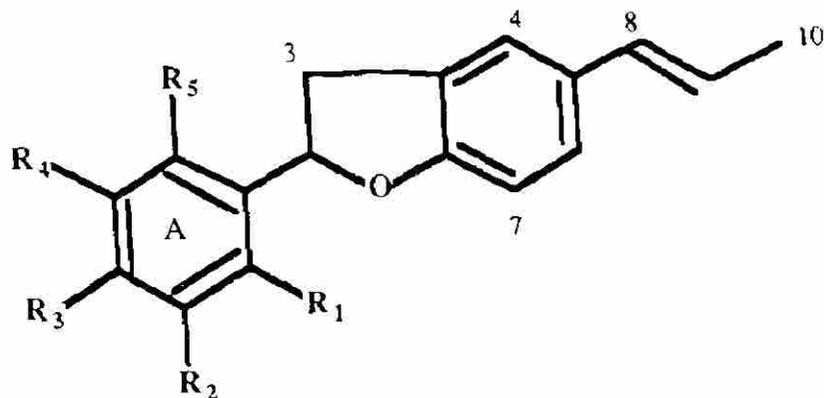
16. 4-[2-hidroxi-2-(2-metoxi-5-(E)propenilfenil)propil]fenol



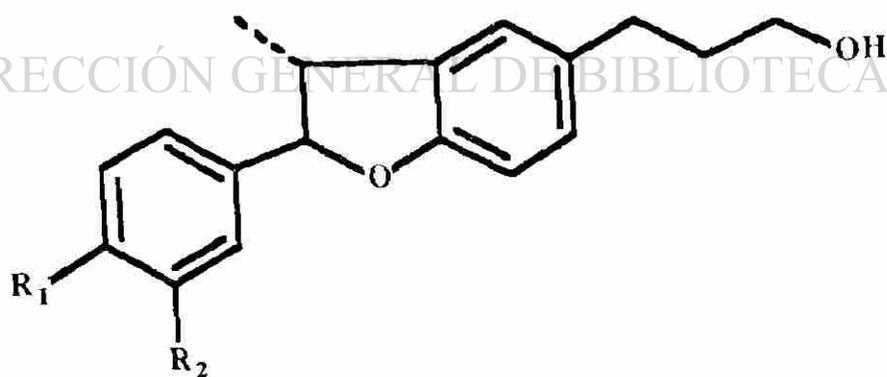
5-2-(4-Hidroxiifenil)-5-(2-hidroxi-propil)-3-metilbenzofurano.

18.-  $R = \text{-CH}_2 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{Me}$

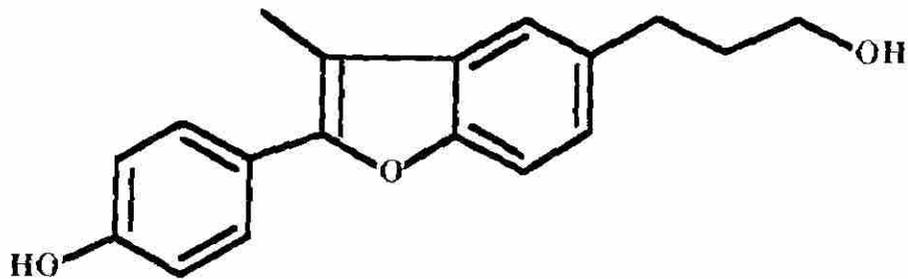
2-(4-Hidroxiifenil)-5-(2-oxopropil)-3-metilbenzofurano.



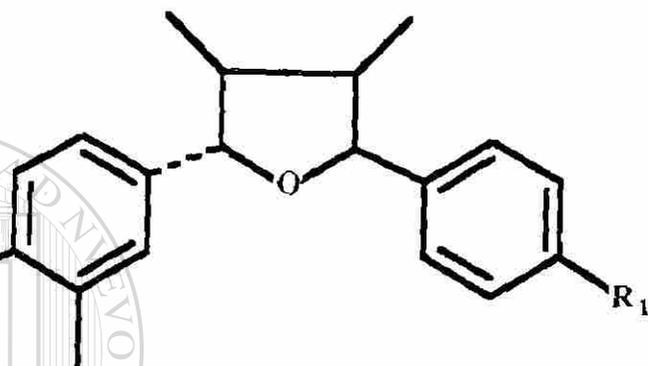
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	
19.-	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	Joserdoseno 2-(2,3,4,5,6-Pentametoxifenil)-5-(ε)-propenilbenzofurano
20.-	OMe	OMe	OMe	H	OMe	2-(2,3,4,6-tetrametoxifenil)-5-(ε)-propenilbenzofurano
21.-	OMe	H	OMe	H	OMe	2-(2,4,6-trimetoxifenil)-5-(ε)-propenilbenzofurano
22.-	OH	H	OMe	H	OMe	2-(4,6-Dimetoxi-2hidroxifenil)-5-(ε) propenilbenzofurano
23.-	OH	H	OMe	H	OH	2-(2,6-Dihidroxi-4-metoxifenil)-5-(ε)-propenilbenzofurano
24.-	OMe	H	OMe	H	H	2-(2,4-Dimetoxifenil-5-(ε)-propenilbenzofurano



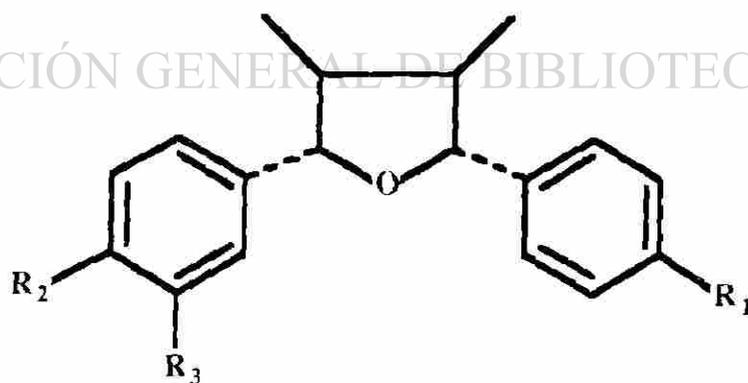
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
25.-	OH	H	2,3-Dihidro-2-(4-hidroxifenil)-5-(3-hidroxipropil)-3-metilbenzofurano
26.-	OH	OMe	2,3-Dihidro-2(4-hidroxi-3-metoxifenil)-5-(3-hidroxipropil)-3-metilbenzofurano.



27. - Olmecol



- |      | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |   |
|------|----------------|----------------|----------------|---|
| 28.- | OH             | OH             | H              | 2,3-trans-3,4-cis-4,5-cis-2,5-bis-(4-hidroxifenil)-4,3-dimetiltetrahidrofurano                        |
| 29.- | OH             | OH             | OMe            | 2,3-trans-3,4-cis-4,5-cis-5-(4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3,4-dimetiltetrahidrofurano. |



- |      | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |   |
|------|----------------|----------------|----------------|---|
| 30.- | OH             | OH             | Me             | 2,3-(trans-3,4,cis-4,5-trans-5-(4-Hidroxifenil)-2(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3,4-dimetiltetrahidrofurano. |

Tabla 1.2.1. Metabolitos secundarios aislados de varias especies del género *Krameria*

	<i>K. lanceolata</i>	<i>K. sonora</i>	<i>K. ramosissima</i>	<i>K. grayi</i>	<i>K. cytisoides</i>	<i>K. triandra</i>
1	-	+	-	+	+	-
2	-	+	-	-	+	-
3	-	-	-	-	+	-
4	-	-	-	-	+	-
5	-	+	+	-	+	+
6	+	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	+	-
8	-	-	-	-	+	-
9	-	+	-	-	+	+
10	-	+	-	-	+	-
11	-	+	-	-	+	-
12	-	+	-	-	+	-
12B	-	-	-	-	+	-
13	-	+	+	-	-	-
14	+	-	-	-	-	-
15	+	-	-	-	-	-
16	+	-	-	-	-	-
17	+	-	-	-	-	-
18	+	-	-	-	-	-
19	-	-	+	+	-	-
20	-	-	+	+	-	-
21	-	-	+	-	-	-
22	-	-	+	-	-	-
23	-	-	+	-	-	-
24	-	-	+	-	-	-
25	-	-	-	-	+	-
26	-	-	-	-	+	-
27	-	-	-	-	+	-
28	-	-	-	-	+	-
29	-	-	-	-	+	-
30	-	-	-	-	+	-

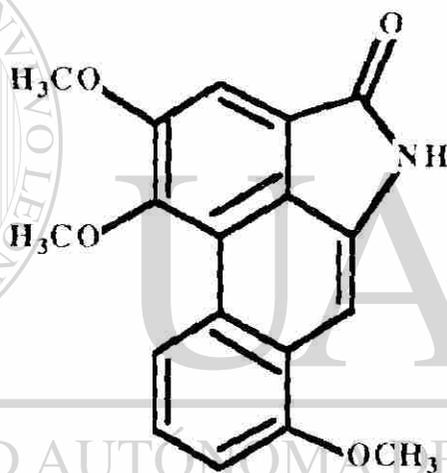
\* Compuestos + presentes - no se encuentran (1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12)

### 1.2.2. *Aristolochia brevipes*

En la raíz y tallo de Aristolochiaceae se encontraron sustancias amargas, amarillas y fluorescentes derivados del ácido aristolóquico, aristolactamas, taliscanina, bases cuaternarias como magnoflorina, nitrocompuestos fenantrenicos, en general contienen aceites esenciales.

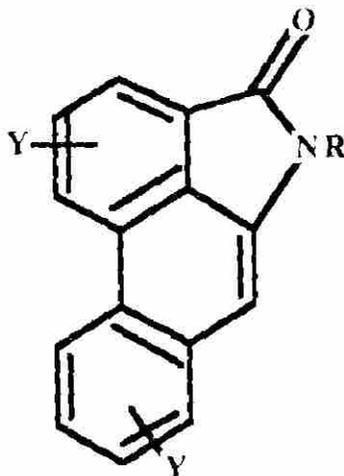
La taliscanina es un compuesto natural que fue aislado inicialmente de la raíz de la *Aristolochia taliscana* por Maldonado y colaboradores (21).

La raíz de esta planta, llamada vulgarmente "hueyecpactli," es utilizada en la medicina popular para el tratamiento de mordeduras de serpiente (22).



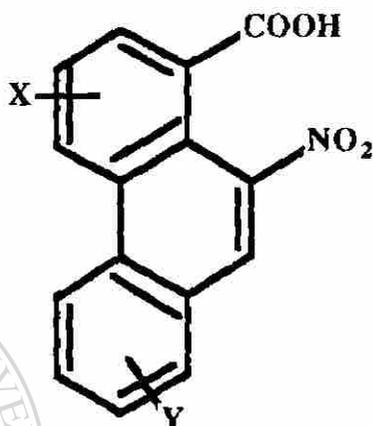
Taliscanina P.f. 273-273°C

La lactama es una de las veintena de aristolactama conocida que tiene la estructura general.



donde X y Y son diversos substituyentes oxigenados como oxhidrilo, metoxilo o metilendioxi, y R pueden ser hidrógeno o glucosa (23).

Las aristolactamas están relacionados biogenéticamente con los ácidos aristolóquicos que poseen la estructura general.



donde X y Y son, de nuevo, diversos substituyentes oxigenados como oxhidrilos, metoxilo o metilendioxi.

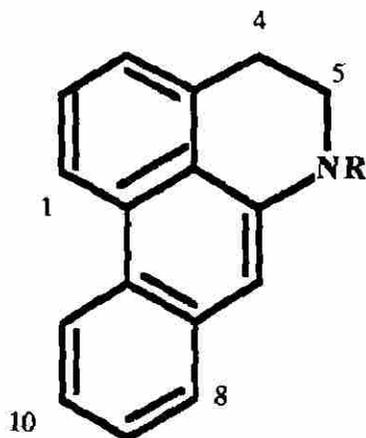
Los ácidos aristolóquicos son algunos de los pocos compuestos de origen biológico que contienen un grupo nitro en su estructura.

Los ácidos aristolóquicos se han aislado únicamente de plantas de la familia Aristolochiaceae y de mariposas que se alimentan de estas plantas (23).

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La distribución, si bien predominan en la misma familia Aristolochiaceae, se les ha aislado también de algunas plantas de la familia Annonaceae, Menispermaceae y Manimiaceae (23).

Biogenéticamente, tanto los ácidos aristolóquicos como las aristolactamas derivan de alcaloides de tipo aporfínico (23, 23, 34) que poseen el núcleo básico

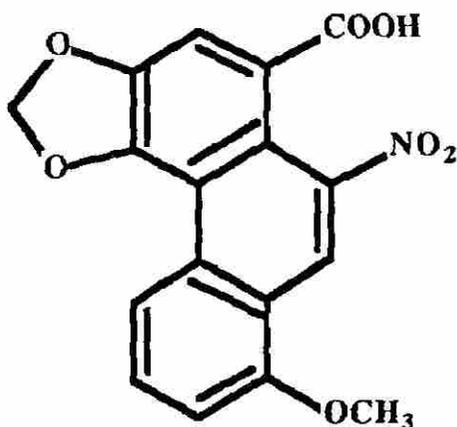


Se ha postulado que las aristolactamas y los ácidos aristolóquicos resultan de la dioxigenación vecinal en las posiciones 4 y 5, en el anillo nitrogenado, y descarboxilación con pérdida de carbono 5 (23, 24). Una evidencia a favor de esta hipótesis es el aislamiento de 4,5-diaxoaporfinas de plantas que también contienen ácidos aristolóquicos o aristolactamas (24).

Por el origen biogénético y por la significativa actividad biodinámica de estos compuestos (*videinfra*) se les clasifica como alcaloides (24). Pero otras fuentes (23) no concuerdan por considerar contundente el hecho que ni los ácidos aristolóquicos ni los aristolactamas se comporten como bases de medio acuoso.

Muchas plantas de la familia Aristolochiaceae han sido utilizadas en la medicina autóctona de diversas civilizaciones. Los usos importantes han incluido la curación de heridas, el tratamiento de mordeduras de serpientes, el tratamiento de la fiebre (25).

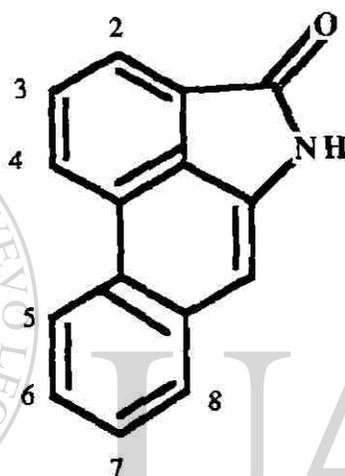
El ácido aristolóquico



presente actividad antitumoral en bioensayos de adenocarcinoma 755. También se le ha encontrado actividad carcinogénica (25, 54).

Se ha encontrado ácido aristolóquico en Fang-chi, un medicamento chino, así como alantofina, utilizado para curar heridas ya que acelera la cicatrización, también se ha reportado la presencia de agujas de Ac. aristolóquico B, Ac. Aristolóquico C y aristolactamas, todos ellos ayudan a la regeneración celular (53).

*A. argentina.*



Aristolactamas	3	4	6	8
I	OCH <sub>2</sub> O			OMe
II	OCH <sub>2</sub> O			
III	OCH <sub>2</sub> O		OMe	
IV	OCH <sub>2</sub> O		OMe	OMe
Ia	OCH <sub>2</sub> O			OH
IIIa	OCH <sub>2</sub> O		OH	
AII	OH	OMe		
AIII	OH	OMe	OMe	
AIa	OH	OMe		OH
AIIIa	OH	OMe	OH	
BI	OMe	OMe		OMe
BII	OMe	OMe		
BIII	OMe	OMe	OMe	

Benzo[f]-1,3-benzodioxolo[6,5,4-cd]indol-5-(6H) 1,  
Aristolactama II (Cefaranona A) p.f. = 297-298°C PM = 263

10-Metoxi-benzo[f]-1,3-benzodioxolo[6,5,4-cd]indol-5(6H)1.  
Aristolactama III. p.f. = 297-304°C, PM = 293

8-Hidroxi-benzo[f]-1,3-benzodiolo[6,5,4-cd]indol-5- (6H)-1.  
Aristolactama Ia, p.f. > 350°C PM = 279.

10-Hidroxi-benzo[f]-1,3-benzodioxolo[6,5,4-cd]indol-5 (6H)-1.  
Aristolactama IIIa. p.f. > 350°C, PM = 279.

2,7-dihidroxi-1-metoxi-dibenz[cd, f] indol-4(5H)-1  
Aristolactama AIa, p.f. > 350°C PM = 281.

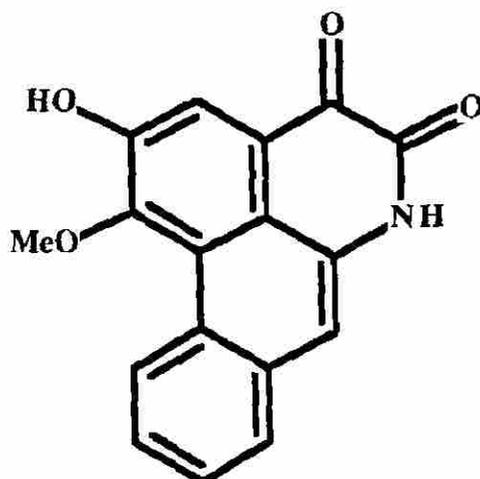
2,9-Dihidroxi-1-metroxi-dibenz (cd, f) indol-4 (5H)-1  
Aristolactama A IIIa. p.f. 350°C, PM = 281

1,2,7-Trimetoxi-dibenz [cd, f] indol-4 (5H)-1  
Aristolactama B1 "Taliscanina", P.f. 260°C PM = 309 (37, 38)

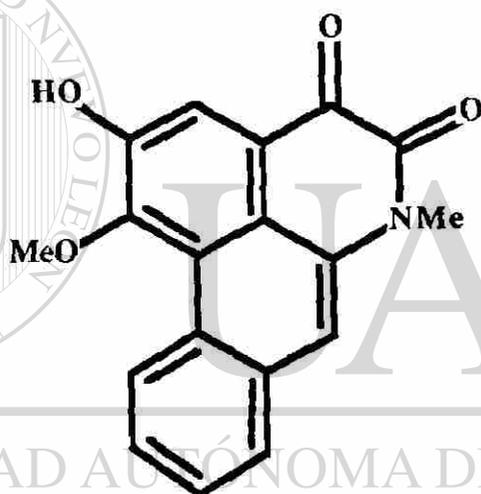
*A. chilensis*, se aislaron:



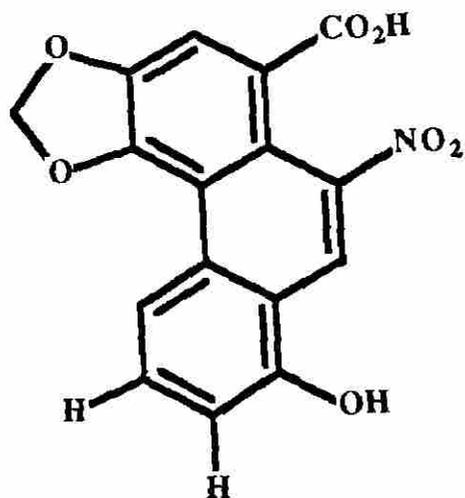
4,5-dioxoaporfina cefaradiona- A



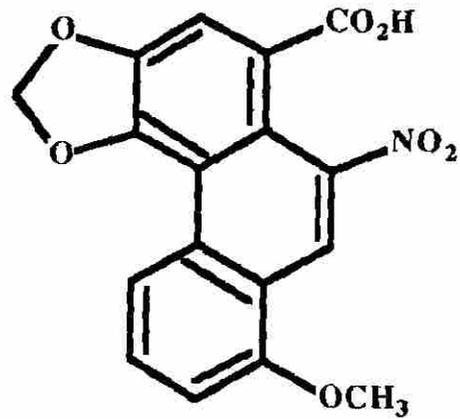
4,5-dioxadehidroasimilobina



Aristolodiona (39)



Ac. aristolóquico Ia

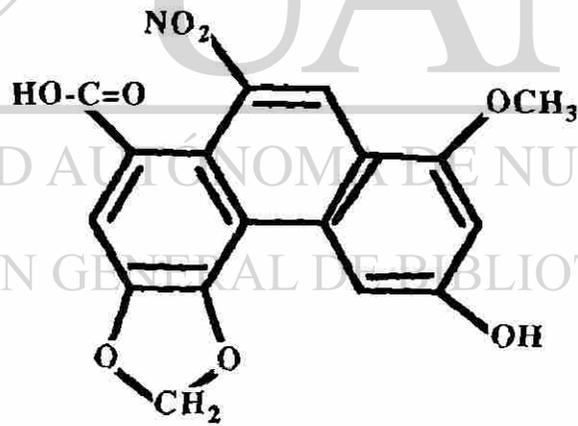


Ac. aristolóquico I (40)

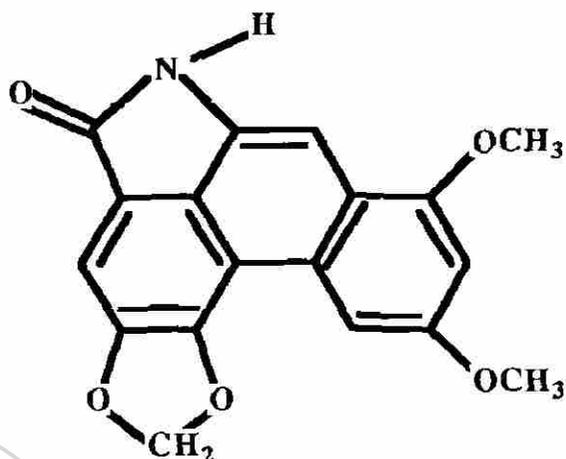


*A. indica*

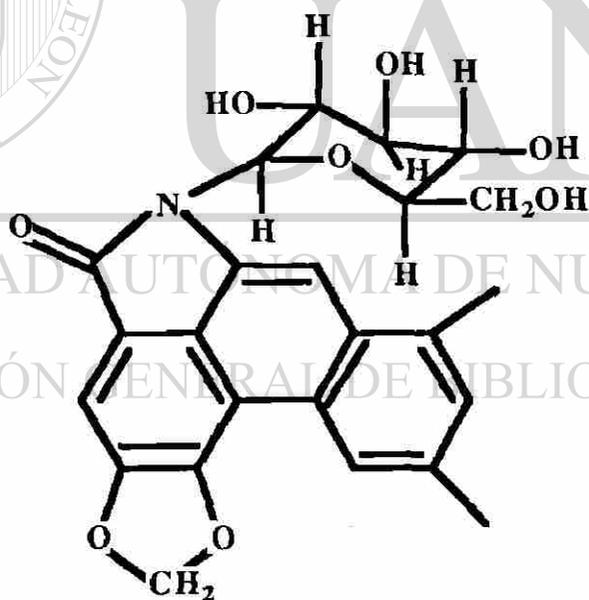
Se aislaron 3 nuevos componentes de Ac. Aristolóquico.



Acido Aristolóquico D



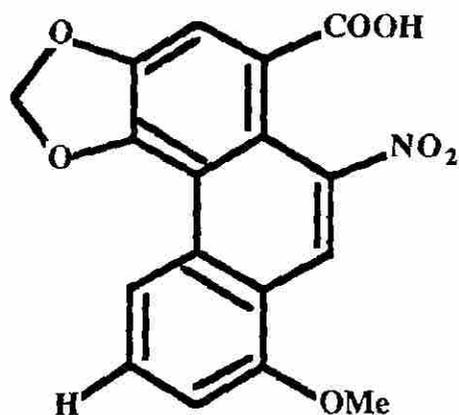
Lactama del Acido Aristolóquico-D metil éter



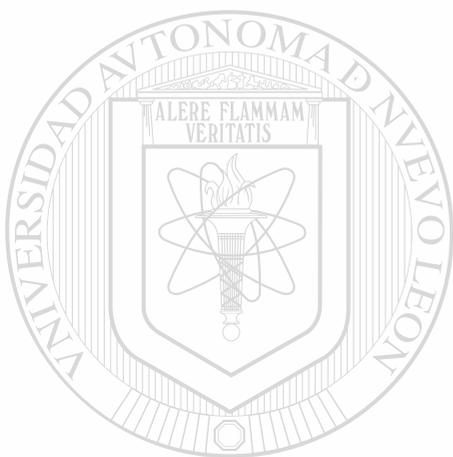
Aristolactama  $\beta$ -D-glucósido

Del ácido Aristolóquico-D se hizo una metilación y se produjo un derivado dimetilo y una hidrogenación y se produjo Lactama del ácido Aristolóquico-D- metil éster (41, 54)

Además se encontró en las raíces de *A. indica*.



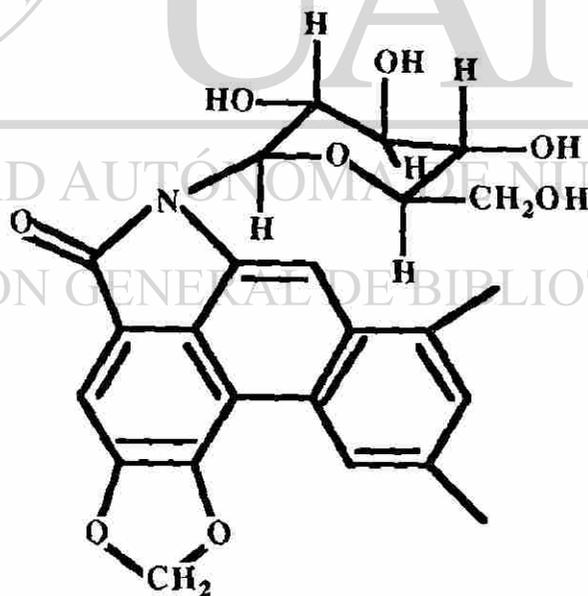
Acido Aristolóquico



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

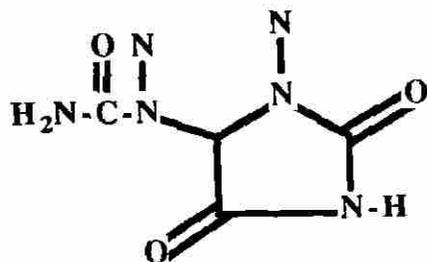
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



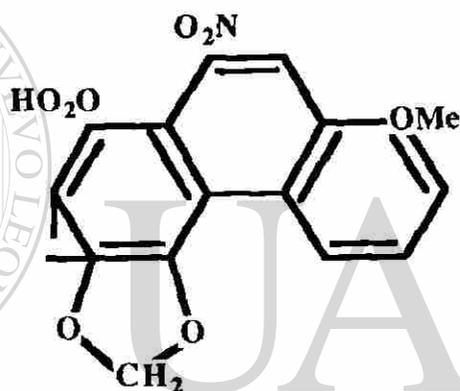
Aristolactama  $\beta$ -D-glucósido

*A. reticulata*

Se extrajo:



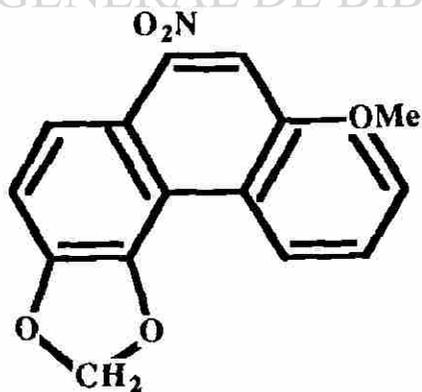
Alantoina



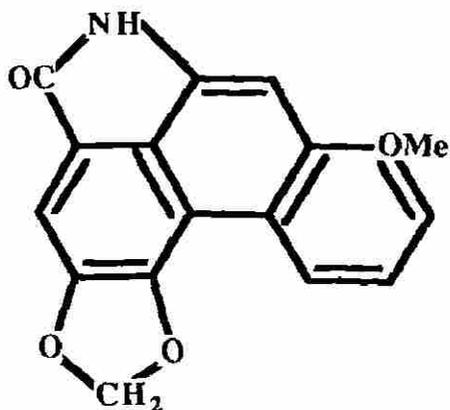
Ac. Aristolóquico

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



1-metoxi-5:6 metilendioxi-9-nitrofenantreno



Lactama 9-amino-1-metoxi-5:6-metilendioxi-8-fenantroico (43)

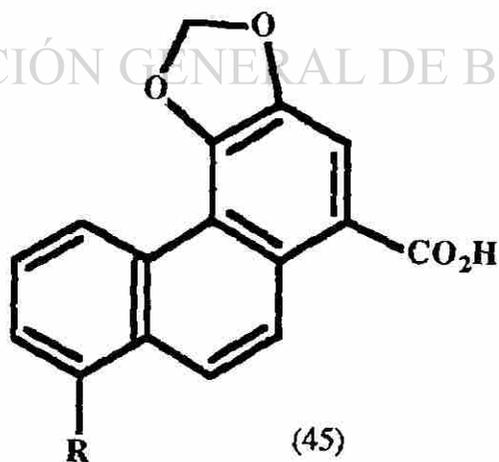
*A. triangularis*

Se aisló alantoina, nerolidol,  $\beta$ -sitosterol, dibenzilbutirolactona tipo lignano y entkaureno, tipo diterpeno (44).

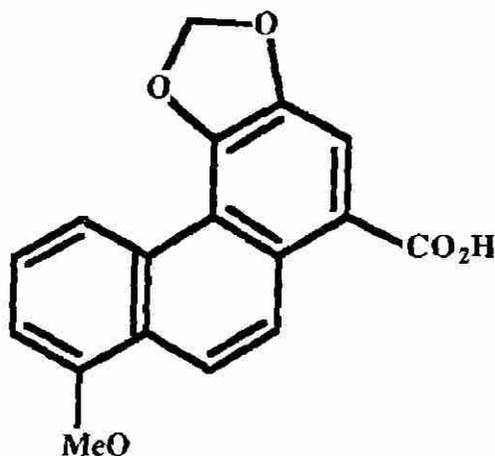
*A. clematitis*

Acido Aristolóquico I (R = OMe)

Acido Aristolóquico II (R = H)



De *A. championii*, *A. debilis*, *A. manshuriensis*, *A. pallida*, *A. littoralis*, *A. tagata* y *A. fimbriata*, se aislaron cristales de:



Ac. aristolóquico I (46, 47, 48, 49, 54)

*A. kwangsiensis*.

Se aislaron: Ac. Aristolóquico,  $\beta$ -sitosterol, 3,4-metilendiol-X-Y-6,8-dimetoxi fenantreno-1-metil eter y el ácido aristolóquico 6-metoxi-metil ester (50).

*A. tuberosa*

Se encontraron: 4,5-dioxoaporfina, alcaloides tubersinosona y tubersinona-N- $\beta$ -D glucosido (51).

*A. versicolor*

Se aislaron: estigmast-4-eno 3, 6-dione, estigmastano-3, 6-dione,  $\beta$ -sitosterol, Ac. Aristolóquico A, Ac. Aristolóquico Me ester, Ac. 6-metoxiaristolquico Me ester,  $\beta$ -sitosterol-D-glucósido. (52).

También se han aislado lignanos y neolignanos por ejemplo:

De *A. birostris*, se aisló:

rel-(8R)- $\Delta^8$ -3,4-metilendioxi-5,3',5'-trimetoxi,

rel-(8R)- $\Delta^8$ -3,4-metilendioxi-3',5'dimetoxi,

rel-(8R)- $\Delta^8$ -3,3',4,5,5'pentametoxi,

rel-(7R,8R)- $\Delta^8$ -3,4-metilendioxi-3,5,5'-trimetoxi-7-hidroxi 8,0,4'-neolignano

rel-(8R,8'R)-3,4,3',4'dimetilendioxi-9-oxo.

rel-(8R,8'R)-3,4,3',4'dimetilendioxi-9 $\beta$  hidroxi.

rel-(8R,8'R)-3,4,3',4' dimetilendioxi-9 $\alpha$  hidroxi-8,8',9,0,9'lignano

rel-(7s, 8s, 7'R, 8'R)-3,3',4',4',5,5' hexametoxi-7,0,7',8,8' lignano (55)

*A. indica.*

Se aisló el dibenzilbutirolactona

*A. triangularis*

Se aisló dibenzilbutirolactona.

*A. chilensis, A. triangularis*

Se aisló 2,5-diaril-3,4-dimetilerahidrofuranóide lignano (55).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Material Vegetal

#### 2.1.1. Clasificación y descripción botánica de *Krameria interior*

##### Clasificación botánica

Reino Vegetal

División Embriophyta

Sub-división Angiosperma

Clase Dicotiledonea

Orden Polygalales

Familia Krameriaceae

Género *Krameria*

Especie *K. interior* (Rose & Painter)

*Krameria interior*. - Es un arbusto pequeño, erecto con delgada corteza, el follaje es denso, las hojas alternas, estipuladas de 5 mm de par en par y trifoliadas, las flores son llamativas, los pecíolos son cortos o ausentes, tienen de 4 a 5 sépalos, 5 pétalos de color púrpura, 4 estambres y el fruto es globoso, de 6 a 7 mm y cubierto con espinas, la raíz es delgada, áspera y escamosa y tiene un color café rojizo brillante (7, 14). (Fig. 1)

Se localiza en los estados de Coahuila y Zacatecas (7) en zonas áridas. (Fig. 3)

##### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El material vegetal utilizado en la presente investigación fue recolectado en la carretera de Saltillo a Piedras Negras en el Km 10, en los meses de enero y abril de 1988.

Una muestra se depositó con el número 8289 en el Herbario del ITESM. La identificación de la planta estuvo a cargo del Biólogo H. Sánchez, del Departamento de Química del ITESM.

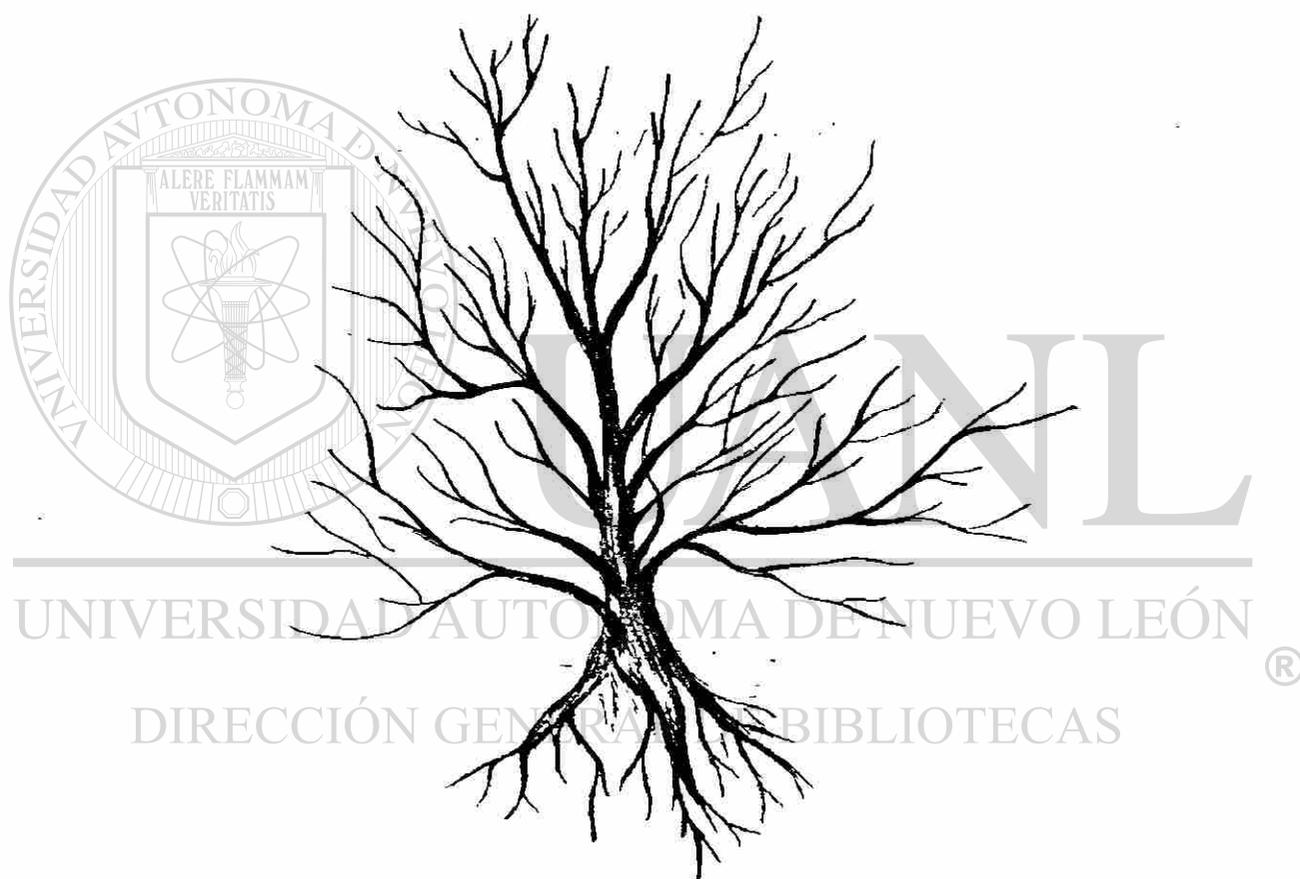


Fig. 2.1.1. 8289 *Krameria interior* (Rose and Painter)

## 2.1.2.- Clasificación y Descripción Botánica de *Aristolochia brevipes*

Clasificación botánica:

Reino Vegetal

División Embryophyta

Sub-división Angiosperma

Clase Dicotiledonea

Orden Aristolochiales

Familia Aristolochiaceae

Género *Aristolochia*

Especie *A. brevipes* (Benth).

Como sinonimia se tiene: *Aristolochia subclausa* (Watson). Esta planta es llamada vulgarmente "tepocate" (Michoacán).

*Aristolochia brevipes*, es una hierba perenne en forma de enredadera; lo más llamativo de esta planta son sin duda sus flores, tienen el aspecto de un embudo con el tubo curvo de color crema y la base presenta colores entre el violeta al morado, el centro tiene un color amarillo, escolatada de un lado, y prolongada del otro, por una lengüeta que termina en un largo apéndice, esta forma da la apariencia de un ave de cuello largo (garza) ó también el aspecto de un saxofón, estas flores despiden un olor fétido, los estambres están soldados, al estilo y las hojas son alternas, peciolados grandes, enteros, acorazonados. El fruto es globoso, a manera de faroles de 2 cm x 1.3 cm las semillas son de 4 mm de largo y la misma de ancho son negros y aplanados con 1 mm de grosor (14, 7). (Fig. 2).

Esta planta se localiza en el Centro de México, Aguascalientes, Puebla y Michoacán (7), (Fig. 3) bosques bajos, matorrales y orilla de corrientes de agua en regiones cálidas y húmedas.

El material vegetal utilizado en la presente investigación se colectó en la carretera de Sahuayo a Jiquilpan (Michoacán), en los meses de Septiembre de 1988, en marzo y agosto de 1989. Una muestra se depositó con el número 8429 en el herbario del ITESM. La identificación de la planta estuvo a cargo del Biólogo H. Sánchez del Departamento de Química del ITESM.

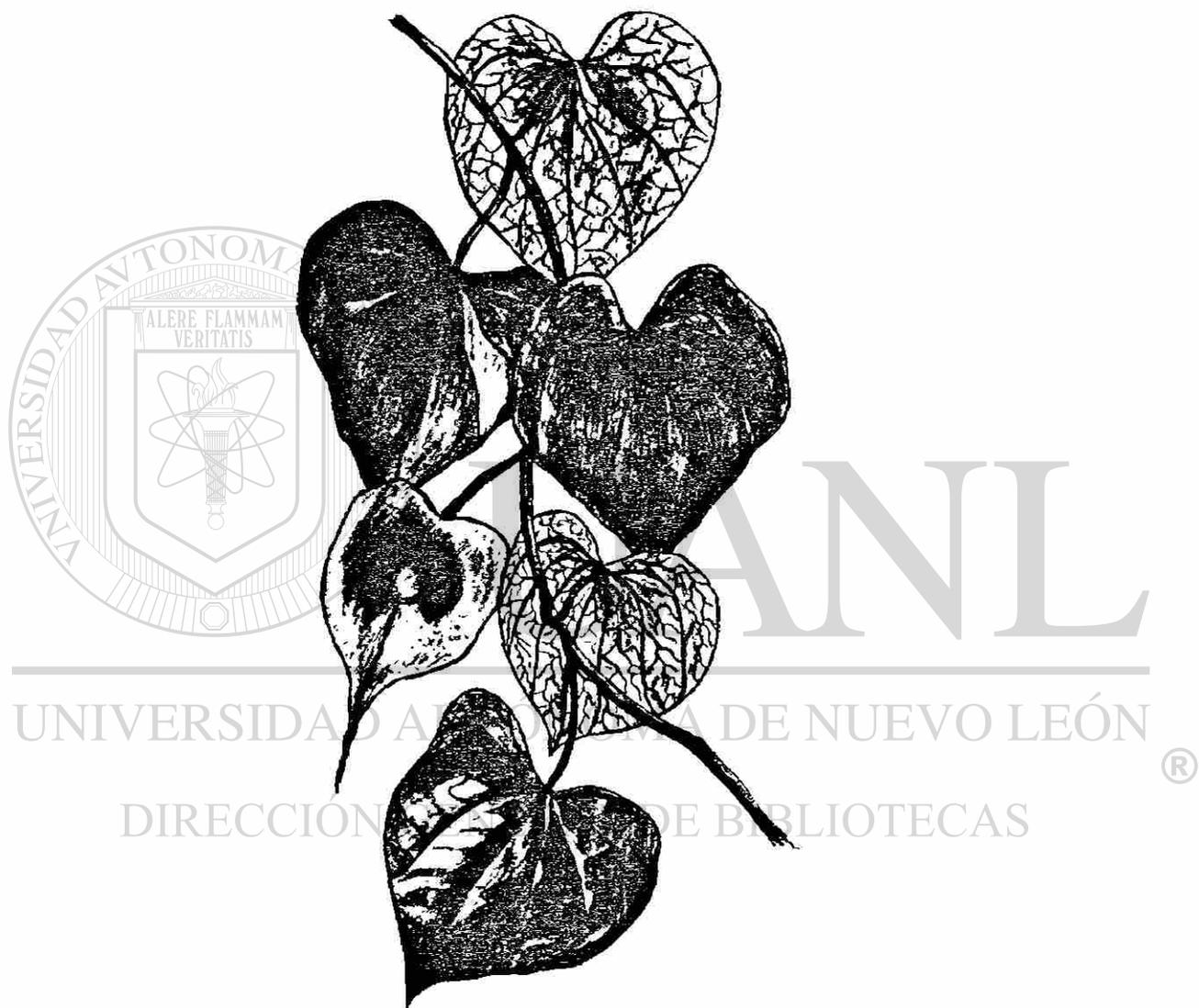


Fig. 2.1.2. 8429 *Aristolochia brevipes* (Benth)

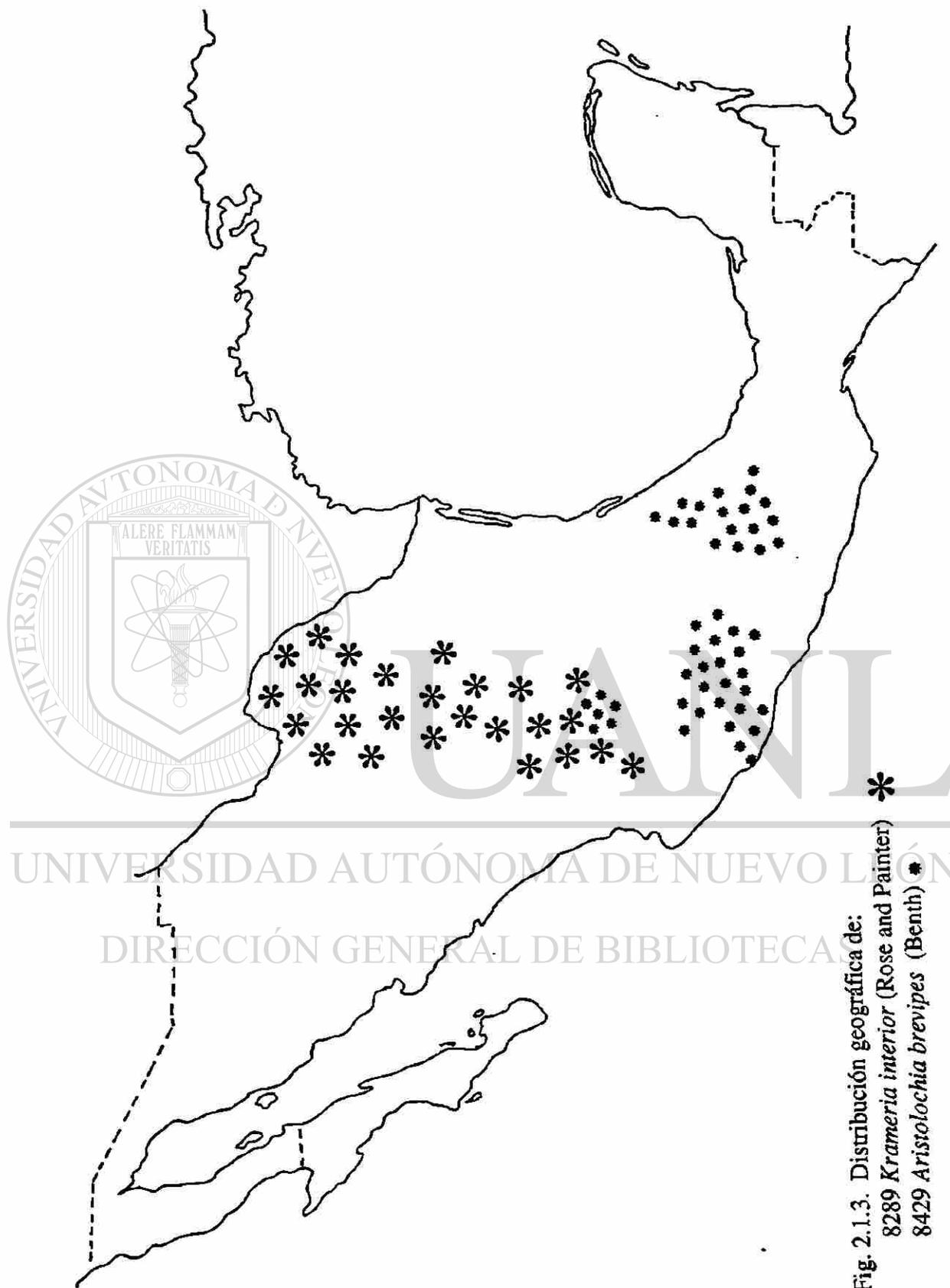


Fig. 2.1.3. Distribución geográfica de:  
 8289 *Krameria interior* (Rose and Painter) \*  
 8429 *Aristolochia brevipes* (Benth) •

## **2.2. Extracción del Material Vegetal.**

Una vez recolectado y clasificado el material se secó y se trituroó en un molino tipo "Wiley" extrayéndose posteriormente por 3 técnicas, arrastre con vapor (2.2.1.), la lixiviación a temperatura ambiente (2.2.2.) y la extracción continua en Soxhlet (2.2.3.).

### **2.2.1. Extracción por arrastre de vapor .**

Es el método más antiguo y sencillo para obtener aceites esenciales, es una destilación por arrastre con vapor, a partir del material vegetal lo más fresco posible. el vapor arrastra todos los componentes volátiles, los que al condensarse se separan del agua, formando capa aceitosa, conocida como aceite esencial. (18).

### **2.2.2. Extracción por lixiviación.**

En ésta técnica, el material vegetal seco y molido se introduce a un recipiente sellado con aproximadamente 5 L. de solvente por cada kilogramo de planta seca. Los solventes usados fueron primero benceno y posteriormente MeOH. El recipiente se deja a temperatura ambiente (25-30°C) durante 48 horas y luego se drena el solvente, añadiendo después más solvente nuevo y repitiendo la extracción 2 veces más. El extracto se concentra en el rotaevaporador a presión reducida y en "baño maría". (60 y 70°C).

### **2.2.3. Extracción continua en "Soxhlet".**

En ésta técnica el material seco y molido se extrajo durante una semana con disolvente polaridad creciente: hexano y metanol, utilizando extractores de tipo "Soxhlet". La solución obtenida se evapora a sequedad en un evaporador rotatorio tipo "flash" (Burchler Instruments) a baja temperatura y presión reducida.

## **2.3. Cromatografía Planar.**

### **2.3.1. Preparación de placas.**

Las placas cromatográficas utilizadas en la presente investigación fueron preparadas por el personal del Departamento de Química del ITESM, sobre placas de vidrio usando

"gel de sílice-60 g para cromatografía en placa fina" de E. Merck A. G. Para elaborar las placas se suspendió gel de sílice en agua en relación 1 a 2 (2 de agua) y se aplicó sobre el vidrio con un aplicador para preparar placas cromatográficas de grosor variable. Para cromatografía analítica en capa delgada se utilizó un grosor de 0.25 mm para placas preparadas sobre portaobjetos de 7.5 x 2.5 cm y de 1 mm para placas de 10 x 10 cm. Para cromatografía preparativa en capa delgada en placas de 20 x 20 cm el grosor fue de 2 mm. Se usan 20 g de gel de sílice para 40 placas de 7.5 x 2.5 cm y la cantidad proporcional para los restantes. Las placas preparadas se dejan curar 30 minutos, a temperatura ambiente y luego se activan 1 hora en una cámara parcialmente cerrada con lámpara incandescentes aproximadamente a 70°C.

Para calcular el R.f. se midió la distancia del punto de aplicación al centro de la mancha estudiada y se dividió este valor entre la distancia entre el punto de aplicación y el frente del solvente (16). La medición se hizo con una regla de acrílico graduada en mm.

### 2.3.2. Agentes cromogénicos.

Las manchas separadas en las placas se detectaron utilizando una variedad de agentes cromogénicos.

- Luz ultravioleta.- Tras examinación de las placas con luz de día, se les examinó bajo luz ultravioleta de onda larga y corta ("luz negra"), proveniente de lámparas ultravioleta.

- Vapor de yodo.- La placa, libre de solventes y activada, calentándola a unos 80°C, se coloca en un vaso de precipitado de 250 mL conteniendo unos cristales de yodo y tapado con un vidrio de reloj. Después de unos 20 minutos se observan las manchas que aparecieron. El yodo se adsorbe reversiblemente en la mayoría de los casos (16).

- Cloruro de cobalto. El reactivo de cloruro de cobalto en ácido sulfúrico se preparó como se describe en (18).

Las placas se rocían con el revelador y se calientan a unos 150°C en una parrilla eléctrica para revelar las manchas.

- Reactivo de Dragendorff. Se preparó como se describe en (18). Las placas se rocían con el reactivo. Las aminas revelan manchas anaranjadas estables por varias horas (16,18).

- Reactivo de Ehrlich. Para sistemas de tipo furano pirrol y tiofeno, se prepara como se indica en (18).

Las placas se rocían con el reactivo y se dejan en una cámara saturada de HCl, por 24 hrs. Mancha de color rosa, azul o violeta, indican presencia de los tipos de anillos mencionados (16, 18).

- Reactivo de 2,4-dinitrofenilhidracina. Se prepara como se describe en (18, 20). El reactivo se rocía sobre las placas y la aparición de manchas anaranjadas o rojas, indica la presencia de aldehidos o cetonas insaturadas.

- Reactivo de Sales de Diazonio. Se preparó como se describe en (18). Las placas se rocían con el reactivo. La aparición de manchas amarillas, naranjas o rojas indican la presencia de compuestos con grupos fenólicos.

## **2.4.- Cromatografía Preparativa en Columna.**

### **2.4.1. Preparación de la columna.**

Se utilizaron columnas cilíndricas de vidrio (Pyrex) equipadas con llave de paso de teflón en la parte inferior. Las columnas se tapan con algodón previamente a la adición del soporte cromatográfico. Siguiendo una metodología similar a la descrita en (26). Se utiliza un "aplicador" consistente en una varilla de aluminio de 5 mm de diámetro y 1.5 m de largo para colocar el tapón de algodón en la parte inferior de la columna que quede compactado en el inicio de la constricción. Se retira el aplicador y la columna queda lista para ser montada con gel de sílice o con Polyclar AT.

#### **2.4.1.1. Gel de sílice.**

En esta tesis la gel de sílice utilizada fué "Silicagel-60" 230-400 mallas ASTM (Merck) y se aplica un Montaje en seco.- Esta técnica consiste en agregar a la columna, en una sólo porción, la gel de sílice seca, esperar que se asiente, ayudado con golpes dados

estrategicamente a la columna y proceder a agregar la muestra a la parte superior de la columna. Después se añade el solvente de elución a la columna seca y se procede a correr la columna,

#### **2.4.1.2.- Polyclar AT.**

El polyclar AT, es una polivinilpolipirrolidona, se recomienda usar en una proporción 40 a 1 respecto al peso de la muestra (27). El polvo blanco se deja hinchar en el solvente de elución inicial durante una noche.

Después de esto se agita con el solvente y se le deja reposar unos 10 minutos, decantando el sobrenadante turbio por las partículas más finas. Se añade más solvente y se repite la agitación y decantación dos veces más para eliminar las partículas finas que disminuyen considerablemente el flujo de eluyente. La suspensión se agrega a la columna previamente tapada con algodón y arena del mar, la llave de paso abierta y el Polyclar se deja sedimentar. Se cierra la llave de paso cuando el solvente llega a unos 5 mm arriba del borde superior del adsorbente. La columna está lista para recibir la muestra.

#### **2.4.2. Aplicación de la muestra.**

Por adsorción previa. Esta técnica, utilizada para mezclas complejas cuyos componentes tienen un amplio rango de polaridades, consiste en añadir una solución concentrada de la mezcla a un pico igual al de la mezcla seca de adsorbente, dejar evaporar el solvente al aire y moler finamente el sólido resultante. Esto da como resultado un polvo que consiste en la mezcla adsorbida en el soporte. El polvo se aplica sobre la parte superior de la columna, preparada según 2.4.1.1., cuidando no dañar la parte superior del empaque de la columna, pues de la homogeneidad de esta parte depende la resolución que es posible.

#### **2.4.3. Elución en gradiente.**

En este tipo de elución la polaridad del sistema de solvente utilizada para correr la columna, se modifica conforme avanza la separación. Para gel de sílice (2.3.1.1.) y Polyclar AT (2.4.1.2.) la polaridad se va aumentando, la elución en gradiente implicará que la función.

$$\Delta F = \frac{dx}{dt}$$

(donde  $\Delta$  es el operador gradiente,  $F$  es una cantidad proporcional a la polaridad del solvente de elución,  $x$  es la fracción molar de uno de los componentes de la mezcla, y  $t$  es el tiempo) fuese continua y diferente de cero, pero en el caso de cromatografía preparativa (a diferencia de la analítica) se prefiere usar un cambio de polaridad escalonada, por su mayor simplicidad manipulativa. La elución en gradiente consiste en un aumento escalonado de polaridad, donde la altura ( $\Delta F$ ) de los "escalones" depende de la complejidad de la mezcla (a mayor complejidad, menor  $\Delta F$ ).

Los solventes de elución se escogen de manera que sucesivamente las manchas en TLC de los compuestos que se quiere eluir de la columna tengan un  $R_f$  de 0.2 a 0.3.

#### 2.4.4. Solventes.

El metanol, el benceno, el hexano, la acetona y el diclorometano son de Quimivan, S.A. de C.V. (AP M-25 Monterrey, N.L.). el benceno y la acetona se destilaron con equipo de vidrio antes de usarse. El hexano, diclorometano y el metanol se utilizaron como se recibieron. El acetato de etilo, el butanol, el ácido acético glacial y el etanol fueron de Productos Químicos Monterrey (AP 195, Monterrey, N. L.).

#### 2.5. Cristalización.

La cristalización y recolección de los compuestos aislados por cromatografía se hizo siguiendo la metodología convencional (17).

#### 2.6. Pruebas para Grupos Funcionales.

Liebermann-Burchard.- El reactivo para esta prueba para triterpenos y compuestos esteroidales se preparó como se indica en (18) y la prueba se considera positiva cuando una muestra en capilar tratada con el reactivo provoca la aparición de colores diversos, que cambiaron con el tiempo.

Shinoda.- La prueba se hizo como se indica en (18). Se considera positiva cuando al agregar magnesio y ácido clorhídrico a una disolución etanólica de la muestra aparecen colores anaranjados, rosados, rojos o violáceos por la presencia de flavonoides.

Tricloruro Férrico. Esta prueba se realiza como se indica en (20). El cambio de color del reactivo indica la presencia de oxhidrilos fenólicos en la muestra.

Formaldehído con A. Sulfúrico. La prueba se hizo como se indica en (18). La presencia de un anillo colorido en la interfase o en la parte superior, por la presencia de un grupo aromático.

Antrona. Se realiza esta prueba como se indica en (18). La formación de un anillo verde en la interfase de la solución da la prueba positiva, por la presencia de azúcares.

Acetilación. Se efectuó como se indica en (18).

Hidrólisis de glicósidos. Se efectuó como se indica en (18).

## **2.7.- Constantes Físicas; Espectroscopía.**

**2.7.1. Constantes Físicas.** Los puntos de fusión se determinaron en capilares cerrados en un extremo utilizando un aparato modelo "Meltemp II" (Laboratory Devices, Box 68, Cambridge, MA 02139) usando el termómetro de 400°C. Todos los puntos de fusión se reportan en grados centígrados.

Las rotaciones ópticas se determinaron en un polarímetro Perkin-Elmer 141 (Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT 06858, U.S.A.), con celdas de 10 cm.

## **2.7.2. Determinaciones Espectroscópicas.**

Los espectros ultravioleta, visible se determinaron en celdas de cuarzo de 1 cm de sección en un instrumento de doble haz Pekin-Elmer modelo Lambda-3B (Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT 06859, U.S.A.), usando como referencia el solvente puro (como metanol, etanol y cloroformo). Las longitudes de onda están dados en nanómetros.

Los espectros infrarrojo.- Se determinaron, ya sea en el instrumento dispersivo Perkin-Elmer 137 (Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT 06859, U.S.A.), o en el instrumento de Transformada de Fourier Perkin-Elmer 1710 (Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT 06859, U.S.A.), en pastillas de KBr (E. Merck, Darmstadt, Alemania Occidental). Las posiciones de las señales se indican en números de onda expresados en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica, fueron determinados en un instrumento Varian EM-360 (Varian Associates, Palo Alto, CA, U.S.A.), a 60 MHz utilizando tetrametilsilano como referencia interna. Las muestras se disolvieron en solventes deuterados. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón en la escala  $\delta$ .

Las operadoras de los instrumentos fueron la Lic. Elda G. Gómez y la Quím. Ma. del Rosario González del Departamento de Química, ITESM.

Los espectros de masas fueron determinados en un instrumento DAI 80 AC con ionización electrónica a 70 eV en el Departamento de Farmacia de la Universidad de Erlangen, en Erlangen Alemania, por cortesía del Dr. Hans Achenbach.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Estudio químico de *Krameria interior* (8289 K.i.)

##### 3.1.1. Preparación de los extractos de *Krameria interior*.

Aproximadamente 2.5 Kg de raíz se secaron en un horno de gas, durante 7 horas. El material vegetal ya seco pesó 1.8 Kg, se llevo a extracción en un "Soxhlet" con 500 mL de hexano por 7 días, al término de los cuales se evaporó el hexano en un rotaevaporador a presión reducida y en "baño maría" obteniéndose un extracto de color café rojizo al que se le llamó 8289 K.i. R-Ex Hex que pesó 850 g (Fig. 3.1.1.a).

La parte no soluble en hexano (marco) se extrajo con 500 mL del metanol durante 7 días en un extractor Soxhlet, en seguida se evaporó el metanol en un rotaevaporador a presión reducida y en "baño maría", obteniéndose un extracto café rojizo al que se le llamó 8289 K.i. ExMeOH-D que pesó 800 g. Una parte de este extracto se sometió a una partición con cloruro de metileno:agua (1:1) separándose las capas, orgánica, acuosa e intermedia, de los cuales sólo la orgánica se trabajó y se le llamó 8289 K.i. ExMeOH fase de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-I (Fig. 3.1.1.b).

Posteriormente del extracto MeOH se tomaron 250 g que fueron diluídas con H<sub>2</sub>O y extraídas primero con eter de petróleo y después con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se obtuvieron 8 g de extracto, al que se le llamó 8289 K.i. ExMeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> II. (Fig. 3.1.1.b).

Del extracto I se tomaron 27 g que se mezclaron con 10 g de sílice 60 230-400 mallas ASTM (Merck), se procedió a la separación de un componente por CCL.

Del extracto II se obtuvieron 8 g , los cuales se mezclaron con 8 g de gel de sílice 60 (230-400 mallas ASTM (Merck)), que se montaron en una columna para separar sus compuestos por CCL.

Para todas las CCL se utilizaron columnas de vidrio Pyrex de 40 cm de altura y 2.5 cm de diámetro o de 60 cm de altura por 4.5 cm de diámetro y los eluentes que se utilizaron fueron hexano, cloruro de metileno, acetona, metanol o bien mezclas en diferentes proporciones.

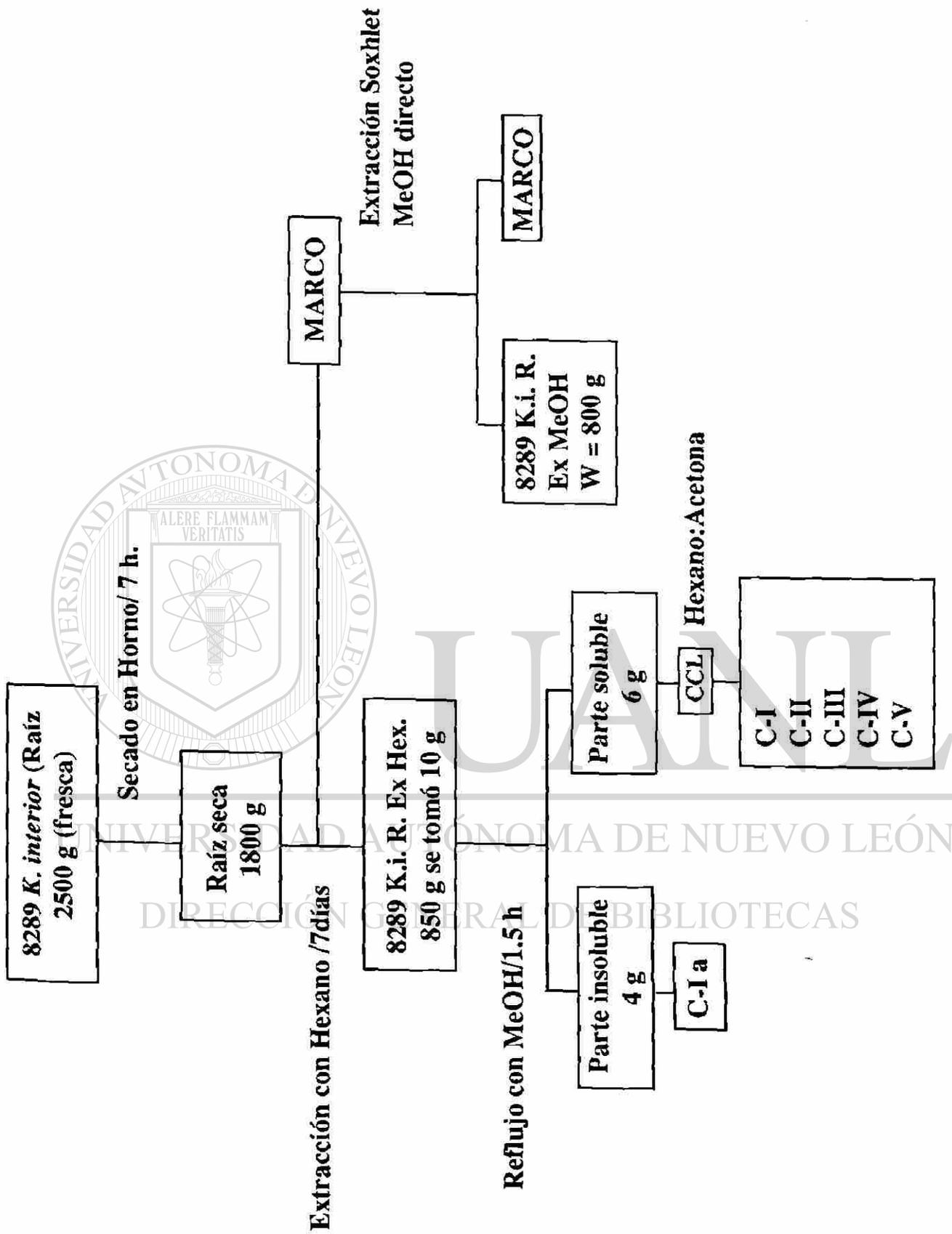


Fig. 3.1.1.a. Diagrama de separación seguido para el estudio químico de *Krameria interior*

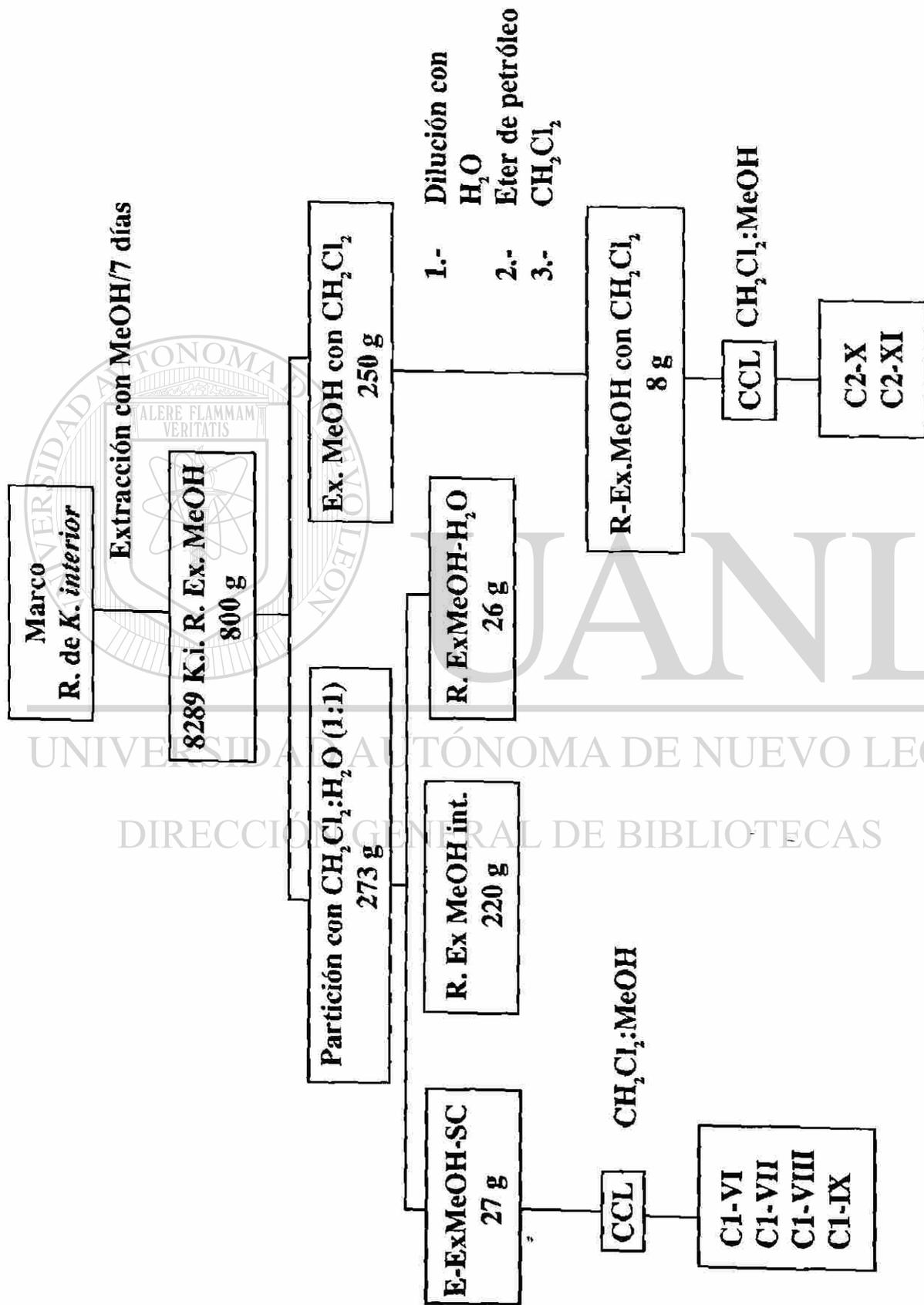


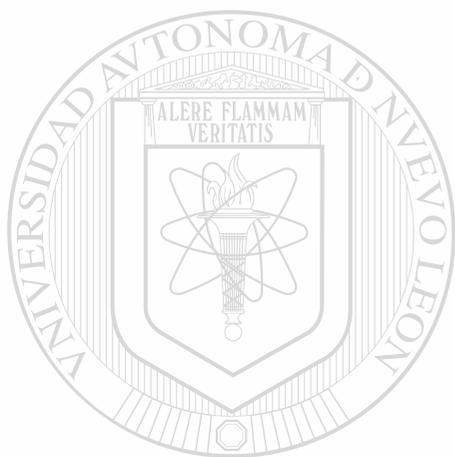
Fig. 3.1.1.b. Diagrama de separación seguida para el estudio químico del extracto metanólico de *Krameria interior*.

La CCL se siguió por CCD, recogiendo fracciones, de 125 mL o de 250 mL y procediendo a incrementar la polaridad del eluyente al no observarse cambios, en la CCD.

De las fracciones obtenidas se evaporó cada fracción en un rotaevaporador a presión reducida y en "baño maría".

El residuo de cada fracción se colocó en vasos de 10 mL prosiguiéndose a cristalizar cada fracción, con los diferentes tipos de solvente de acuerdo a su polaridad.

A continuación se describen los compuestos aislados en la Fig. 3.1.1.a y en la Fig. 3.1.1.b.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**3.1.2. Cromatografía de adsorción en columna de gel de sílice de la parte soluble en metanol del extracto hexánico de *Krameria interior* (8289 K.i. R-Ex Hexánico soluble en MeOH).**

El extracto hexánico de la raíz se reflujo por 1 h con MeOH donde se obtuvo una parte soluble en MeOH y una insoluble.

La parte soluble se llevó a rotaevaporador para evaporar el MeOH obteniendo 6 g del extracto, se añadieron 8 g de gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck) y se mezclaron bien, hasta eliminar por evaporación el solvente.

Se montó una columna con sílica gel-60 230-400 mallas (Merck) de 15 x 4.5 cm, utilizando una columna de vidrio previamente tapada con algodón. Se añadió el extracto adsorbido a la parte superior, y se comenzó la elución con hexano, calentando fracciones de 250 mL cada una. Los sistemas de solventes utilizados con sus respectivos volúmenes totales, en el orden en el que se utilizaron, aparecen en la Tabla 3.1.1. A las fracciones se les eliminó el solvente en un evaporador rotatorio a presión reducida (T. baño 60-65°C).

Tabla 3.1.1.1. Sistema de solventes y volúmenes utilizados para eluir la columna de gel de sílice de 8289 Ki R Ex Hexánico).

Sistema de solventes	Volumen total mL
Hexano	
Hexano-Acetona 9.5:0.5	2 250
Hexano-Acetona 9:1	1 500
Hexano-Acetona 8.5:1.5	2 750
Hexano-Acetona 8:2	2 500
Hexano-Acetona 7.5:2.5	1 500
Hexano-Acetona 7:3	2 000
Hexano-Acetona 6:4	2 000
Hexano-Acetona 1:1	2 000
Acetona	2 000
Acetona-MeOH 1:1	1 000
MeOH	2 000

### 8289 K.i. R Ex Hex 1.

De las fracciones eluidas con hexano:acetona (8:2) se obtuvieron 70 mg de cristales incoloros cuyo punto de fusión fué de 148-150°C, en CCD corrida con cloruro de metileno dió un R.f. = 0.33 una mancha gris-azulosa al revelarla con anisaldehído, dió positiva la prueba de Ehrlich.

#### Espectros:

IR : en  $\text{cm}^{-1}$ : 3320 (OH), 1595 (C=C), 1500 (Ar), 1480 (C=C), 1120, 1070, 1040 (C-O-C).

UV  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (Fig. 1), 226 (3.96), 256 (4.21), 294 (4.11), 320 (4.02); + NaOH: 238 (4.12), 261 (4.08), 332 (4.20).

$^{13}\text{C}$  RMN. Ver Tabla 3.1.1.2.

Espectro de Masas: m/e (rel. int.) (Fig. 2); 264 (100) [ $\text{M}^+$ ], 263 (17), 247 (2), 237 (5), 235 (2), 221 (4), 202 (2), 189 (2), 178 (2), 165 (3), 143 (1), 141 (2), 132 (6), 121 (5), 107 (2).

---

### 8289 K.i. R Ex Hex 2.

En forma de cristales incoloros se aisló este compuesto con un p.f. 208-211°C, se obtuvieron 10 mg. Se corrió una ccd en cloruro de metileno y al revelarlo con anisaldehído dá una mancha gris, con un R.f. = 0.20. Dió positiva la prueba de Ehrlich, (morado).

#### Espectros:

IR - En  $\text{cm}^{-1}$ ; 3420 (OH), 1610 (C=C), 1595 (C=C), 1510 (Ar), 900 (furano).

UV:  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ), 225 (4.23), 254 (4.31), 290 (4.30), 305 (4.31), 319 (4.27), 332 (4.19); + NaOH; 235 (4.31), 260 (4.17), 335 (4.39).

$^1\text{H}$  RMN:  $\delta$ : 1.85 (3H, J = 5.1 Hz), 6-6.37 (1H, m), 6.5 (1H, d, J = 16 Hz), 6.89-6.98 (3H, m), 7.2-7.4 (2H, m), 7.53 (1H, s), 7.77 (2H, d, m, J = 9Hz), 8.7 (1H, s), OH.

$^{13}\text{C}$  RMN. Ver Tabla 3.1.1.2.

### 8289 K.i. R ExHex-3.

De las fracciones obtenidas en la columna con hexano-acetona (7:3), se obtuvo un precipitado blanco; al agregar éter isopropílico, se recrystalizó varias veces y se obtuvieron 50 mg de cristales cristalinos con P.f. = 133-135°C.

En la CCD con cloruro de metileno, dió una mancha gris, con un R.f. = 0.10, presentó rotación óptica a 589 nm, a una temperatura de 21°C, + 122°.

Espectros:

IR: en  $\text{cm}^{-1}$ : (Fig. 3): 3389 (OH), 1610 (C=C), 1603 (Ar), 1170 (C-O-C).

UV  $\lambda$  max (log.  $\epsilon$ ), 227 (4.29), 264 (4.33), 303 (3.65); + NaOH: 262 (4.40), 305 (3.90).

$^1\text{H}$  RMN En  $\delta$ : 1.28 (3H, d, J = 6.8 Hz),  $\text{CH}_3$ , 1.78 (3H, d, J = 5 Hz),  $\text{CH}_3$ , 3.30 (1H, m), 5.00 (1H, d, J = 8.8 Hz), 5.8-6.20 (1H, m), 6.30 (1H, d, J = 16 Hz), 6.67 (1H, d, J = 7.8 Hz), 6.78 (2H, d, m, J = 9Hz), 6.90-7.14 (2H, m), 7.27 (2H, d m, J = 8.5 Hz), 8.45 (1H, s), OH.

$^{13}\text{C}$  RMN: Ver Tabla 3.1.1.2.

Espectro de Masas: m/e (rel. int.) (Fig. 4)

#### 8289 -K.i. R Ex Hex 4.

Mezclado con el compuesto anterior, se logró separar un aceite (90 mg) que en la CCD revelada con anisaldehído dá una mancha violeta con un R.f. = 0.28

Pruebas químicas. Dieron positivas las pruebas de tetranitrometano y la de bromo en tetracloruro de carbono, la prueba de Ehrlich dió negativa.

IR En  $\text{cm}^{-1}$ : 3590 (OH), 2930 (C-H), 2840.

UV  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ): 226 (4.51), 262 (4.49), 270 (4.47), 289 (4.09), 297 (3.94); + NaOH: 220-262 (4.52), 272 (4.47), 295 (4.3).

$^1\text{H}$  RMN  $\delta$ : 1.83 (3H, d,  $J = 5\text{Hz}$ )  $\text{CH}_3$ , 3.69 (2H, s), 3.82 (3H, s)  $\text{OCH}_3$ , 4.70 (1H, s) OH, 5.01 (1H, m), 5.09 (1H, m), 6.06 (1H, de,  $J_1=16, J_2 = 5\text{Hz}$ ), 6.31 (1H, d,  $J = 16\text{Hz}$ ), 6.71 (2H, AA', BB',  $J = 8.5\text{ Hz}$ ), 6.78 (1H, d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ ), 7.03 (2H, AA', BB',  $J = 8.5\text{ Hz}$ ), 7.05 (1H, s), 7.18 (1H, dd).

Espectro de masas: m/e (rel. int.) (Fig. 5).

#### Acetilación de 8289 K.i. R Ex Hex-4

Se acilaron 30 mg del compuesto, reflujiendo con anhídrido acético y piridina durante 1 Hr. se dejó reposar por 12 Hr. luego se filtró y se lavó con agua acidulada y por último con agua destilada y se obtuvo el acetato de apariencia aceitosa, y en la CCD corrida en cloruro de metileno y revelada con anisaldehído dá una mancha violeta con un Rf = 0.39.

#### Espectros

IR en  $\text{cm}^{-1}$ : 2960, 2940, 2920, 2860, 2840, 1750, 1630.

$^1\text{H}$  RMN : 2.29 (3H, s).

$^{13}\text{C}$  RMN: Ver Tabla 3.1.1.3.

## 8289 K.i. R Ex Hex-5

De las últimas fracciones con hexano:acetona (7:3) se obtuvieron unos cristales incoloros 50 mg cuyo P.f. = 193-196°C y la CCD corrida en cloruro de metileno y revelada con anisaldehído da una mancha gris, con un Rf. = 0.18.

### Espectros

IR en  $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1610 (C=C), 1590 (C=C, Ar), 1170, 1060 (C-O).

UV  $\lambda$  max (log.  $\epsilon$ ), 228 (4.16), 266 (4.73), 295 (4.32); + NaOH: 237 (4.25), 272 (4.28), 320 (4.37).

$^1\text{H}$  RMN: en  $\delta$ , (Fig. 6): 185 (3H, d,  $J = 5.1$  Hz)CH<sub>3</sub>, 2.38 (3H, s)CH<sub>3</sub>, 3.99 (3H), OCH<sub>3</sub>, 6.09-6.40 (1H, m), 6.45 (1H, d,  $J = 16$ Hz), 6.92-7.09 (4H, m), 7.68 (2H, d m  $J = 88$  Hz), 8.65 (1H, s), OH.

$^{13}\text{C}$  RMN: Ver tabla 3.1.1.2.

Espectro de masas:  $m/z$  (rel. int.): (Fig. 7): 294 (100) [M<sup>+</sup>], 293 (10), 267 (4), 251 (3), 165 (2), 147 (6), 121 (4), 107 (2).

### Acetilación de 8289 K.i. R Ex Hex. 5.

Se disolvieron 20 mg del compuesto en 1 mL de Ac. O y 1 mL de piridina, se reflujo durante 1 h, se dejó reposar por 12 h. luego se filtró y se lavó con agua acidulada y por último con agua destilada, quedando 18 mg de derivado acetilado, p.f. = 131-134°C y la CCD se corrió con cloruro de metileno y se reveló con anisaldehído dando una mancha gris con un R.f. = 0.80.

### Espectros:

IR = 1745  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H}$  RMN : 2.2 (CH<sub>3</sub>Ac)

Espectro de Masas= 336 [M<sup>+</sup>]

$^{13}\text{C}$  CRMN : Ver tabla 3.1.1.2.

Tabla. 3.1.1.2. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN y asignación de carbonos de compuestos 8289 K.i. e Ex Hex 1, 2, 3, 5, y 5 Ac de *K. interior* en  $\text{CDCl}_3$ .

C	1	2	3	5	5-Ac
2	152.42	157.76	93.12	152.26	151.67
3	110.02	100.18	45.53	110.28	112.57
3a	132.31	130.90	133.13	134.66	134.99
4	117.00	118.58	121.45	109.89	110.15
5	133.72	134.28	131.63	133.95	133.72
6	122.95	122.85	126.73	105.84	106.37
7	111.16	111.43	109.40	145.89	146.09
7a	153.76	154.83	159.02	142.96	143.31
8	132.48	132.20	131.63	132.54	132.48
9	124.48	124.73	122.72	124.51	124.84
10	18.51	18.47	18.34	18.41	18.44
1'	123.80	123.03	132.35	123.77	129.60
2'	129.02	127.35	128.21	128.95	128.34
3'	116.55	116.69	115.93	116.49	122.98
4'	158.43	159.13	157.80	158.36	151.08
5'	116.55	116.69	115.93	116.49	122.98
6'	129.02	127.35	128.21	128.95	128.34
R-3	9.40		17.92	9.50	9.56
CH <sub>3</sub> O				56.46	56.50
COO					169.46
CH <sub>3</sub> -Ac					20.95

Tabla. 3.1.1.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN y asignación de carbonos del compuesto 8289 K.i. R Ex Hex 4 y 8289 K.i. R Ex Hex - 4 Ac. de *K. interior*.

C	4	Ac
1	132.05	137.51
2	130.26	130.04
3	115.01	121.04
4	153.60	149.02
5	115.01	121.04
6	130.26	130.04
7	41.82	42.11
8	148.56	148.05
9	115.46	115.98
1'	130.65	130.77
2'	130.32	130.36
3'	125.70	125.89
4'	155.59	155.72
5'	111.04	111.02
6'	127.66	127.68
7'	131.98	131.85
8'	123.56	123.64
9'	18.21	18.22
CH <sub>3</sub> O	55.61	55.60
C=O		169.23
CH <sub>3</sub>		21.01

**8289 K.i. R Ex. Hex.- Insoluble - 1a**

De la parte insoluble en metanol se obtuvo un precipitado verde que al ser lavada con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y metanol se decoloró. Su p.f.  $> 360^\circ\text{C}$ . Fué insoluble en los solventes orgánicos, en la prueba de ignición, dejó cenizas. A la flama, a través de un vidrio de cobalto, se observó flama violeta para K. La prueba de cloruros, con solución  $\text{AgNO}_3$ , dió positiva para Cl.

### 3.1.3. Cromatografía de adsorción en columna de gel de sílice con el extracto MeOH soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-I

El marco resultante se sometió a extracción metanólica en un extractor tipo Soxhlet durante una semana obteniéndose 800 g de extracto metanólico, el cuál se trató de dos formas.

Primero se tomaron 273 g de Ex MeOH al cuál se le agregó 400 mL de H<sub>2</sub>O + 400 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se agitó y se dejó en reposo por 4 h, se separó la fase intermedia por filtración al vacío y las otras dos capas (la acuosa y la orgánica) se separaron mediante un embudo de separación. La fase orgánica se llevó al rotaevaporador para evaporar el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniéndose 27 g del Ex soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-I el que se le agregaron 10 g de gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck); se mezclaron perfectamente y por agitación continua hasta eliminar el solvente.

Se montó una columna con gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck) de 15 x 4.5 cm, previamente tapada con algodón y una vez empacada se agregó el extracto se comenzó la elución con cloruro de metileno, mezcla de cloruro de metileno y MeOH y por último sólo con metanol, colectando fracciones de 250 mL cada una.

En la Fig. 3.1.1.b, se muestra la marcha de separación de los compuestos del extracto metanólico de la Raíz de 8289 soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-I.

#### 8289 K.i. R Ex MeOH Sol. en C-I-6.

De las fracciones de cloruro de metileno:MeOH (1:1), se aisló un aceite (30 mg), el cual dá en la CCD en cloruro de metileno, y revelada con anisaldehído da una mancha violeta con un R.f. = 0.13.

Pruebas Químicas: dieron resultados negativos tanto la prueba de FeCl<sub>3</sub>/piridina, así como la de Ehrlich.

Espectros:

Rotación óptica:  $[\alpha] - 6.4^{\circ}\text{C}$  (MeOH)

IR : en cm<sup>-1</sup>: 3590 (OH), 1615, 1595.

U.V.  $\lambda$  max (log.  $\epsilon$ ): 218 (4.25), 227 (4.06), 260 (4.38), 269 (4.30), 285 (3.67), 297 (3.47), 309 (3.27); + NaOH: 259 (4.41), 269 (4.30), 295 (3.67), 309 (3.27).

$^1\text{H}$  RMN:  $\delta$ : (Fig. 8): 1.22 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz), 1.81 (3H, d,  $J = 4.9$  Hz), 4.29 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz), 4.49 (1H, d, c,  $J_1 = 6.4$  Hz,  $J_2 = 4.0$  Hz), 4.78 (1H, dd,  $J_1 = J_2 = 4.0$  Hz), 5.85-6.20 (1H, m), 6.31 (1H, d,  $J = 16$  Hz), 6.69-6.93 (4H, m), 7.18-7.38 (4H, m), 8.16 (1H, s) OH.

$^{13}\text{C}$  RMN : Ver Tabla 3.1.1.4.

#### 8289 K.i. R Ex MeOH Sol. CI-7.

De este compuesto se obtuvieron 130 mg en forma de cristales incoloros con un P.f. = 181-184°C, la muestra fué corrida con cloruro de metileno y con anisaldehído, da una mancha café amarillenta.

Pruebas Químicas- Se observaron resultados positivos, en la prueba Ehrlich, tricloruro férrico en piridina, así como en la de bromo en tetracloruro de carbono.

Espectros.

IR: en  $\text{cm}^{-1}$ : (Fig. 9) 3350 (OH), 1630 (C=C), 1600 (Ar).

UV  $\lambda$  max (log.  $\epsilon$ ), 233 (4.47), 256 (4.46), 275 (4.39), 288 (4.37), 314 (4.44), 320 (4.48), 328 (3.98), 335 (4.48); + NaOH: 240 (4.52), 256 (4.44), 280 (4.29), 295 (4.27), 345 (4.53).

$^1\text{H}$  RMN: en  $\delta$  : 1.83 (3H, d,  $J = 5.1$  Hz)CH<sub>3</sub>, 5.99-6.50 (2H, m), 6.52-6.64 (2H, m), 7.11 -7.51 (4H, m), 7.81 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz), 8.63 (1H, s)OH, 9.17 (1H, s)OH.

$^{13}\text{C}$  RMN: Ver Tabla No. 3.1.1.5.

Espectro de Masas m/e (int. rel.), (Fig. 10): 266 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (5), 251 (1), 237 (10), 223 (2), 197 (2), 181 (1), 165 (6), 152 (3), 137 (7), 128 (3), 123 (1), 115 (4).

**8289 K.i. R Ex MeOH sol. CI-8**

Se obtuvieron 40 mg de cristales incoloros con un P.f. = 158-162°C, la CCD da una mancha violeta con anisaldehído y corriéndose con cloruro de metileno.

Pruebas Químicas.- La prueba de FeCl<sub>3</sub> en piridina, da positiva.

**Espectros**

Rotación óptica:  $[\alpha] + 78^\circ$  (MeOH).

IR:  $\text{cm}^{-1}$ : 3360 (OH), 1620, 1600.

U.V.  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ): 228 (4.29), 277 (3.56), 283 (3.47); + NaOH: 247 (4.37), 292 (3.64), 340 (3.20).

<sup>1</sup>H RMN: en  $\delta$ : 0.57 (3H, d, J = 7.0 Hz)CH<sub>3</sub>, 0.96 (3H, d, J = 6, 6Hz)CH<sub>3</sub>, 2.20-2.83 (2H, m), 4.60 (1H, d, J = 9.3 Hz), 5.40 (1H, d, J = 4.1 Hz), 6.75-6.68 (4H, m), 7.13-7.32 (4H, m), 8.12 (1H, s)OH, 8.19 (1H, s)OH.

<sup>13</sup>C RMN: Ver Tabla 3.1.1.6.

Espectro de Masas: m/e (int. rel.), 285 (5) [M<sup>+</sup>], 163 (11), 162 (100), 148 (7), 147 (71), 134 (7), 133 (9), 121 (9), 114 (3), 107 (10).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**8289 K.i. R Ex MeOH Sol. CI-9**

Se obtuvieron 26 mg de un aceite transparente incoloro, con un R.f. = 0.12, al revelar la CCD con anisaldehído da una mancha violeta.

Pruebas químicas: Da positiva la prueba de tricloruro férrico en piridina.

**Espectros:**

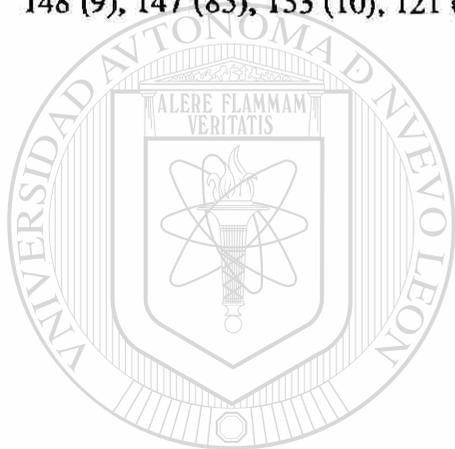
IR en  $\text{cm}^{-1}$ : 3598 (OH), 1615, 1600.

UV. =  $\lambda$  max nm (log.  $\epsilon$ ): 227 (4.31), 276 (3.55), 284 (sh, 3.46); + NaOH: 246 (4.43), 290 (3.70).

$^1\text{H}$  RMN:  $\delta$ : 0.99 (6H, m Me-6, Me-7), 2.20 (2H, m H-3, H-4, Me<sub>2</sub>CO), 4.38 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-2, H-5), 6.83 (4H, AA', BB'-sistema, H-3, H-5', H-3'', H-5''), 7.30 (4H, AA', BB'- sistema, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 8.17 (2H, br s, OH-4', OH-4'').

$^{13}\text{C}$  RMN: 13.09 (C-6, C-7), 4.570 (C-3, C-4), 88.25 (C-2, C-5), 116.07 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 128.80 (C-2', C-6', C-2'', C-6''), 134.74 (C-1', C-1'').

Espectro de Masas: m/z (rel. int.): 284 (5), [M<sup>+</sup>], 163 (11), 162 (100), 161 (6), 148 (9), 147 (85), 133 (10), 121 (11), 107 (12).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 3.1.1.5. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN y asignación de carbonos del compuesto 8289 K.i. R Ex-MeOH Sol. CI-7 de *K. interior*.

C	R Ex-MeOH Sol. CI-7
2	131.52
3	128.72
4	115.72
5	157.43
6	115.62
7	128.72
8	79.21
9	75.66
1'	14.76
2'	134.02
3'	127.72
4'	117.12
5'	158.18
6'	117.12
7'	158.18
8'	117.12
9'	127.72
OCH <sub>3</sub>	131.78

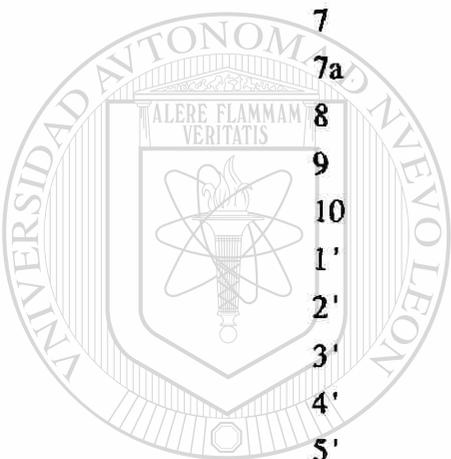
Tabla 3.1.1.6. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN y asignación de carbonos del compuesto 8289 K.i. R-Ex MeOH Sol. CI-8 de *K. interior*.

C	R - Ex MeOH Sol. CI-8
2	86.16
3	44.06
4	48.38
5	85.19
1'	135.42
2'	128.24
3'	115.88
4'	157.60
5'	115.88
6'	128.24
1''	132.85
2''	127.97
3''	115.55
4''	157.01
5''	115.55
6''	127.97
CH <sub>3</sub> -3	12.06
CH <sub>3</sub>	9.76

1020091450

Tabla 3.1.1.4. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN y asignación de carbonos del compuesto 8289 K.i. R Ex-MeOH Sol. C-I-6 de *K. interior*.

C	R Ex-MeOH Sol. CI-6
2	154.80
3	104.11
3a	131.23
4	118.48
5	133.89
6	122.45
7	111.04
7a	153.73
8	132.24
9	124.37
10	18.47
1'	110.68
2'	156.75
3'	104.01
4'	159.68
5'	108.53
6'	128.56
CH <sub>3</sub> O	
COO	
CH <sub>3</sub> Ac	



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.1.4. Cromatografía de Adsorción en columna de gel de sílice con el extracto MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-II.

Posteriormente se tomaron 250 g de extracto metanólico, este se suspendió en agua, y se extrajo primeramente con éter de petróleo (60-70) y después con cloruro de metilo, el extracto se concentró en el rotaevaporador, obteniéndose 8 g del Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-II al que se le agregaron 6 g de gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck), se mezcla por agitación continua para eliminar el solvente.

En una columna ya empacada con gel de sílice de 10 x 4.5 cm se agregó el extracto y se comenzó la elución con mezclas de MeOH-CHCl<sub>3</sub> en diferentes concentraciones, colectando fracciones de 250 mL cada uno.

En la Fig. 3.1.1.b se muestra la marcha de separación de los compuestos de EMeOH de la R de 8289 con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-II.

#### 8289 K.i. R Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>II-C10

Se obtuvieron 20 mg de una muestra amorfa con P.f. = 137-140°C, que en la CCD corrida con cloruro de metileno y con anisaldehído, da una sola mancha color naranja.

Espectros.

IR cm<sup>-1</sup>: 3367 (OH), 1640, 613

UV λ max nm (log ε): 236 (4.49), 247 (sh, 4.46), 261 (sh, 4.36), 275 (sh, 4.23), 297 (sh, 4.24), 304 (4.24), 317 (4.22), 332 (sh, 4.13); + NaOH: 236 (4.51), 256 (4.50), 330 (4.19).

<sup>1</sup>H RMN: δ: 1.87 (3H, dd, J<sub>1</sub> = 6.5, J<sub>2</sub> = 1.5 Hz, Me-10), 6.11 (2H, brs, H-3', H-5'), 6.25 (1H, dq, J<sub>1</sub> = 16, J<sub>2</sub> = 6.5 Hz), H-9), 6.52 (1H, dm, J<sub>1</sub> = 16 Hz, H-8), 7.06 (1H, brs, H-3), 7.31 (1H, dd, J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 1.5 Hz, H-6), 7.46 (1H, brd, J = 8 Hz, H-7), 7.56 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-4), 8.55 (1H, s, OH-4), 8.65 (2H, brs, OH-2', OH-6').

$^{13}\text{C}$  RMN : (100 MHz):  $\delta$  18.53 (C-10), 96.14 (C-1'), 96.30 (C-3', C-5'), 106.23 (C-3), 111.47 (C-7), 118.36 (C-4), 122.37 (C-6), 124.57 (C-9), 130.29 (C-3a), 132-19 (C-8), 134.03 (C-5), 153.26 (C-7a o C-2), 153.53 (C-2 o C-7a), 158.15 (C-2', C-6'), 160.45 (C-4').

Espectro de Masas. m/z (rel. int.): 282 (100,  $\text{M}^+$ ), 253 (5).

### 8289 K.i. R Ex MeOH con $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -II, C11

Se colectaron 20 mg de una muestra amorfa que en la CCD en cloruro de metileno presentó una sola mancha gris al revelarla con anisaldehído la cual tenía un R.f. = 0.18, por lo tanto se considera como un compuesto puro, en los espectros se observaron las siguientes señales:

IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3595 (OH), 1620, 1602.

UV  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ): 233 (4.38), 258 (4.37), 266 (sh, 4.34), 275 (sh, 4.30), 288.8 (4.26), 313 (sh, 4.36), 320 (4.40), 327 (sh, 4.36), 335 (4.37); + NaOH: 239 (4.45), 258 (sh, 4.29), 281 (sh, 4.22), 298 (sh, 4.23), 339 (4.55), 358 (sh, 4.53).

$^1\text{H}$  RMN en  $\delta$ : 3.83 (1H, brs,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.00 (3H, s, OMe), 4.25 (2H, brd,  $J = 5$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 6.38 (1H, dt,  $J_1 = 16$ ,  $J_2 = 5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 6.61 (1H, dd,  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 2$  Hz, H-5'), 6.65 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-3'), 6.70 (1H, dt,  $J_1 = 16$ ,  $J_2 = 1$  Hz, Ar-CH=CH-), 7.18 (1H, d,  $J = 1$  Hz, H-3), 7.36 (1H, dd,  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 1.5$  Hz, H-6), 7.44 (1H, br d,  $J = 8$  Hz, H-7), 7.62 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-4), 7.84 (1H, d,  $J = 8$  Hz, H-6'), 8.80 (1H, br s, aril-OH).

Espectro de Masas m/z (rel. int.): 296 (100,  $[\text{M}^+]$ ), 267 (5), 253 (10), 240 (6), 239 (5), 151 (9), 134 (5).

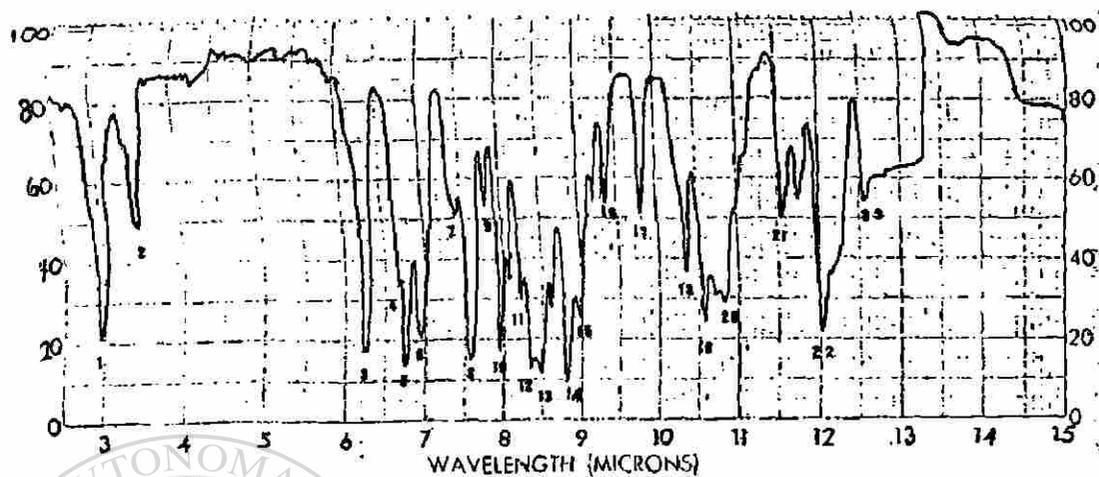


Fig. 1. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 1 (8289 K.i. R Ex Hex - 1) de *Krameria interior*

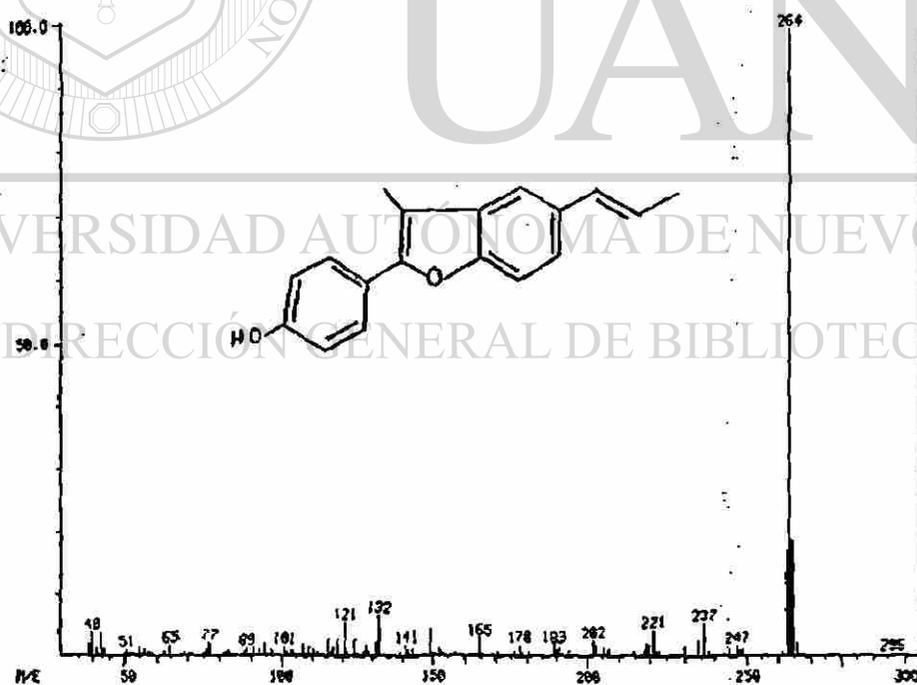


Fig. 2. Espectro de Masas del compuesto No. 1 (8289 K.i. R Ex Hex - 1) de *Krameria interior*

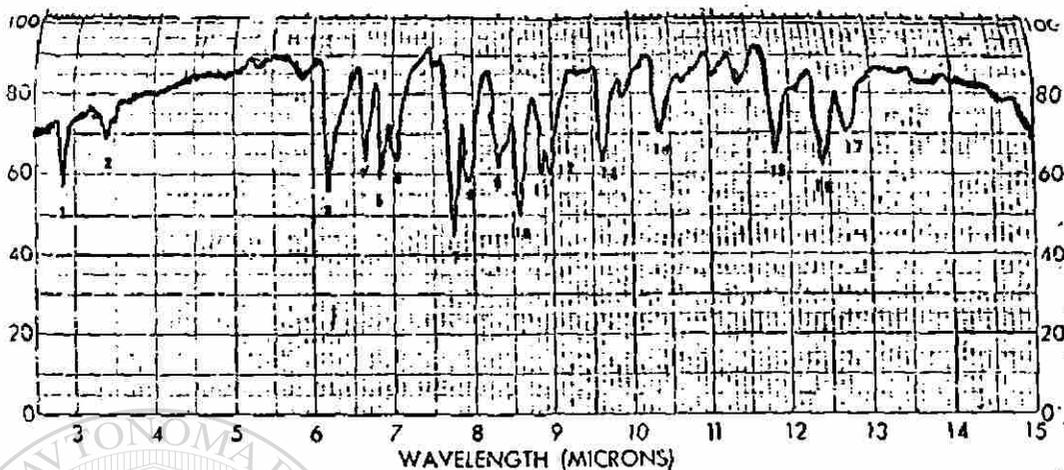


Fig. 3. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 3 (8289 K.i. R Ex Hex - 3) de *Krameria interior*

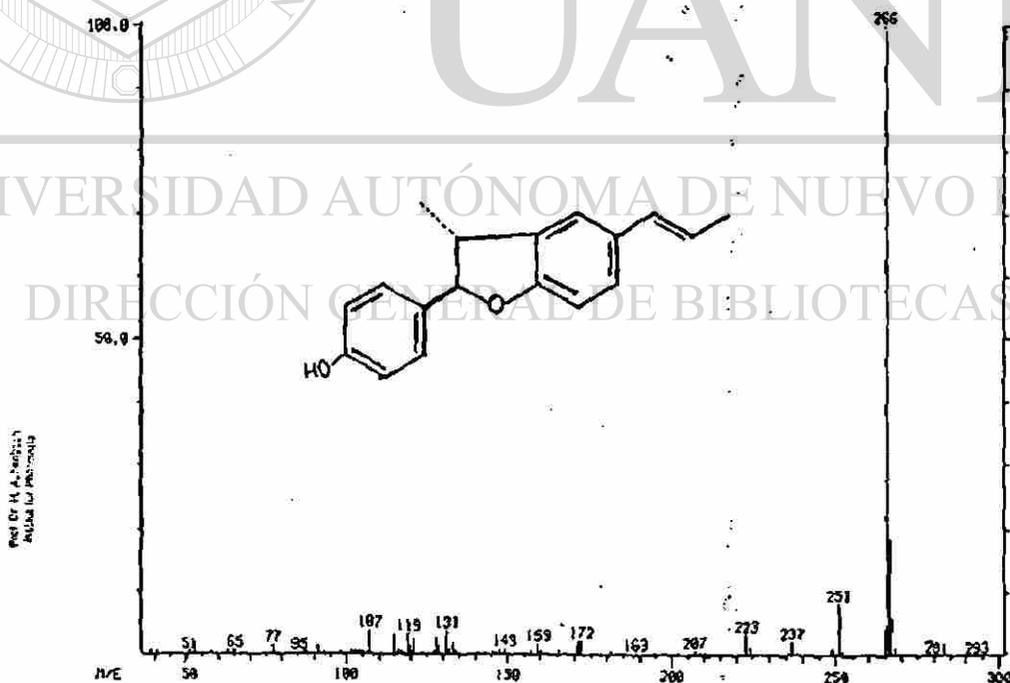


Fig. 4. Espectro de Masas del compuesto No. 3 (8289 K.i. R Ex Hex - 3) de *Krameria interior*

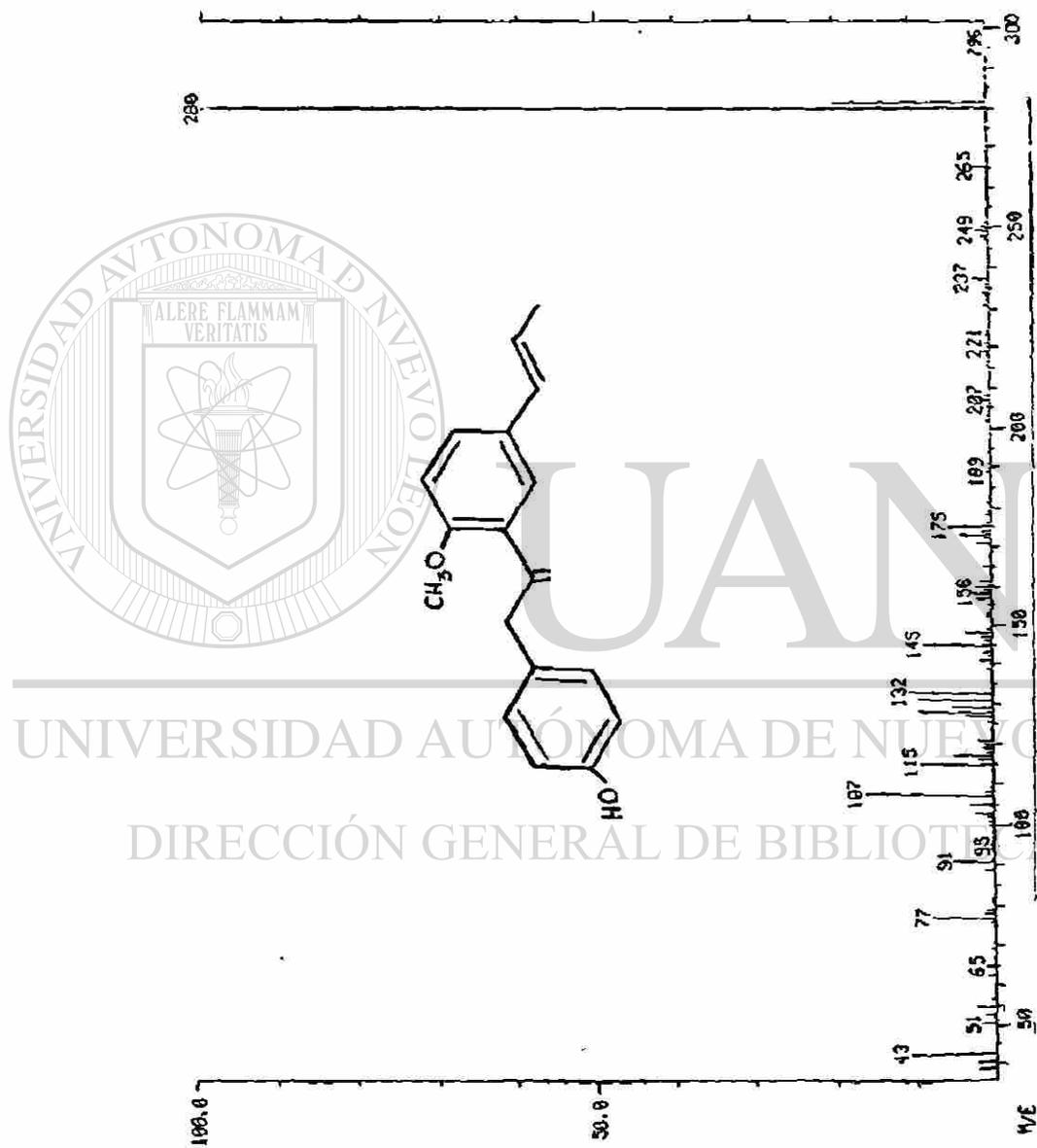


Fig. 5. Espectro de masas del compuesto No. 4 (8289 K.i. R Ex Hex - 4) de *Krameria interior*

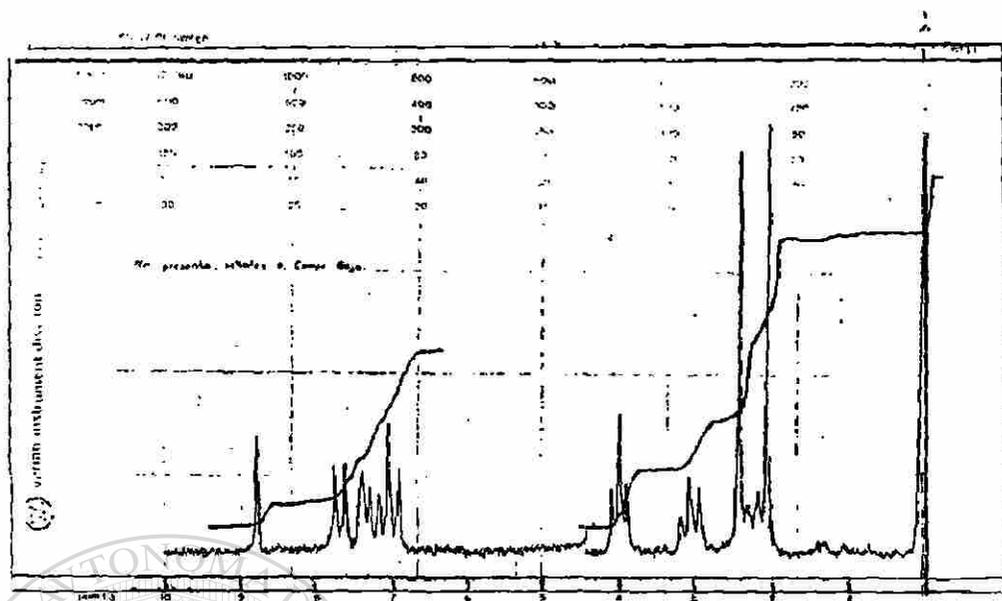


Fig. 6. Espectro  $^1\text{H}$  RMN del compuesto No. 5 (8289 K.i. R Ex Hex - 5) de *Krameria interior*

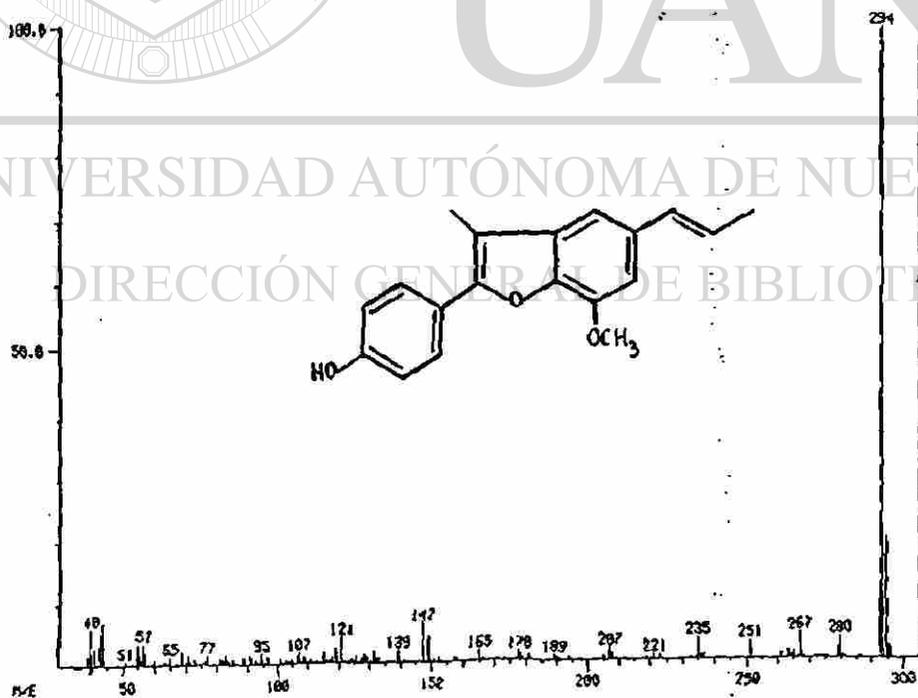
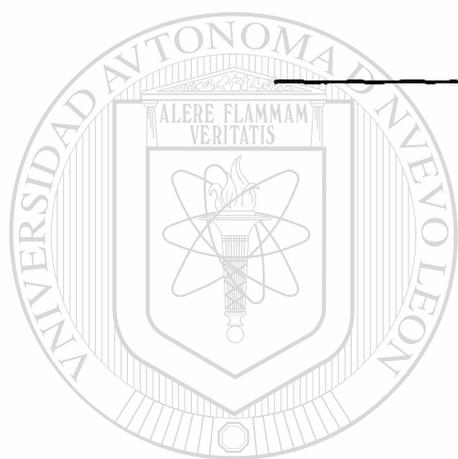


Fig. 7. Espectro de Masas del compuesto No. 5 (8289 K.i. R Ex Hex - 5) de *Krameria interior*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fig. 8. Espectro  $^1\text{H}$  RMN compuesto Sol. C-I-6 (8289 K.i. R Ex MeOH- SC-I-6 ) de *Krameria interior* <sup>®</sup>

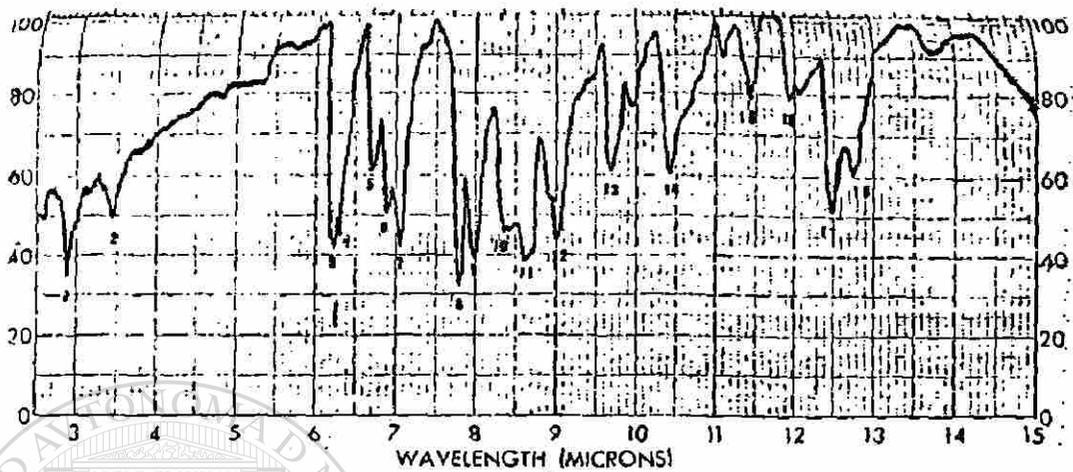


Fig. 9. Espectro IR (KBr) del compuesto Sol. CI-7 (8289 K.i. R Ex MeOH SCI-7) de *Krameria interior*

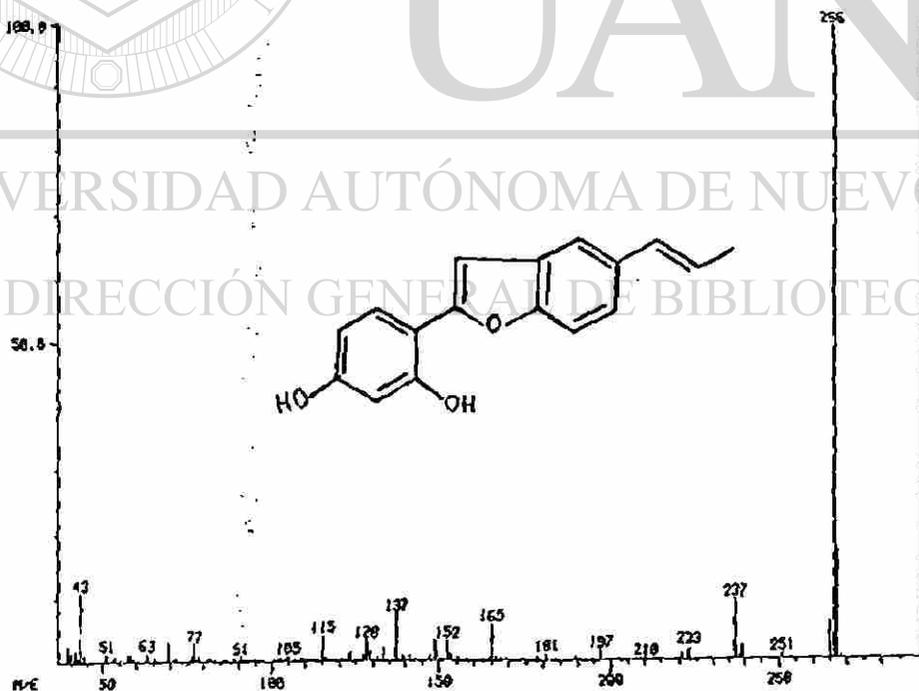


Fig. 10. Espectro de Masas del compuesto Sol. CI-7 (8289 K.i. R Ex MeOH SCI-7) de *Krameria interior*

### 3.2. Estudio químico de *Aristolochia brevipes* (8429 A.b.)

#### 3.2.1. Obtención de los extractos de *Aristolochia brevipes* (8482 A.b.)

La raíz picada (2360 g) de *A. brevipes* se arrastró con vapor de agua, obteniéndose 13.65 mL  $n_D = 1.4881$  d, rendimiento = 0.57%, de aceite esencial. Posteriormente la raíz se secó y pulverizó (1600 g), luego se maceró con benceno durante una semana, cambiándose 2 veces el solvente, las soluciones se llevaron a sequedad en el rotaevaporador a presión reducida, el residuo, de aspecto resinoso y color café amarillento (42.2 g) se le asignó la clave 8429 A.b.R Ex Bz. Este se percoló por una columna de gel de sílice. (Fig. 3.2.1.a.)

El marco resultante se extrajo con metanol, en un Soxhlet durante 1 semana. Al destilar en el rotaevaporador el disolvente, quedaron 40.64 g de un extracto de aspecto resinoso café rojizo, con la clave 8429A.b. R. Ex MeOH. A este extracto se le sometió a una partición con cloruro de metileno y agua (1:1) v/v.

La capa orgánica se separó, se destiló el disolvente quedando 13.7 g (33.7%) de resina café con la clave 8429 A.b. R Ex. MeOH fase  $CH_2Cl_2$ , de la capa acuosa se obtuvieron en forma similar 21.8 g (53.6%) de 8429 A.b. R Ex. MeOH-acuoso, de la porción insoluble se obtuvieron 5.14 g (12.6%) con la siguiente clave 8429 A.b. R. Ex MeOH-intermedia. (Fig. 3.2.1.b.)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

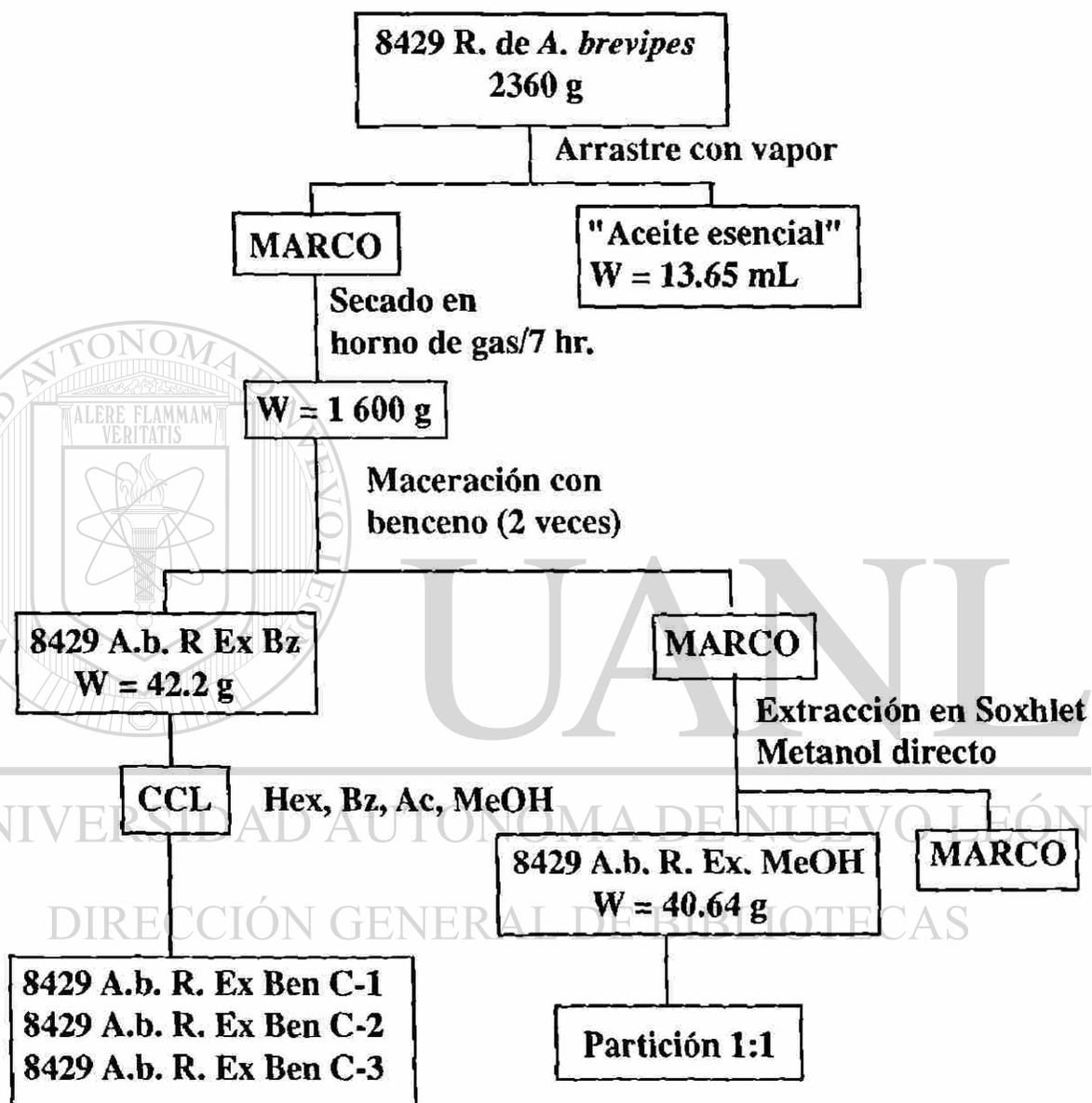


Fig. 3.2.1.a. Diagrama de flujo de la separación de los compuestos de *Aristolochia brevipes* (8429 A.b. R. Ex. Bz.)

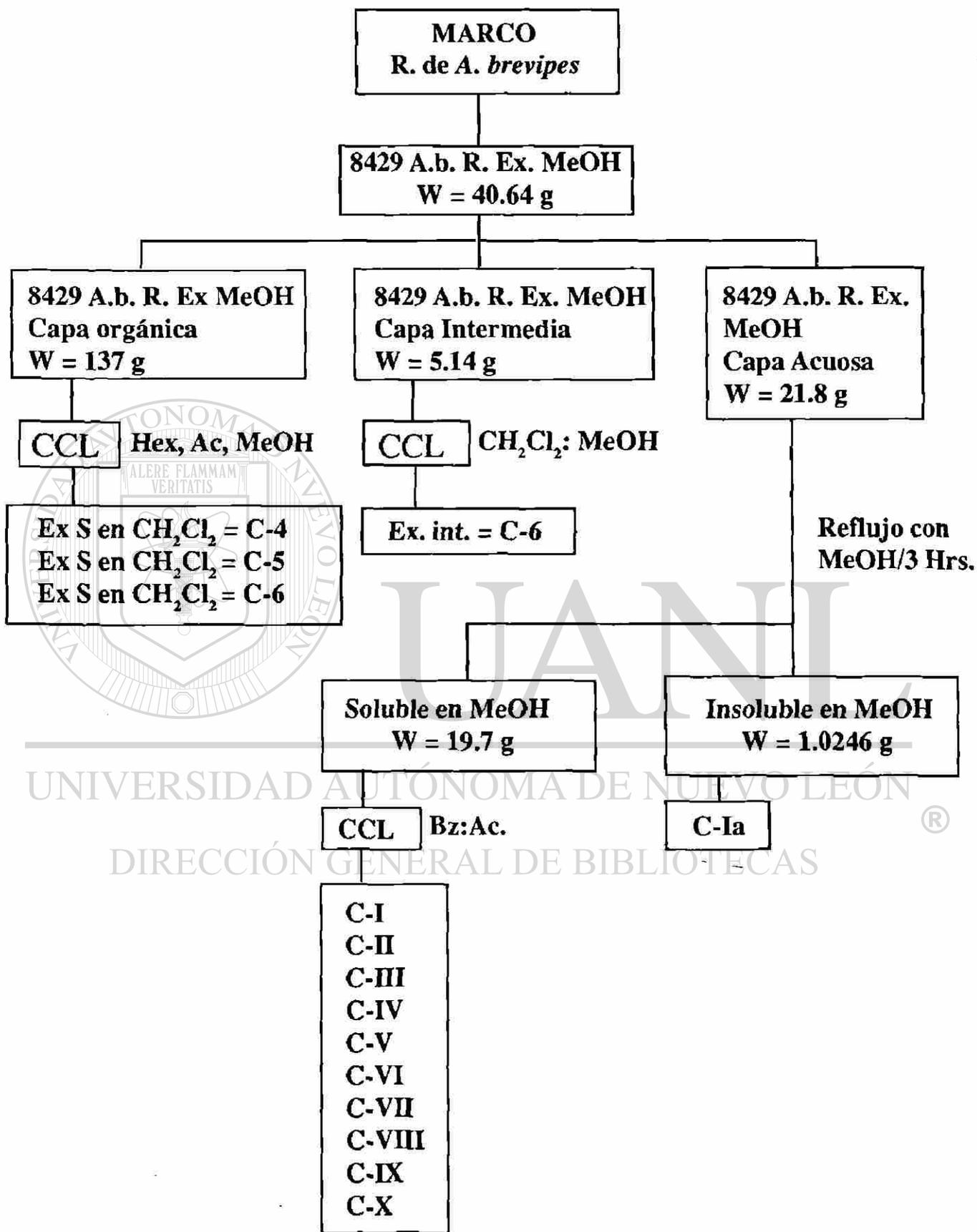


Fig. 3.2.1.b. Diagrama de flujo seguido para la separación de los compuestos de *A. brevipes* Ex. MeOH (8429 A.b. R Ex MeOH)

**3.2.2. Cromatografía sobre gel de sílice del extracto 8429 A.b. R Ex. Bz de *Aristolochia brevipes*.**

El extracto bencenico en la cromatografía de capa delgada mostró las siguientes manchas.

En Benceno: Acetona (9.5:0.5) con un R.f. 0.74 mancha amarilla al visible al U. V. y con  $\text{CoCl}_2$ , R.f. = 0.62 mancha morada al visible, celeste fluorescente al U.V. y gris con  $\text{CoCl}_2$ , Rf. = 0.55, sólo revela una mancha roja con  $\text{CoCl}_2$ , R.f. = 0.50 mancha fluorescente al U.V., R.f. 0.41 mancha amarilla al UV visible y con  $\text{CoCl}_2$ , R.f. = 0.35 mancha amarilla al visible y con  $\text{CoCl}_2$  y celeste fluorescente con luz U.V.

Este extracto se mezcló con 10 g de gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck) que se aplicaron sobre una columna de 65 cm de largo por 6 cm de ancho, empacada con 146 g de gel de sílice-60 230-400 mallas (Merck) en hexano, se inició la elución con hexano, colectando fracciones de 250 mL cada una, en la Tabla 3.2.2.I. aparecen los sistemas de elución utilizadas y sus respectivos volúmenes, según se usaron, a las fracciones se les eliminó el solvente en un evaporador rotatorio a presión reducida.

Tabla 3.2.2.-I. Sistema de solventes y volúmenes utilizados para eluir la columna primaria de gel de sílice de 8429A.b. R Ex. Bz.

Sistema de solventes	Volúmen total (mL)
Hexano	5 000
Hexano:Benceno (9.5:0.5)	1 000
Hexano:Benceno (9:1)	500
Hexano:Benceno (8:2)	7 750
Hexano:Benceno (7:3)	21 750
Hexano:Benceno (6:4)	1 000
Hexano:Benceno (1:1)	4 250
Benceno	3 000
Benceno:Acetona (9.5:0.5)	11 250
Benceno:Acetona (9:1)	3 000
Benceno:Acetona (8.5:1.5)	4 500
Benceno:Acetona (8:2)	2 500
Benceno:Acetona (7:3)	2 500
Benceno:Acetona (6:4)	1 250
Benceno:Acetona (1:1)	2 250
Acetona	1 500
Acetona:Metanol (1:1)	2 000
Metanol	2 000

**8429 A.b. R Ex Bz 1 (162°C)**

De las primeras fracciones eluidas con hexano:benceno (8:2) se formó un precipitado blanco al agregar MeOH del cual se obtuvieron 17 mg con un p.f. de 162°C, la ccd en Bz:Ac (9:1) mostró una mancha celeste fluorescente al observarlo con luz ultravioleta, con un R.F. de 0.50, con cloruro de cobalto y al visible no reveló.

Pruebas químicas: La prueba de FeCl<sub>3</sub>/piridina dió positiva así como la de Shinoda, la de Ehrlich dió negativa.

IR cm<sup>-1</sup> (Fig. 11) = 3332 (OH), 2898 (C-H tipo Ar), 1650 (C=O), 1600 (C=C), 1493 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1226, 1113 (OCH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H RMN δ (200 MHz). (Fig. 12) = 3.68 (3H, 1s) OCH<sub>3</sub>, 3.88 (3H, s) OCH<sub>3</sub>, 4.2-4.45 base ancha (CH<sub>2</sub>), 5.9 (2H, s) (OCH<sub>2</sub>-O), 6.5-6.8 (2H, s) C=C, 7.1-7.4 (1H, s) Ar, 7.9 (1H, s) Ar.

**8429 A.b. R Ex Bz - 2 (135°C).**

De la fracción eluida con hexano:benceno (7:3) se precipitó un polvo color crema-amarillento, al recrystalizarlo con metanol y hexano, se obtuvieron 90 mg de unas hojuelas transparentes con un P.f. = 135°C, la ccd en Bz:Ac (9:1) muestra una mancha rosa-morada, con R.f. = 0.45 con cloruro de cobalto, al visible y U.V. no revela.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
Dió positiva la prueba de Liebermann-Burchard y la de tetranitrometano.

Se efectuó una ccd comparativa y un punto mixto de fusión con β-sitosterol.

La ccd comparativa mostró manchas idénticas en color, forma y R.f.

En el punto mixto de fusión no hubo diferencia alguna.

### 8429 A.b. R Ex Bz (Mezcla)

De las fracciones eluidas en hexano:benceno (7:3), (6:4), (1:1) y sólo con benceno, (Tabla 3.2.2.-I), se obtuvieron 3.8 g que en ccd Bz:Ac (9.5:0.5), mostró además de impurezas menores, 2 manchas amarillas al visible con luz U.V. y con  $\text{CoCl}_2$ , una con mayor intensidad la cual tenía un R.f. de 0.80 y la otra de menor intensidad con un R.f. de 0.78.

La purificación de esta mezcla de compuestos fué por cromatografía en columna sobre Polyclar AT (polivinilpolipirrolidona), se preparó una columna de 6 x 60 cm con 40 g de Polyclar como se describe 2.4.1.2. con un solvente modificado de Egger (18, 27), compuesto de diclorometano-metanol-acetato de etilo-acetona (20:10:5:1) por volumen se aplicaron los 3.8 g de la mezcla, disueltos en el solvente de Egger en la parte superior de la columna, la elución continuó con el solvente utilizado para montar la columna, se utilizaron un total 10 000 mL del solvente modificado de Egger.

Con un volumen de elución entre 700 mL a 5 700 mL comenzó a separarse las 2 bandas amarillas, perfectamente bien definidas.

Primeramente se obtuvieron 425 mg de microcristales amarillos con un P.f.  $228.1^\circ\text{C}$  y en la ccd en Bz:Ac (9.5:0.5) se observó una mancha amarilla al visible con luz U.V. y con  $\text{CoCl}_2$  que presentaba un R.f. de 0.80.

Pruebas químicas.- La prueba de tricloruro férrico en piridina dió negativa, así como también la de Shinoda.

Espectro IR. en  $\text{cm}^{-1}$ : (Fig. 13 ). 3200 (N-H), 2993 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 17390 (C=O), 1605 (C=O), 1492 (Ar), 1432 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1282 (Ar- $\text{OCH}_3$ ), 1234 (C=O), 1119 ( $\text{OCH}_3$ ), 1014 (Ar $\text{OCH}_3$ ).

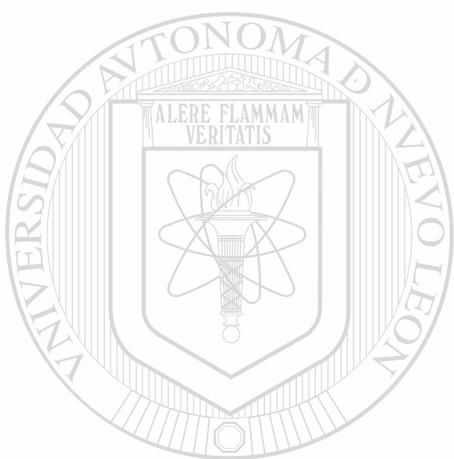
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (200 MHz) (Fig. 14)

4.1-4.2 (6H, s),  $\text{OCH}_3$ , 6.6-6.85 (8H, d)C=C, 7.8-7.98 (4H s)Ar, 8.5-8.62 (2H, s), 8.64-8.7 (1H, s), 8.8-8.9 (1H, s).

Espectro U.V.  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (Fig. 15)

220, 260, 306; + NaOH no hay efecto batocrómico.

Se continuó la elución hasta recuperar todo el extracto, pero no se logró una separación adecuada.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.2.3. Cromatografía sobre gel de sílice del extracto 8429 A.b. R Ex MeOH fase en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

De la fase orgánica se obtuvieron 13.7 g que se montaron en una columna mezclada con 20 g de gel de sílice 60 (merck) y se colocaron en una columna de 60 cm de altura por 4.5 cm de diámetro utilizando la técnica en suspensión.

El gel de sílice, fué suspendido en hexano y en esta forma se agregó a la columna de vidrio, el extracto se añadió de la misma forma. La columna se eluyó con hexano, hexano-acetona, acetona y metanol. Ver diagrama de flujo en la Fig. 3.2.1.b.

Se comenzó a correr con hexano, colectando fracciones de 250 mL cada una. En la Tabla 3.2.3.I, aparecen los sistemas de elución utilizados y sus respectivos volúmenes según se usaron, a las fracciones se les eliminó el solvente en un evaporador rotatorio, a presión reducida.

Tabla 3.2.3.I. Sistema de solventes y volúmenes utilizados para eluir la columna de gel de sílice de 8429 A.b. R Ex MeOH sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Sistema de solventes	Volumen total (mL)
Hexano	500
Hexano:Acetona (9.5:0.5)	3 000
Hexano:Acetona (9:1)	750
Hexano:Acetona (8.5:1.5)	4 500
Hexano:Acetona (8:2)	14 750
Hexano:Acetona (7:3)	11 250
Hexano:Acetona (6:4)	4 000
Hexano:Acetona (1:1)	3 000
Acetona	2 250
Acetona:Metanol (1:1)	1 500
Metanol	750

#### 8429 A.b. R Ex MeOH sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-4

De las fracciones eluidas en hexano:acetona (8.5:1.5) se obtuvieron 120 mg de cristales amarillos fluorescentes con un P.f. de 270°C, y 300°C de descomposición, en la ccd que se corrió en Bz:Ac (9.5:0.5) se observó una mancha fluorescente al observarlo con luz U.V. con un R.f. = 0.27, con cloruro de cobalto y el visible sólo se ve una mancha amarilla.

Pruebas químicas: La prueba de tricloruro férrico en piridina dió negativa, así como la de Shinoda.

Espectro IR: en cm<sup>-1</sup>: (Fig. 16): 3200 (N-H), 1700 (C=O), 1605 (C=O), 1492 (Ar), 1453 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1295 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 1250 (C=O), 1041 (OCH<sub>3</sub>), 1014 (Ar-OCH<sub>3</sub>).

Espectro de <sup>1</sup>H NMR δ (200 MHz) (Fig. 17). - 4.2 (9H s tres CH<sub>3</sub>O), 7.5 (2H m), 7.9 (1H s), 8.8 (1 Hd), 10.5 (1H s).

#### 8429 A.b. R Ex MeOH sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 5

De las fracciones eluidas con hexano:acetona (8.5:1.5) al agregar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se formó un precipitado amarillo fluorescente, obteniéndose 240 mg de microcristales con P.f. = 310°C y en la CCD en Bz:Ac (9:1) se observó una mancha fluorescente con luz U.V. y amarilla al visible y con cloruro de cobalto con un Rf. = 0.4.

Pruebas Químicas: Las pruebas de tricloruro férrico en piridina y la de Shinoda fueron negativas.

Espectro de IR,  $\text{cm}^{-1}$ : (Fig.18), 3125 (NH), 2923 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  
 1600 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1538 (Ar), 1470 (Ar), 1418 (Ar), 1355 C  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  1265 (C-O de  $\text{C}=\text{O}$ ),  
 1204 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 1005 (Ar-O $\text{CH}_3$ ), 975 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN d (200 MHz) (Fig. 19): 3.97-4.18 (5H, s) Metil dioxi, 2.4-6.52 (2H, s)  $\text{C}=\text{C}$ -, 7.3-7.7 (3H, m), Ar, 8.02-8.22 (H, d).

Espectro U.V.  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (Fig. 20 ): 246, 266, 280, 294, 316, 322, 358, 392;  
 + NaOH efecto hipercrómico.

Espectro de masas: (Fig. 21) ( $\text{M}^+$ ) m/z 393%: 278, 263, 258, 234, 194, 164,  
 147. Tabla 3.2.3.II.

#### 8429 A.b. R Ex MeOH sol. en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - 6

Este compuesto se obtuvo en las fracciones de hexano:acetona (7:3), donde con metanol a las 24 hrs. se formó un precipitado de agujas blancas, de las cuales se obtuvieron 120 mg con P.f. = 228-230°C y en la ccd se utilizó como eluyente Bz:Ac (9:1), se observó una mancha violeta fluorescente al observarla con luz U.V. con un R.f. = 0.34, al visible y con  $\text{CoCl}_2$  no se observó nada.

Pruebas Químicas: Las pruebas de Shinoda y Tricloruro férrico, fueron negativas, la prueba de sales de Diazonio fué positiva.

Espectro IR  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 22): 3125 (N-H), 2875 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1644 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1562 (C-C), 1470 (Ar), 1234 (C-O-C), 1449 (Ar), 1408 (Ar), 1104 (C-O), 1028 (Ar-O $\text{CH}_3$ ), 891 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 877 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Espectro  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (200 MHz) (Fig. 23): 2.6-2.7 (2 H m), 3.8 (6H, s dos  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.9 (6H, s dos  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 6.7 (1H, d), 7.3 (1H s), 7.9 (1H, s), 8.5 (1H, d).

Espectro UV  $\lambda$  max (log  $\epsilon$ ) (Fig. 25)

220, 264, 300, 308; +NaOH debil efecto batocrómico.

Espectro de masas (Fig. 24)

(M<sup>+</sup>) 295% : m/z = 281, 261, 251, 222, 194, 178, 165, 152. Tabla 3.2.3.III.

### 3.2.4. Cromatografía sobre gel de sílice del extracto 8429 A.b. R Ex MeOH fase intermedia.

De la fase intermedia se obtuvieron 5.1 g, que se mezclaron con 10 g de gel de sílice (60), se llevaron a sequedad por agitación continua se montó una columna con 50 g de gel de sílice (60) y posteriormente se agregó el extracto y se eluyó con cloruro de metileno y metanol colectando fracciones de 250 mL cada una, en la Tabla 3.2.4.I, aparecen los sistemas de elución utilizada y sus respectivos volúmenes, según se usaron, a las fracciones se les eliminó el solvente en un evaporador rotatorio, a presión reducida.

Tabla 3.2.4.I. Sistema de solventes y volúmenes utilizados para eluir la columna de gel de sílice de 8429 A.b. R Ex MeOH - fas-int.

Sistema de solventes	Volumen Total (mL)
Cloruro de metileno	3 500
Cloruro de metileno:metanol (9.5:0.5)	22 250
Cloruro de metileno:metanol (9:1)	5 750
Cloruro de metileno:metanol (8.5:1.5)	4 750
Cloruro de metileno:metanol (8:2)	2 000
Cloruro de metileno:metanol (7:3)	2 750
Cloruro de metileno:metanol (6:4)	2 750
Cloruro de metileno:metanol (1:1)	1 000
Metanol	500

## 8429 A.b. R Ex MeOH fase-intermedia-6

(Es el mismo compuesto ya descrito en la capa orgánica C-6, pág. 70)

### 3.2.5. - Cromatografía sobre gel de sílice del extracto 8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa.

Se mandó el extracto de la fase acuosa a liofilizar (360 mL) donde se recuperaron 21.8 g, se tomaron 20.8 g que se refluaron en MeOH por 3 h, donde se obtuvieron dos partes, una soluble en MeOH 19.7 g y una insoluble en MeOH = 1.0246 g (Ver diagrama de flujo en la Fig. 3.2.1.b.)

3.2.5.1. La parte insoluble se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtró varias veces hasta obtener cristales blancos 820 mg a los cuales se les hizo la prueba de antrona que dió negativa, se hizo la prueba de la flama con un vidrio de cobalto donde se observó la flama de color azul, la prueba de nitrato de potasio resultó positiva ya que se formó un precipitado blanco.

8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (insoluble en MeOH)

"sales de cloruro de potasio" (KCl)

3.2.5.2. La parte soluble en MeOH se llevó al rotaevaporador para evaporar el MeOH donde se obtuvieron 19.7 g a la que se le agregaron 20 g de gel de sílice 60 (Merck) mezclándolos por agitación continua, se montaron en una columna con 150 g de gel de sílice 60 (Merck), la cual se corrió con benceno, acetona y metanol, colectando fracciones de 250 mL cada una en la Tabla 3.2.5.2.-I aparecen los sistemas de elución utilizadas y sus respectivos volúmenes, según se usaron, a las fracciones se les elimina el solvente, en un evaporador rotatorio, a presión reducida.

Tabla 3.2.5.2.-I. Sistema de solventes y volúmenes utilizados para eluir la columna de 8429-A.b. R Ex. MeOH fase acuosa (soluble en metanol)

Sistema de solventes	Volumen total (mL)
Benceno	2 250
Benceno:acetona (9.5:0.5)	3 750
Benceno:acetona (9:1)	3 000
Benceno:acetona (8.5:1.5)	1 250
Benceno:acetona (8:2)	1 250
Benceno:acetona (7:3)	1 750
Benceno:acetona (6:4)	1 500
Benceno:acetona (1:1)	1 750
Acetona	4 750
Acetona:metanol (1:1)	5 750
Metanol	3 250

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (soluble en MeOH) C-1**

De las fracciones eluidas en benceno:acetona (8:2), se obtuvieron 224 mg de cristales blancos con un P.f.  $\approx$  110°C.

Pruebas químicas: En este caso la prueba de antrona fué positiva, ya que se formó un anillo azul-verdoso; la prueba de ninhidrina fué negativa.

**8429 A.b. r Ex MeOH fase acuosa (soluble en MeOH) C-2**

De las fracciones eluidas en benceno:acetona (7:3) se obtuvieron 200 mg de cristales blanco-amarillentos con un P.f. de 130°C.

Pruebas químicas: la prueba de antrona salió positiva y la prueba de ninhidrina fué negativa.

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (soluble en MeOH) C-3**

De las fracciones eluidas en acetona se obtuvieron 51 mg de microcristales blancos con un P.f. de 270°C.

Pruebas químicas: la prueba de la antrona dió negativa, en cambio la prueba de ninhidrina dió (+) se forma un color azul.

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (soluble en MeOH) C-4**

De estas mismas fracciones obtuvimos 45 mg de agujas blancas con un P.f. de 250°C.

Pruebas químicas: la prueba de antrona dió negativa y la de ninhidrina (+).

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (soluble en MeOH) (C-5)**

De las fracciones eluidas con acetona:metanol (1:1) obtuvimos 242 mg de cristales blanco-amarillentos con P.f. = 176°C.

Pruebas químicas: la prueba de antrona fué (+) y la prueba de ninhidrina (-).

Se juntaron todas las fracciones, después de haber cristalizado y separado los compuestos, todas las fracciones se mezclaron con 5 g de gel de sílice para montar otra columna que se corrió con cloruro de metileno y metanol colectando fracciones de 250 mL, en la Tabla 3.2.5.2-II encontramos los sistemas de elución utilizada y sus respectivos volúmenes.

Tabla 3.2.5.2-II. sistema de solventes y volumen utilizado para eluir la columna de gel de sílice de 8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa soluble en MeOH

Sistema de solventes	Volumen total (mL)
Cloruro de Metileno	1 000
Cloruro de metileno:metanol (9.5:0.5)	1 250
Cloruro de metileno:metanol (9:1)	4 000
Cloruro de metileno:metanol (8.5:1.5)	750
Cloruro de metileno:metanol (8:2)	5 500
Cloruro de metileno:metanol (7:3)	4 500
Cloruro de metileno:metanol (6:4)	1 000
Cloruro de metileno:metanol (1:1)	1 500
Metanol	500

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (sol. en MeOH) C-6.**

De las fracciones eluidas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH se obtuvieron 180 mg de cristales blancos con P.f. = 150°C.

Pruebas químicas: Dió (+) la prueba de antrona y (-) la prueba de ninhidrina.

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (Sol. en MeOH) C-7.**

De las fracciones eluidas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH se obtuvieron 143 mg de polvos blancos con P.f. = 290°C.

Pruebas químicas: La prueba de antrona salió negativa y la prueba de ninhidrina fué (+).

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (sol. en MeOH) - C-8..**

De las fracciones eluidas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  se obtuvieron 164 mg de microcristales blancos con P.f. = 168-170°C.

Pruebas químicas: Dió (+) la prueba de la antrona y (-) la prueba de ninhidrina.

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (sol. en MeOH) C-9**

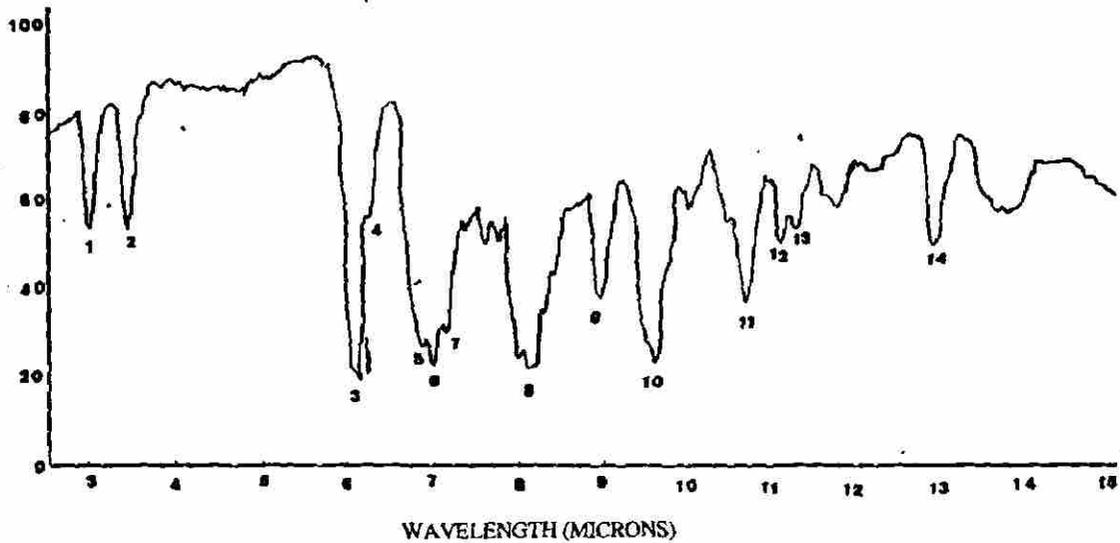
De las fracciones 7:3 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ ) se obtuvieron 91 mg de cristales blancos con un P.f. = 254°C.

Pruebas químicas: Dió (+) la prueba de ninhidrina y (-) la prueba de antrona.

**8429 A.b. R Ex MeOH fase acuosa (sol. en MeOH) C-10**

De las fracciones 1:1 se obtuvieron 86 mg de cristales blancos con P.f. = 350°C.

Pruebas químicas: Dió (+) la prueba de ninhidrina y (-) la prueba de antrona.



cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>			
1	3333	-OH (hidroxido)	8	1226	C-O metoxilo
2	2898	C-H (Ar.)	9	1113	C-O
3	1650	C=O, α.β insat.	10	1041	C-O (OH)
4	1600	C=C aromático	11	934	C=C
5	1453	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> metil metileno	12	899	C=C
6	1428	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	13	884	C=C
7	1392	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	14	775	C=C

Fig. 11. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 1 (8429 A.b. R Ex Bz-1) de *Aristolochia brevipes*

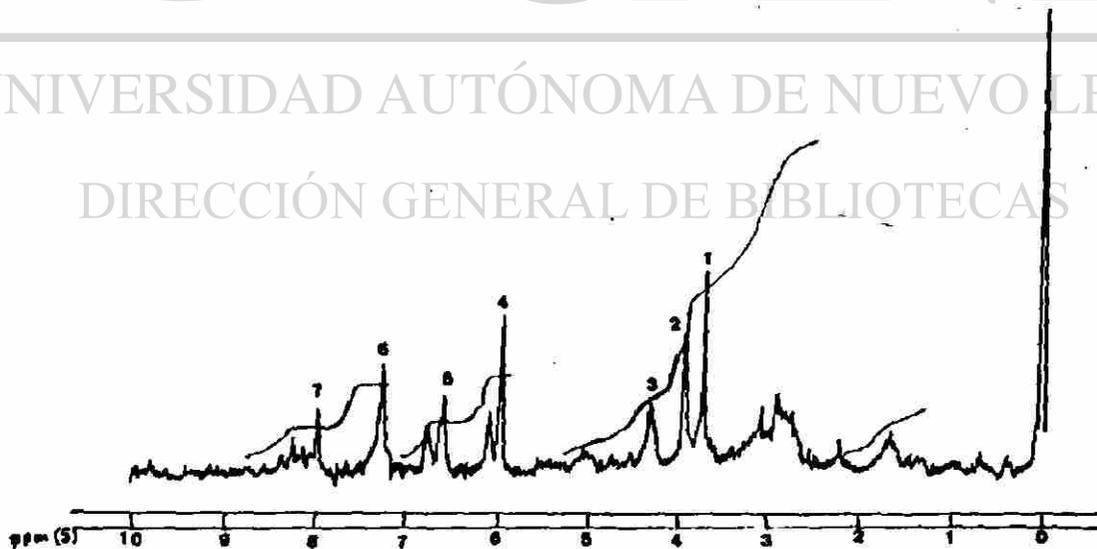


Fig. 12. Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto No. 1 (8429 A.b. R Ex Bz -1) *Aristolochia brevipes*

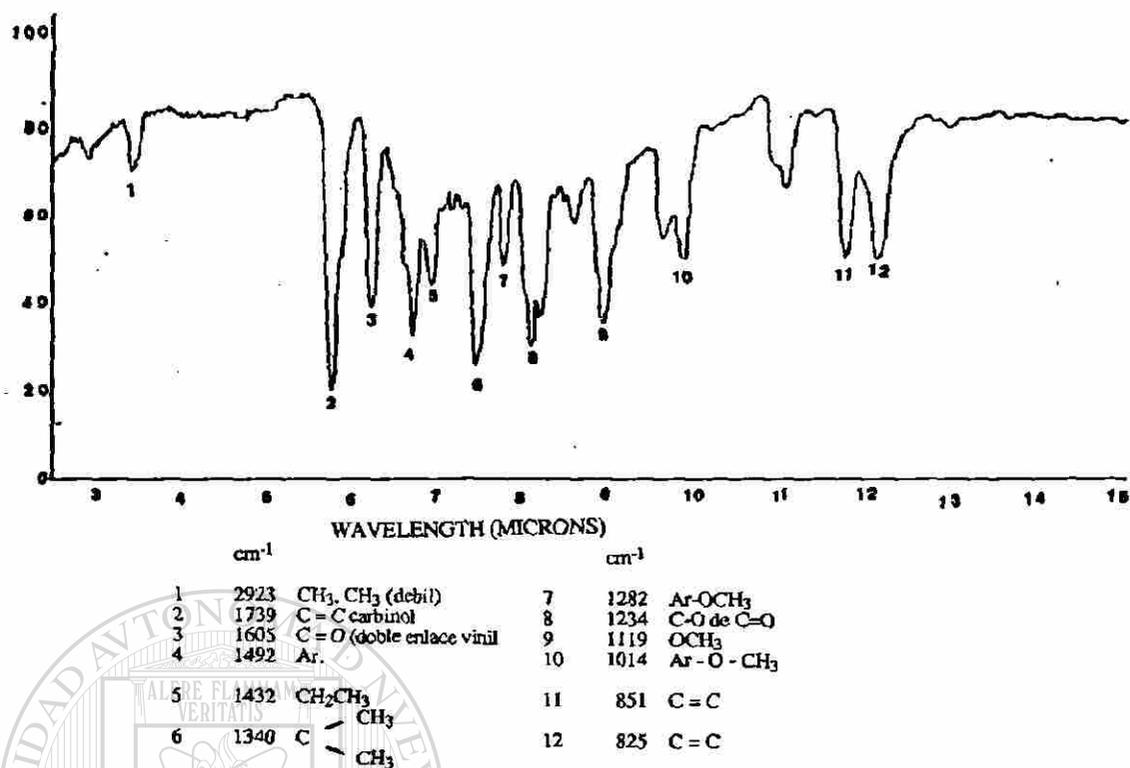


Fig. 13. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 3 (8429 A.b. R Ex Bz-3) de *Aristolochia brevipes*

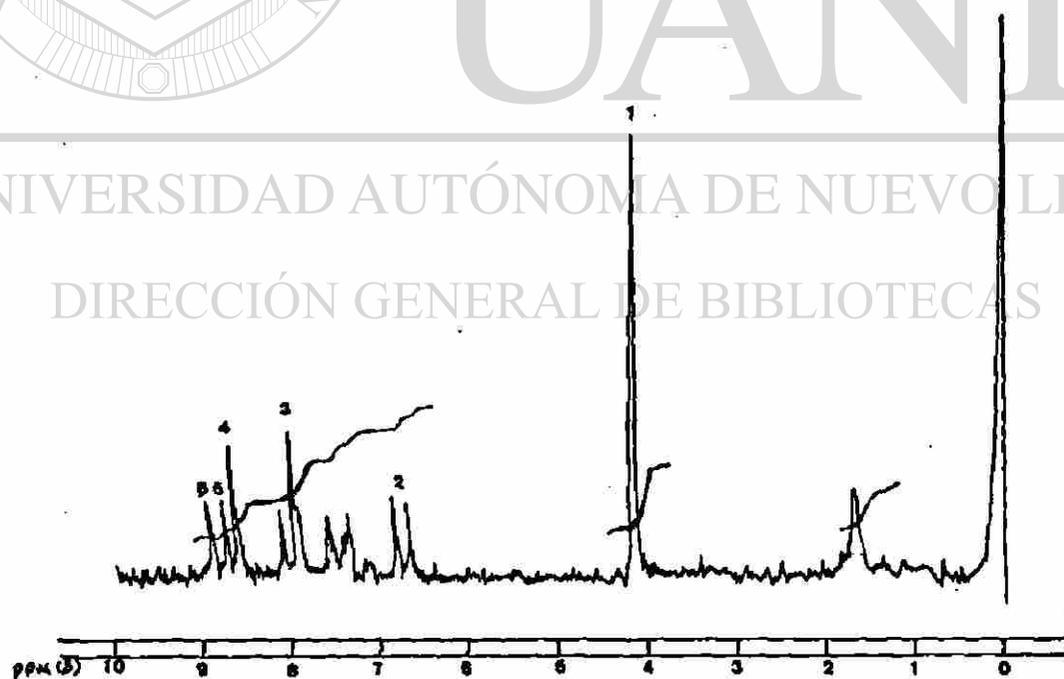


Fig. 14. Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto No. 3 (8429 A.b. R Ex Bz -3) *Aristolochia brevipes*

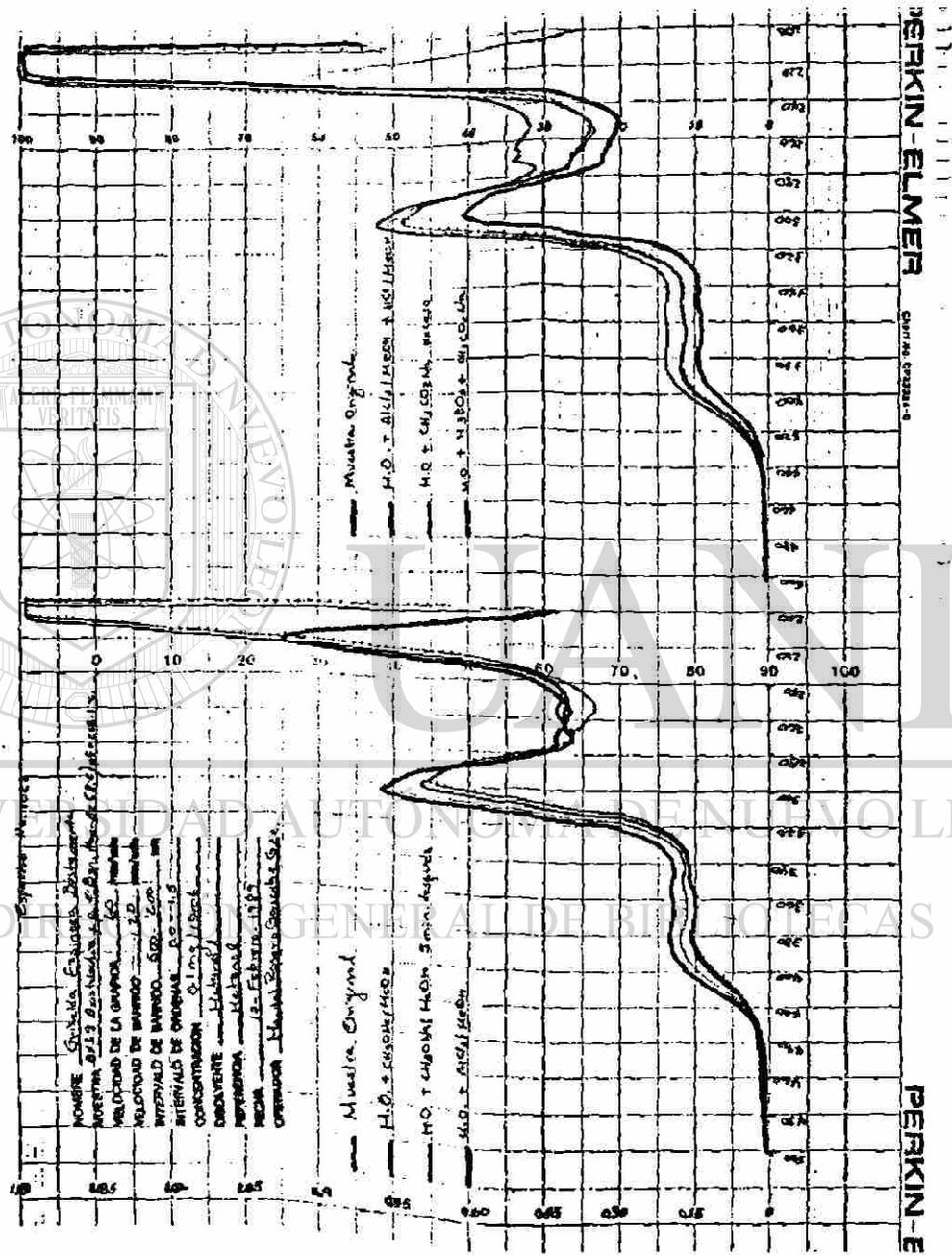


Fig. 15. Espectro ultravioleta del compuesto No. 3 (8429 A. b. R Ex Bz - 3) de *Aristolochia brevipes*

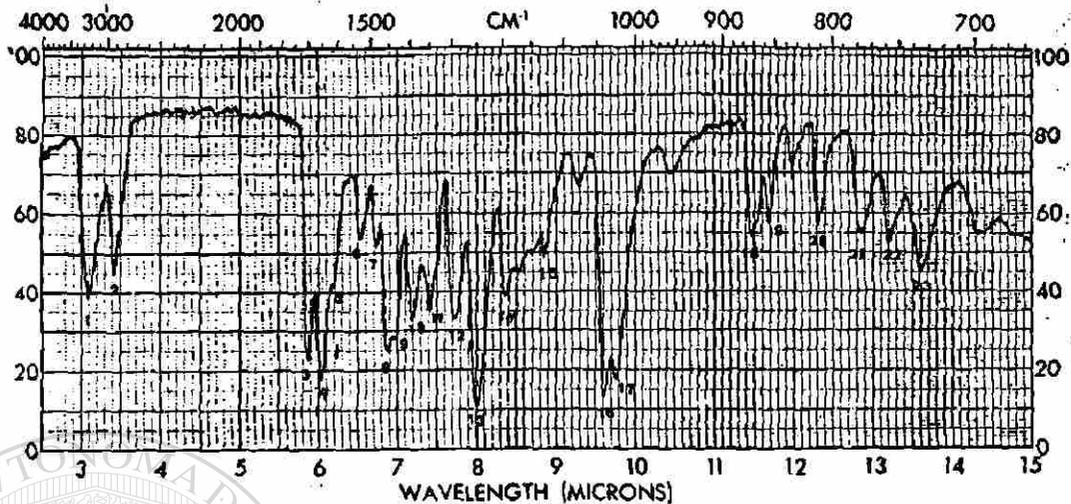


Fig. 16. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 4 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - 4) de *Aristolochia brevipes*

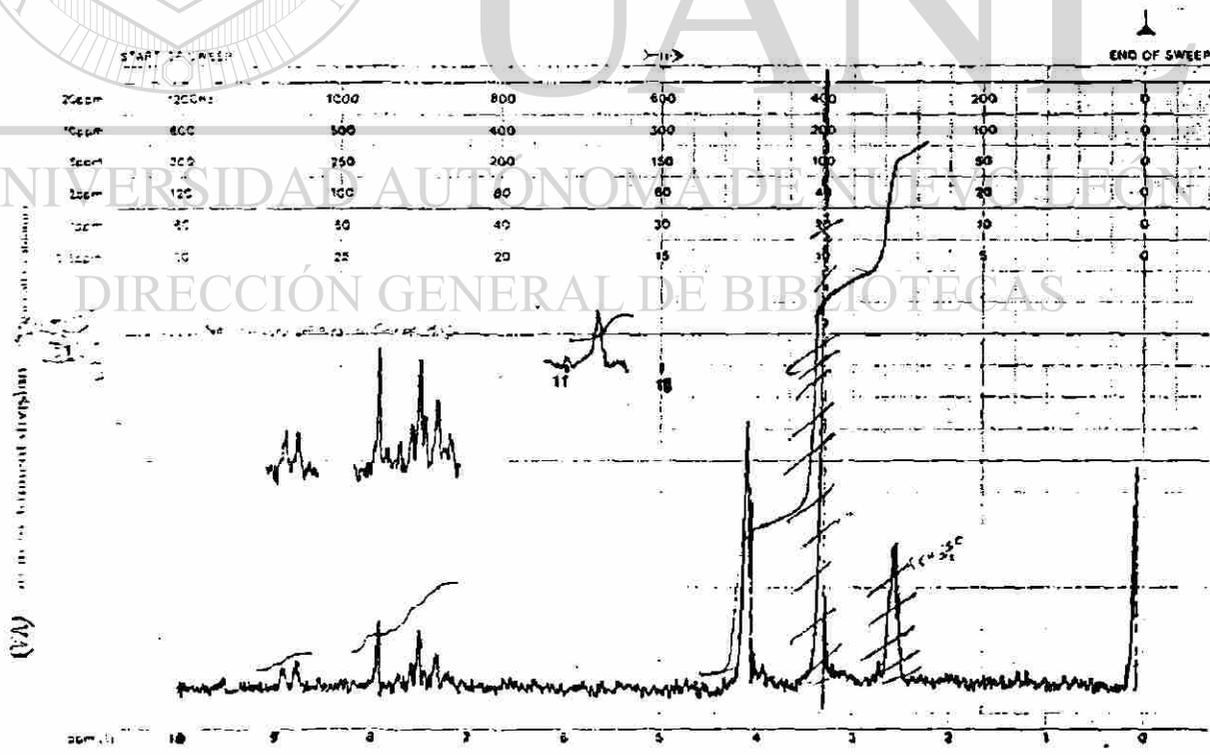
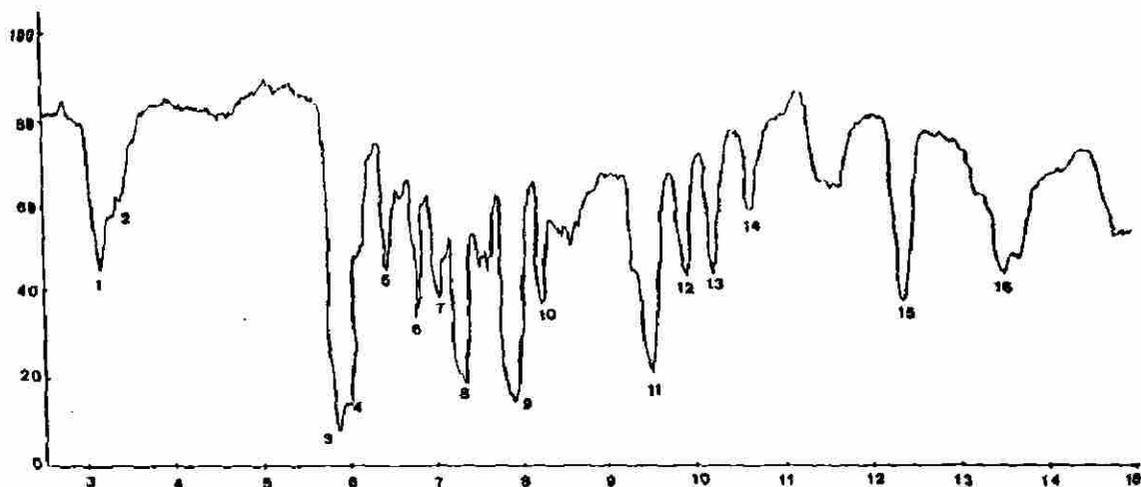


Fig. 17. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto No. 4 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - 4) de *Aristolochia brevipes*



WAVELENGTH (MICRONS)

cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	
1	3125 (NH)	9	1265 C-O de C=O
2	2923 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	10	1204 C-O metoxilo
3	1700 C=O (carboxilo)	11	1052 C-O (OH)
4	1600 α C=O α,β insat.	12	1005 Ar-O-CH <sub>3</sub>
5	1538 anillo aromático	13	973 C=C
6	1470 "	14	934 C=C
7	1418 "	15	806 C=C
8	1355 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (flexión)	16	739 C=C

Fig. 18. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 5 (8429 A.b. R Ex S en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 5) de *Aristolochia brevipes*

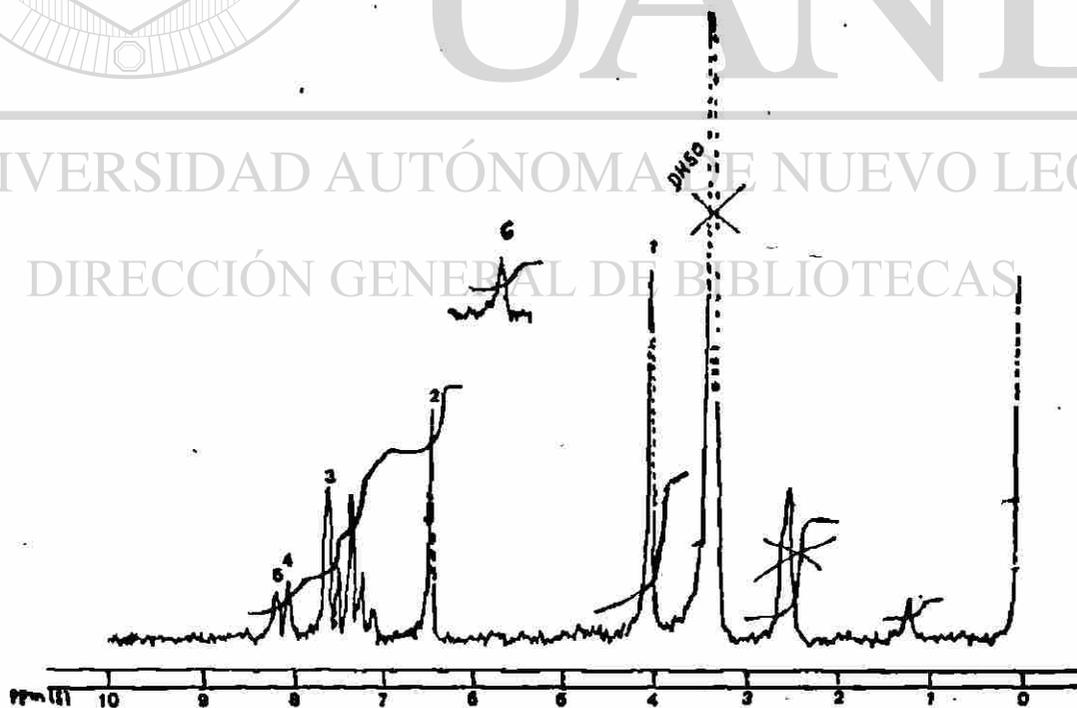


Fig. 19. Espectro de <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>) del compuesto No. 5 (8429 A.b. R Ex S en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 5) de *Aristolochia brevipes*

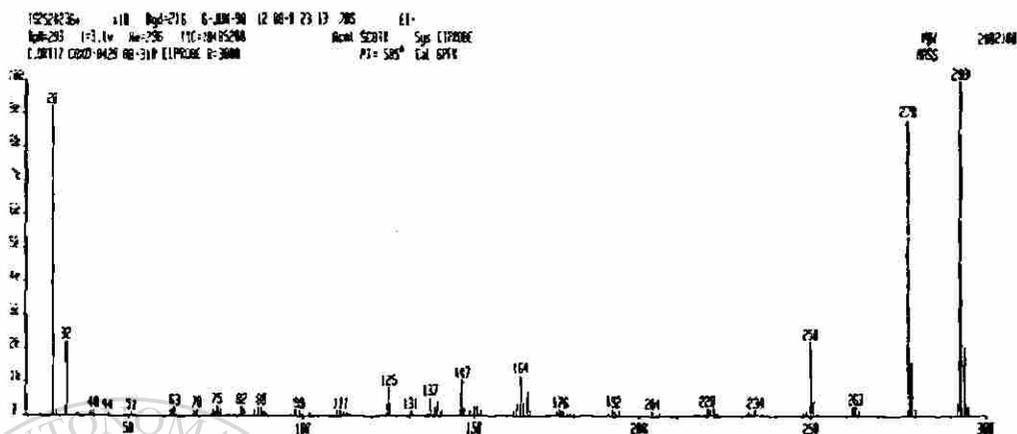


Fig. 20. Espectro de masas del compuesto No. 5 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -5) de *Aristolochia brevipes*

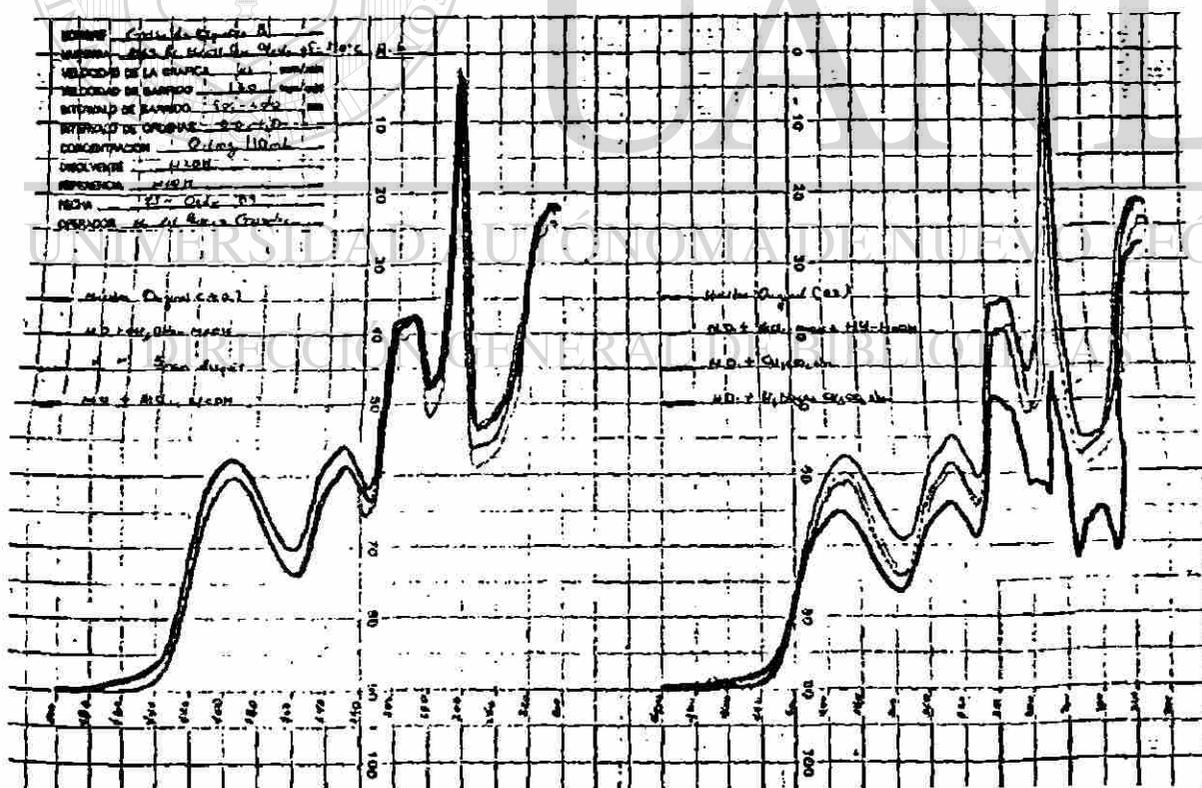
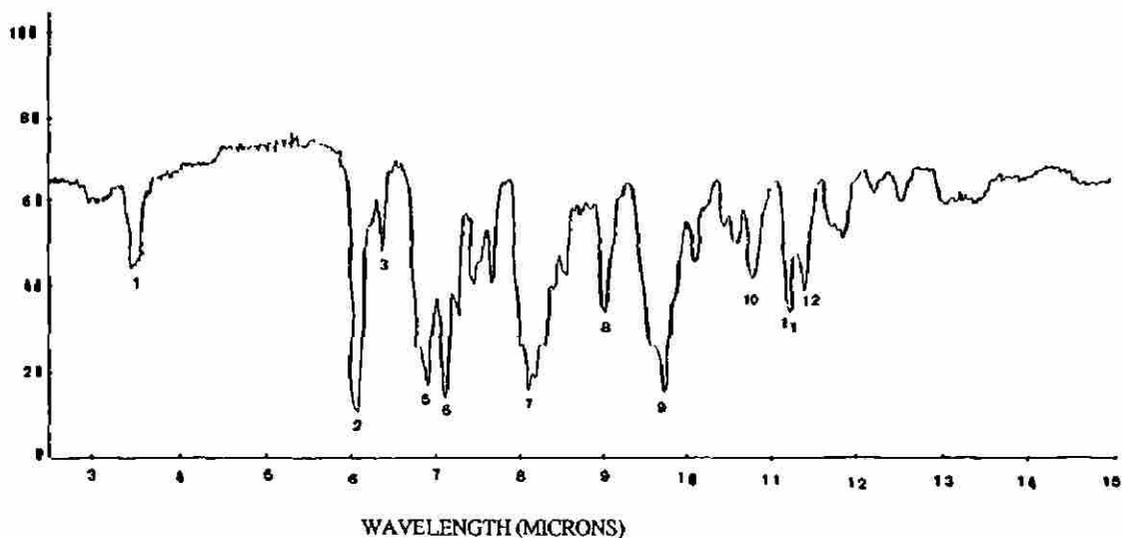


Fig. 21. Espectro de ultravioleta del compuesto No. 5 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -5) de *Aristolochia brevipes*



cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	
1	2875	7	1234
2	1644	8	1104
3	1562	9	1028
4	1470	10	925
5	1449	11	891
6	1408	12	877

Fig. 22. Espectro IR (KBr) del compuesto No. 6 (8429 A.b. R Ex S en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-6) de *Aristolochia brevipes*

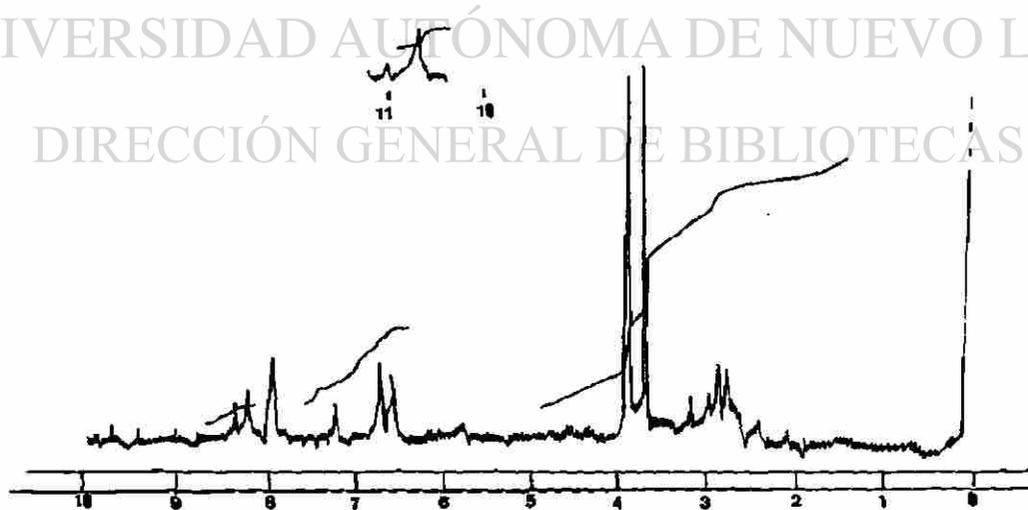


Fig. 23. Espectro <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>) compuesto No. 6 (8429 A.b. R Ex S en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-6) de *Aristolochia brevipes*

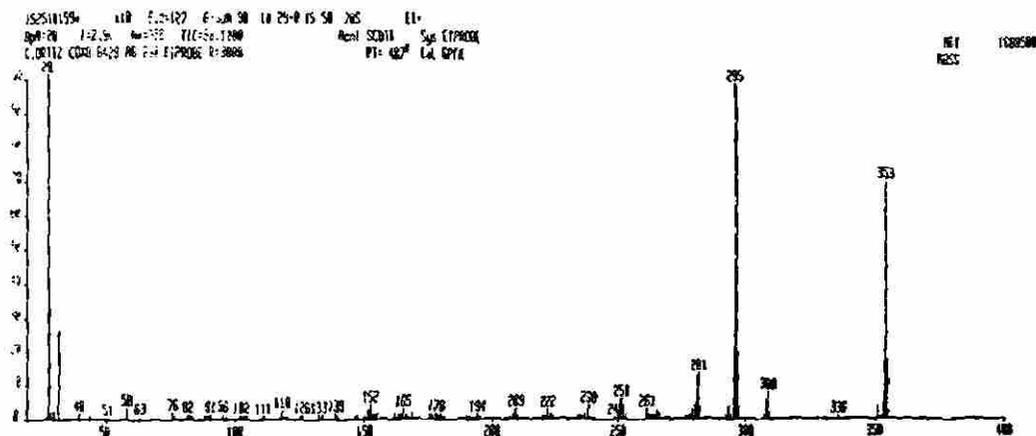


Fig. 24. Espectro de masas del compuesto No. 6 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -6) de *Aristolochia brevipes*

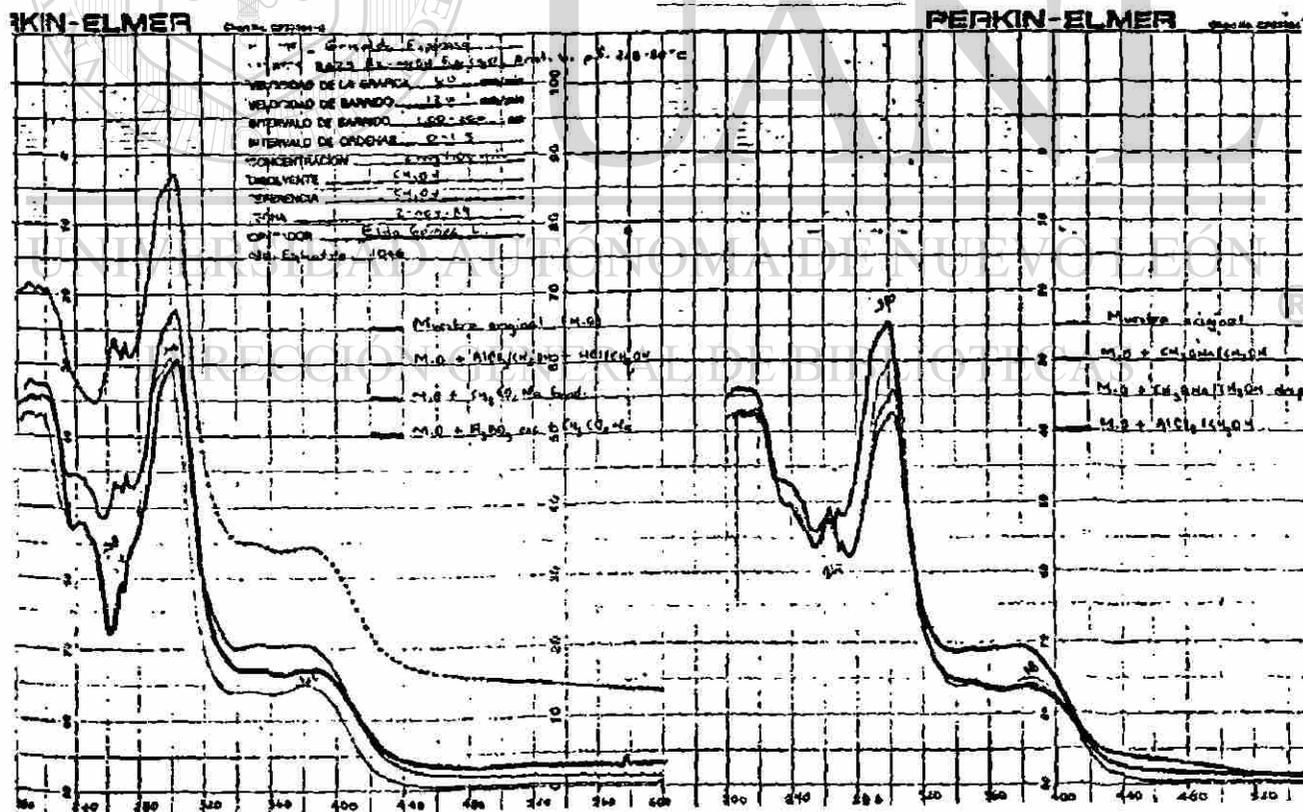


Fig. 25. Espectro ultravioleta del compuesto No. 6 (8429 A.b. R Ex S en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -6) de *Aristolochia brevipes*

## 4. DISCUSION

### 4.1. *Krameria interior*

De la raíz de *K. interior* se lograron aislar e identificar 11 compuestos, lignanos, neo-lignanos y nor-lignanos, de los cuales 8 son compuestos ya reportados en otras especies de *Krameries* y 3 fueron nuevos compuestos, no reportados.

#### 4.1.1. 8289 K.i. R Ex Hex - 1

A este compuesto se le observó el patrón correspondiente al sistema de benzofurano 2-aril sustituido.

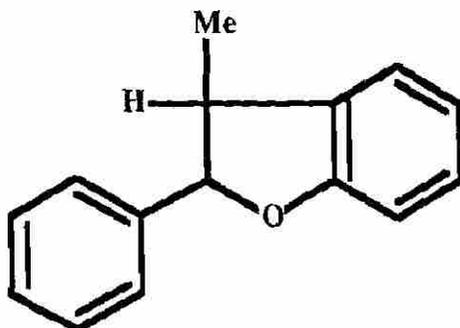
El espectro de  $^1\text{H}$  RMN resultó idéntico a los datos reportados para el Rataniafenil II (28), para el cual se reporta un P.f.  $\approx 148\text{-}151^\circ\text{C}$  en el U.V. se reportan las siguientes máximas de absorción: 227, 256, 296 y 315 contra 226, 256, 294 y 320.

#### 4.1.2. 8289 K.i. R Ex Hex - 2

Un rasgo significativo de este benzofurano, es que carece del sustituyente del C-3 pertenece a los neo-lignanos.

#### 4.1.3. 8289 K.I. R Ex Hex.-3

En este compuesto se reconoce el sistema trans-2-aril-3-metil-2,3-dihidro benzofurano por las señales de  $^1\text{H}$  RMN a: 5.03 (d, 1H,  $J = 9\text{Hz}$ ), para el H del C-2 a 3.35 (1H, m), para el H del C-3 donde une también un metilo, señal a 1.36 (d, 3H,  $J = 6.7\text{ Hz}$ ). (29).



El grupo trans-propenilo es también identificado por las señales de  $^1\text{H}$  RMN aproximadamente 6.70 (1H, d c,  $J = 15.7$  Hz) y 6.38 (dd, 1H,  $J = 15.7$  Hz) y el metilo a 1.83 (3H, dd,  $J_1 = 6.4$ ,  $J_2 = 2$  Hz).

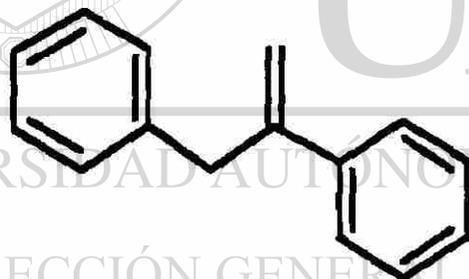
En el EM (Fig. 4) se deducen los sustituyentes del anillo A y las posiciones de estos por los valores en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, (Tabla 3.1.2.).

#### 4.1.4. 8289 K.i. R Ex. Hex - 4

Al interpretar el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se observaron señales que pueden ser atribuidas a 2 sistemas de fenilos, una de ellas p-hidroxisustituído y el otro metoxi y propenilsustituído.

Además el espectro de RMN muestra señales de un sistema ABX2 en 5.01 (1H, m), 5.09 (1H, m) y 3.69 (2H, s).

La irradiación de la señal a 3.69, transforma ambos multipletes en dobletes ( $J = 2.0$  Hz), dando evidencia para la estructura parcial del compuesto 4.



- OH  
- OCH<sub>3</sub>  
- CH - CH - CH<sub>3</sub>

La localización del OH en el anillo A, fué comprobada por espectroscopía de masas, la fragmentación característica a 107 m/e. (Fig. 5).

El anillo B de acuerdo al espectro de  $^1\text{H}$  RMN está sustituido en posiciones 1, 2, 5.

Las posiciones de los sustituyentes fueron determinados por  $^{13}\text{C}$  RMN mediante cálculos de incremento y efecto causado por el grupo metoxilo en la resonancia del  $^{13}\text{C}$ .

#### 4.1.5. 8289 K.i. r Ex Hex - 5.

Con los datos del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de este compuesto se puede observar el patrón correspondiente a un sistema de benzofurano 2-aryl sustituido. (Fig. 6).

Este compuesto coincide con los datos reportados para Kachirachikol A (30).

	P.f.	M+	U.V.	IR
Compuesto 5	193-196°	294	228, 266, 295	3400, 1610, 1590
Kachirachikol A	192-194°C	294	226, 267, 272, 302	3590, 1615, 1600

Los datos de  $^1\text{H}$  RMN coinciden también para ambos compuestos (30).

En el Espectro de Masas (Fig. 7) se deducen los sustituyentes del anillo A y las posiciones de estos por los valores en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (Tabla 3.1.2.).

#### 4.1.6. 8289 K.i. R Ex MeOH Sol. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ I -6

Este compuesto muestra iones moleculares en E.M. de menor intensidad.

De los datos de  $^1\text{H}$  RMN (Fig. 8) y  $^{13}\text{C}$  RMN de la Tabla 3.1.4. se pudieron establecer detalles de la estructura.

Por fragmentación en el E.M, se muestra la señal que indica que el grupo fenoxi se encuentra en el C-8.

En base al espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN es posible asignar la configuración eríto.

#### 4.1.7. 8289 K.i. R Ex MeOH sol. en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ I-7

En este compuesto se observa el patrón correspondiente a el sistema de benzofurano 2-aryl sustituido, carece del sustituyente del C-3, presenta una relación estructural parecida

al compuesto 10, las señales de 2 patrones sólo aparecen en la región aromática para 2',4'dihidroxiado en el anillo A 8.63 (1H, s), y 9.17 (1H, s), en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN

En el E.M.(Fig. 10) se deducen los sustituyentes del anillo A y las posiciones de estos por los valores en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN. (Tabla 3.1.5.).

#### 4.1.8. 8289 K.i. R. Ex MeOH Sol. en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ I - 8

La fragmentación del E.M. muestra que este compuesto tiene baja simetría, sobre todo al analizar las señales a 162 y 147.

La comparación del espectro de  $^1\text{H}$  RMN permite establecer la estructura que va de acuerdo con los datos de  $^{13}\text{C}$  RMN de la Tabla 3.1.6..

#### 4.1.9. 8289 R Ex MeOH Sol. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - 9 (compuesto nuevo)

El espectro de RMN de este compuesto muestra una simetría alta 3,4-dimetil-2,5-difenil sustituido por tetrahidroxifurano hidroxilado, por la posición para de ambos fenil sustituido (31, 32).

La relación trans entre el aril y el grupo metil es indicada por las señales del espectro de RMN del patrón metílico en 0.99 y de H-2, H-5 en 4.38 (31.33).

Además la resonancia de H3 y H4, aparecen en 2.20 y ésta demuestra la configuración cis de los 2 grupos metil en relación para cada uno (31, 33).

Este compuesto pertenece a la serie meso y por lo tanto es un derivado diacetil por ser ópticamente inactivo.

La configuración para este compuesto fué por resultado de una epimerización del compuesto 8. El tratamiento con ácido convirtió el compuesto 8 casi cuantitativamente al compuesto 9.

#### 4.1.10. 8289 K.i. R Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>II-10 (compuesto nuevo)

El espectro de <sup>1</sup>H RMN, demuestra una relación estructural parecida al compuesto 7, no obstante las señales de 6 protones sólo aparecen en la región aromática y 2 de ellos son equivalentes. Esto dá evidencia para 2', 4', 6' trihidroxilado en el anillo A. El elemento estructural se corrobora por resonancia en 96.30 y 160.45 en <sup>13</sup>C RMN.

Este compuesto en metilación con diazometano produce el derivado trimetil, el cual resultó ser idéntico a 2-(2,4,6-trimetoxifenil)-5-(ε)-propenilbenzofurano recientemente aislado de *K. ramosissima* (3).

#### 4.1.11. 8289 K.i. r Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> II - 11 (compuesto nuevo)

El espectro de <sup>1</sup>H RMN demostró que este compuesto tenía relación estructural con el Rataniafenol I (10, 11 12) y con una cadena lateral de propen 1-ol 3 del lado de la cadena a C-5, sustituyendo 2,4 en el anillo A.

La posición del grupo metoxi del anillo A fue establecido por experimentos de NOE: irradiaciones 4.0 ppm (OMe), incrementando las señales de H-3 y H-3'.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 4.2. Estudio químico de *Aristolochia brevipes* (8429)

### 4.2.1. 8429 A.b. R Ex Bz-1 (162°)

Del espectro infrarrojo (Fig. 11) podemos observar las siguientes señales a 3332  $\text{cm}^{-1}$ , la presencia del grupo oxhidrilo y a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , indica la presencia de un carbonilo conjugado con insaturación, a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , es un estiramiento C=C aromático, la señal a 1392  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de metilo en la molécula, la banda a 1226  $\text{cm}^{-1}$  es de un estiramiento C-O de eter, las señales 934, 899, 844 y 775  $\text{cm}^{-1}$  confirma la presencia de una porción aromática en la molécula.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (Fig. 12) muestra claramente las asignaciones propuestas para el anillo B, se asigna el doblete a 7.9 a los protones de 2' y 6' y el doblete a 8.0 a los protones 3' y 5', se ha considerado el efecto inductivo de OCH<sub>3</sub>, un singlete a 3.88 en posición 4', que proporciona densidad electrónica el anillo aromático, creando una zona de alta densidad en la posición orto (3' y 5') y una zona de baja densidad a las posiciones meta (2' y 6').

Para el anillo A se le asigna el OCH<sub>3</sub> un singlete 3.68 al proton 7, muestra además en el anillo A un singlete que integra para 3 protones a 3.68-3.8 asignado al metoxilo y un singlete de base ancha para el sistema aromático a 7.1-7.4 también se observaron señales a 6.5-6.8 que corresponden a 2 protones de tipo vinílico.

Todo lo anterior corrobora la hipótesis de que el compuesto No. 1 es una flavona.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 4.2.2. 8429 A.b. R Ex Bz - 2 (135°C).

Este compuesto con el reactivo de L-B. dá una coloración azul inmediata, que al minuto cambia a verde y con T.N.M. da una coloración amarilla, estos resultados sugieren la presencia de un núcleo esteroidal con un doble enlace no terminal, endocíclico, no fue necesario obtener espectros de este compuesto, ya que el punto de fusión, y las pruebas positivas de L.-B. y T.N.M. y una CCDC con una muestra auténtica confirmaron que este compuesto era  $\beta$ -sitosterol.

#### 4.2.3. 8429 A.b. R Ex Bz-3 (228.1°C)

En el espectro infrarrojo (Fig. 13) en  $\text{cm}^{-1}$  muestra el estiramiento de N-H a 3200, y del sistema  $\gamma$  lactama a 1739, además muestra señales para metilenos, metilos y metinos a 2923, para dobles enlaces vinílicos en 1605, el sistema aromático queda confirmada por las señales 1492, sin embargo la deformación simétrica y asimétrica, respectivamente de O-CH<sub>3</sub> a 1282, 1119 y 1014, señalan la existencia de un metoxilo y los dobles enlaces se observan en las señales 851 y 825.

#### 4.2.4. 8429 A.b. R Ex sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-4 (270°C).

El espectro IR (Fig. 16) en  $\text{cm}^{-1}$  muestra el estiramiento de N-H a 3200 y del sistema  $\gamma$  lactama a 1740 y 1652, estiramiento de metoxilos a 1022 y 1041 además señales de hidrógeno carbono aromático a 3020 y de C=C a 1533 y 1492, en conjunto es similar a las señales que se observaron en el espectro IR con taliscanina.

En el espectro de resonancia magnética nuclear protónica (Fig. 17), se tienen a  $\delta$  ppm señales de 5 protones aromáticos en la región de 8.8 hasta 7.4 y a 4.1-4.2 dos singuletes que integran por 9 protones, correspondientes a 3 grupos metoxilos. Este espectro es similar al obtenido con taliscanina.

El punto mixto de fusión con taliscanina y con el compuesto 4 no se observa depresión y en la co-cromatografía en ccd con taliscanina y el compuesto 4 se observó una sola mancha.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 4.2.5. 8429 A.b. R Ex sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-5 (310°C)

El espectro de masas (Fig. 20) proporciona un P.M. de 273 (100%) que corresponde a la fórmula molecular C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N.

En el IR (Fig. 18) el grupo lactámico se observa en la región 1700  $\text{cm}^{-1}$ , además se observan señales para metilenos, metilos y metinos a 2923, el sistema aromático queda confirmada por las siguientes señales 1538, 1470 y 1418  $\text{cm}^{-1}$ , los estiramientos asimétricos y simétricos de O-CH<sub>3</sub> a 1204  $\text{cm}^{-1}$  señalan la existencia de metoxilos, la presencia de metilendioxi se encuentra en 1005  $\text{cm}^{-1}$ , los dobles enlaces los encontramos en 973, 934, 806 y 739  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (Fig.19), en este espectro hay una señal a 10.67 correspondiente a un protón lactámico (N-H), 5 protones aromáticos en la región de 8.3-7.2 ppm, un par de protones del grupo metilendioxi correspondientes al singlete 6.43 (56), 3 protones con un singlete en 4.1 correspondiente a un grupo metoxilo.

#### 4.2.6.- 8429 A.b. R. Ex sol. en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - 6 (228-230°C).

El espectro de masas (Fig. 24) proporciona el PM = 295 (100%), que corresponde la fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ .

En el IR (Fig. 22 ) se observa la presencia de una banda en la región  $1739\text{ cm}^{-1}$  para el grupo lactámico, además la presencia de una banda ancha para el estiramiento C=O. a 1644 y a 1562 una banda para el estiramiento C=C aromáticos. Sin embargo la deformación simétrica de metilo a  $1369\text{ cm}^{-1}$ , y los estiramientos asimétricos y simétricos de O- $\text{CH}_3$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$  señala la existencia de varios metoxilos aromáticos, lo mismo que las señales correspondientes a un sistema aromático ( $1470, 1449, 1408, 891, 877\text{ cm}^{-1}$ ).

El espectro de resonancia magnética nuclear viene a aclarar la estructura, en primer lugar se observa una banda de 6 protones a 3.8 que confirma la presencia de un metoxilo aromático así como una segunda banda a 3.9  $\delta$  se observa un singlete que integra para 6 protones que confirman la presencia de metoxilos aromáticos. (Fig. 23).

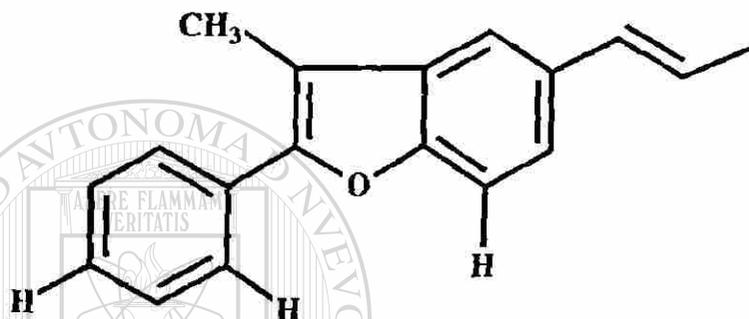
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1. Estudio químico de *Krameria interior* (8289)

De esta planta se aislaron 11 compuestos puros. Estos fueron:

8289 K.i. R Ex Hex 1.



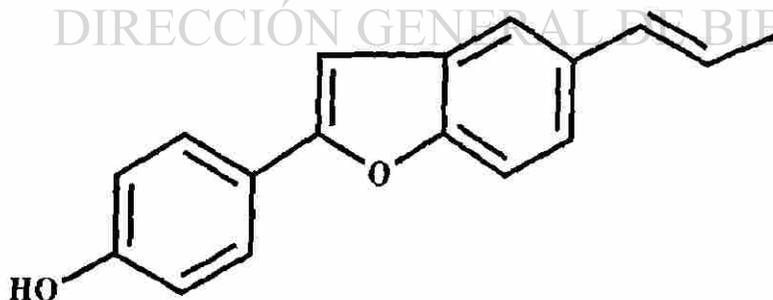
P.f. = 148-150°C

W = 70 mg

Rataniafenol II (Eupomatenoide 6) o

2-(4-Hidroxifenil)-3-metil-5-(E) propenilbenzofurano

8289 K.i. R Ex Hex - 2

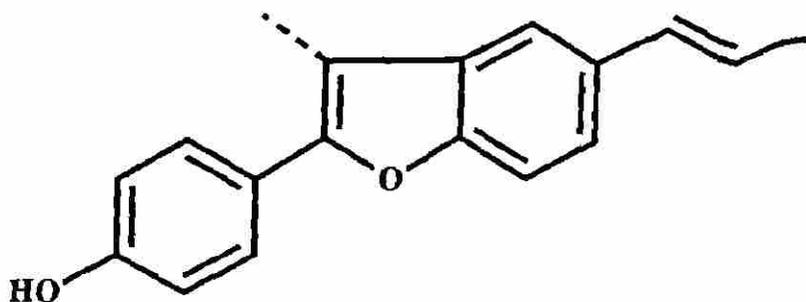


P.f. 208-211°C

W = 10 mg

2-(4-Hidroxifenil)-5-propenilbenzofurano

8289 K.i. R Ex Hex - 3



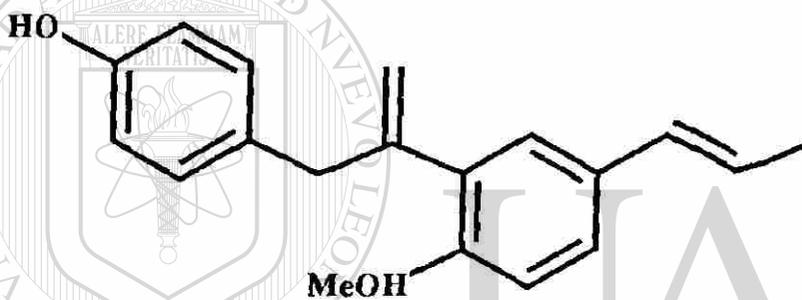
P.f. = 133-135°C

W = 50 mg

Conocarpano o

(2R,3R)-2,3-Dihidro-2-(4-hidroxifenil)-3-metil-5-(E)-propenilbenzofurano

8289 K.i. R Ex Hex - 4



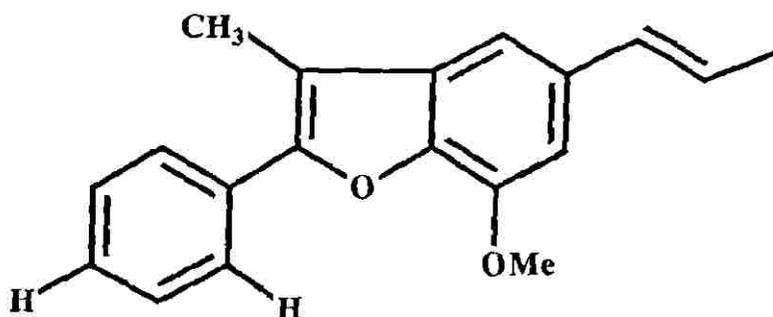
"aceite"

W = 90 mg

Hermosillol o

4-[2-(2-Metoxi-5-(E)-propenil)-fenil]alilfenol

8289 K.i. R Ex Hex - 5



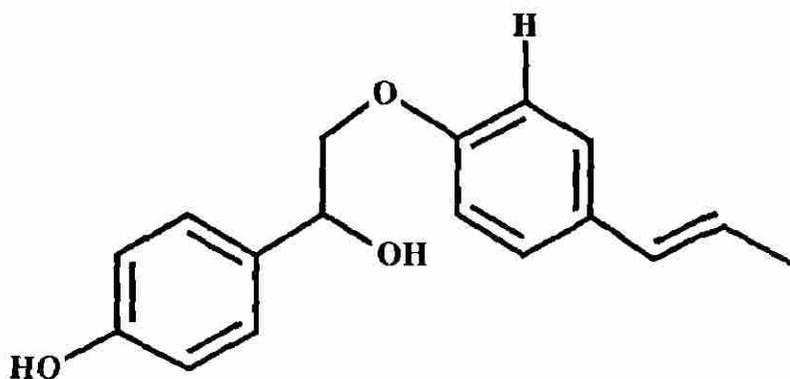
P.f. = 193-196°C

W = 50 mg

Eupomatenoide 13 (Kachirachikol) o

2-(4-Hidroxifenil)-7-metoxi-3-metil-5-(E) propenilbenzofurano

8289 K.i. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> I - 6

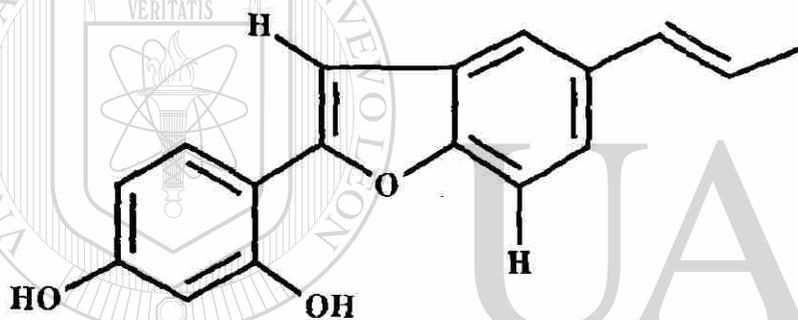


"Aceite"

W = 30 mg

Eritro-1-(4-hidroxifenil)-2-[4-(E)propenilfenoxi]-propan-1-ol

8289 K.i. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> I - 7

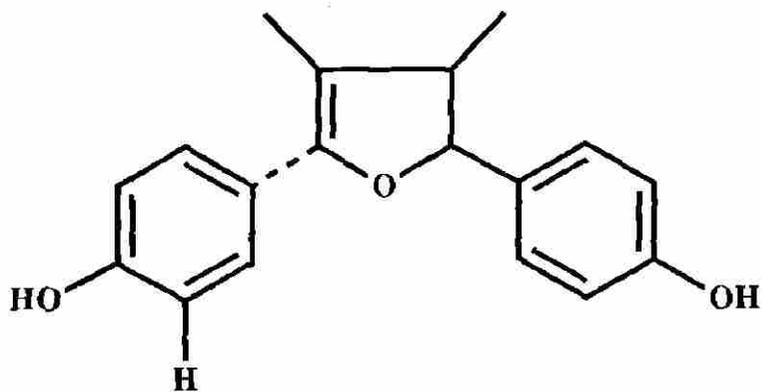


P.f. = 181-184°C

W = 130 mg

2-(2,4-Dihidroxifenil)-5-propenilbenzofurano

8289 K.i. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> I - 8

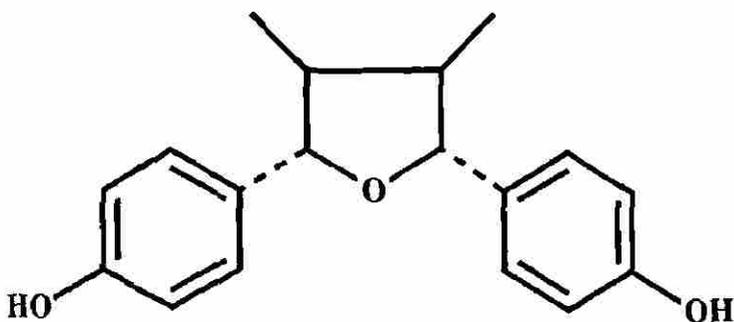


P.f. = 158-162°C

W = 40 mg

2,3-Trans-3,4-cis-4,5-cis-2,5-bis(4-hidroxifenil)-3,4-dimetiltetrahidrofurano

8289 K.i. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> I - 9

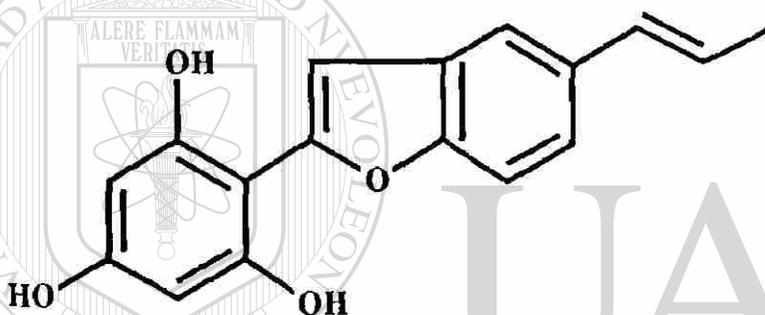


"Aceite"

W = 26 mg

(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ )-2,5-Bis(4-hidroxifenil)-3,4-dimetiltetrahidroxifurano

8289 K. i. R Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> II - 10

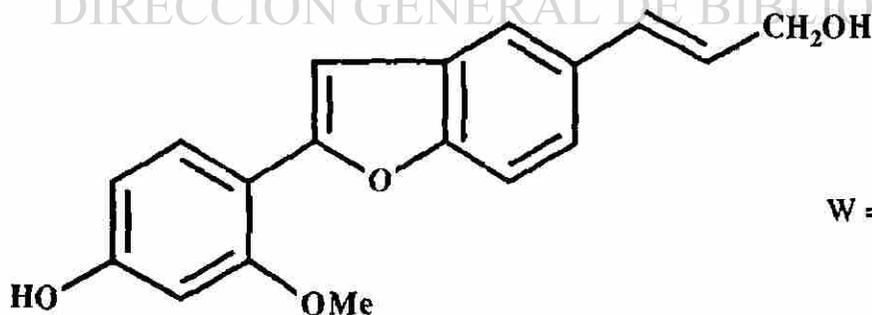


P.f. = 137-140°C

W = 20 mg

2-(2,4,6-trihidroxifenil)-5-(E)-propenilbenzofurano

8289 K.I. R Ex MeOH con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> II - 11



W = 20 mg

2-(4-Hidroxi-2-metoxifenil)-5-(3-hidroxi-(E)-1-propen-1-il)benzofurano

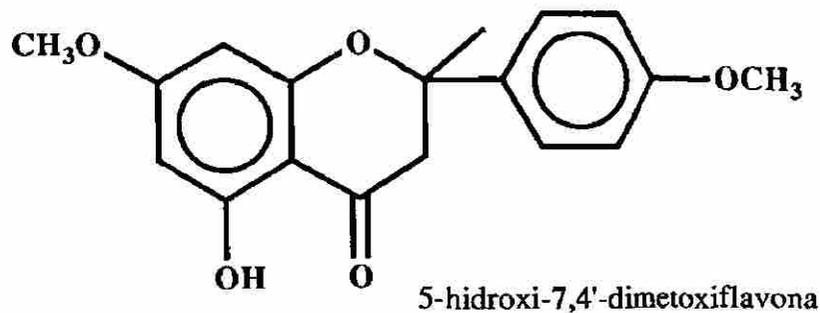
8289 K.i. r Ex Hex - insoluble - Ia

Se obtuvieron 2.3 g de sales de cloruro de potasio (KCl)

## 5.2. Estudio químico de *Aristolochia brevipes* (8429)

De esta planta se aislaron 6 metabolitos secundarios, 5 aminoácidos, 5 carbohidratos y una sal.

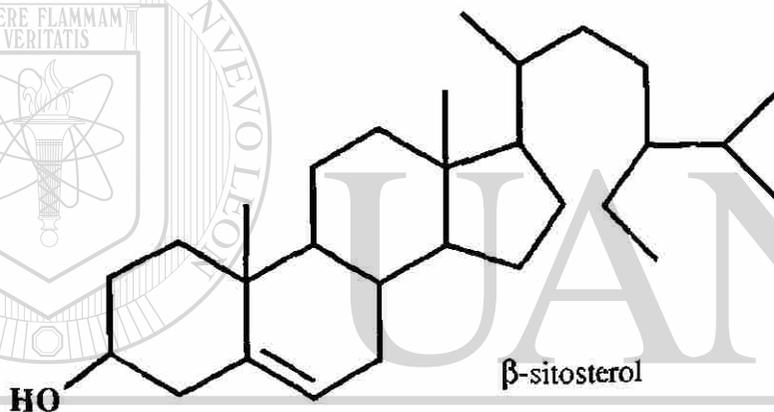
8429 A.b. R-Ex Bz - 1



P.f. = 162°C

W = 17 mg

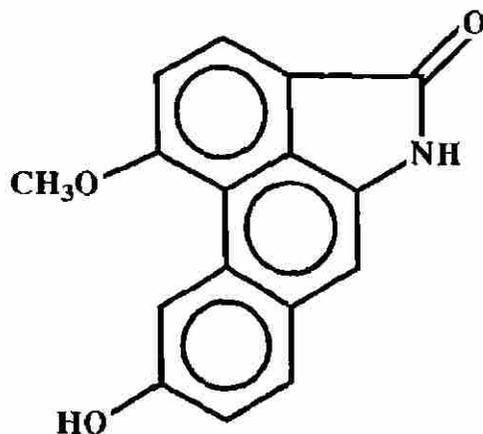
8429 A.b. R Ex Bz - 2



P.f. 135°C

W = 90 mg

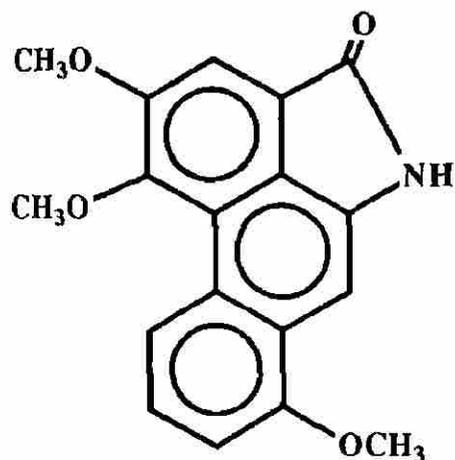
8429 A.b. R Ex Bz -3



P.f. 228.1°C

W = 425 mg

8429 A.b. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 4



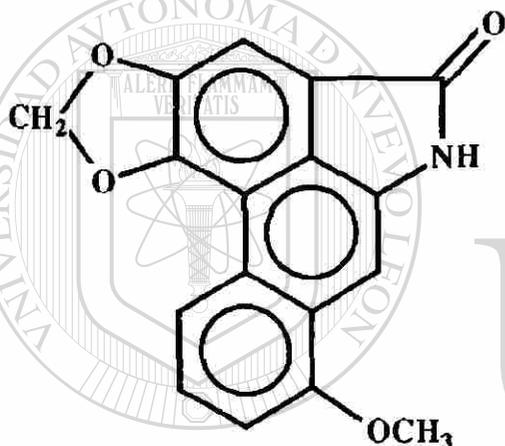
P.f. = 270°C

P.D. = 300°C.

W = 120 mg

Lactama del ácido 10-amino-3,4,8-Trimetoxifenantrencarboxílico-1 o Taliscanina

8429 A.b. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 5

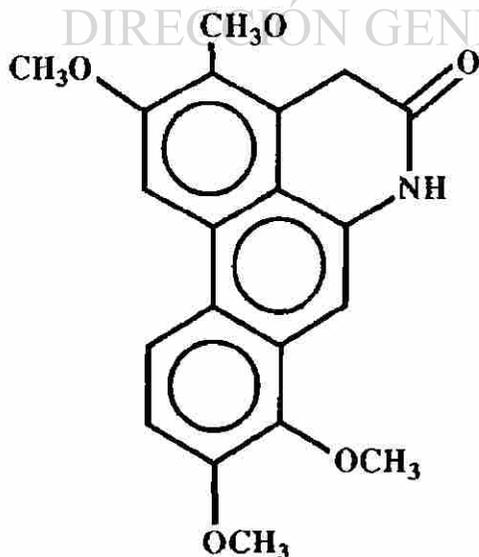


P.f. = 310°C

W = 240 mg

Lactama del ácido 10-amino-3,4-metilendioxi-8-metoxi-fenantrencarboxílico-1

8429 A.b. R Ex MeOH Sol. en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -6



P.f. = 228-230°C

W = 120 mg

5,6,10,11 Tetra metoxi aporfinona - 3

**8429 A.b. R Ex. MeOH acuoso (Insoluble en MeOH) Ia**

Se obtuvieron 0.820 mg de sales de cloruro de potasio (KCl)

**8429 A.b. R Ex MeOH acuosa (soluble en MeOH) C-1**

Rammosa

P.f. = 110°C

W = 224 MG

**8429 A.b. R Ex MeOH - acuoso (sol. en MeOH) C-2**

Fructosa

P.f. = 130°C

W = 200 mg

**8429 A.b. R Ex MeOH acuosa (sol. en MeOH) C-3**

L- metionina

P.f. = 270°C

W = 51 mg

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**8429 A.b. R. Ex MeOH acuosa (sol. en MeOH) C-4**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

L-Tironina

P.f. = 250°C

W = 45 mg

**8429 A.b. R. Ex MeOH-acuosa (sol. en MeOH) C-5**

Sacarosa

P.f. = 176°C

W = 242 mg

**8429 A.b. R. Ex MeOH - acuosa (sol. en MeOH) C-6**

Glucosa P.f. = 150°C  
W = 180 mg

**8429 A.b. R Ex MeOH- acuosa (sol. en MeOH) C-7**

L-Tirosina P.f. = 290°C  
W = 143 mg

**8429 A.. R. Ex MeOH acuosa (sol. en MeOH) C-8**

Galactosa P.f. = 168-170°C  
W = 164 mg

**8429 A.b. R Ex MeOH acuosa (sol. en MeOH) C-9**

Glicina P.f. = 254°C  
W = 91 mg

**8429 A.b. R Ex MeOH acuosa (sol. en MeOH) C-10**

Ac. Aspártico P.f. = 350°C  
W = 86 mg

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Achenbach, H., Grob, J., Domínguez, X.A., Cano, G., Verde Star, J., Brussolo, L., Muñoz, G., Salazar, F. y López, L.,  
"Lignans, Neolignans, and Norneolignans from *Krameria cystisoides*"  
*Phytochemistry*, 26, 1159 (1987).
- 2.- Domínguez, X.A., Rombold, C., Verde Star, J., Achenbach, H. y Grob, J.  
"Hermosillool, An 8,3'-Neolignan from *Krameria sonora*"  
*Phytochemistry*, 26, 1821 (1987).
- 3.- Achenbach, H., Grob, J., Domínguez, X.A., Verde Star, J., Salgado, F.  
"Ramosissin and other methoxylated Nor-neolignans from *Krameria ramosissima*"  
*Phytochemistry*, 26, 2041 (1987).
- 4.- Achenbach, H., Grob, J., Bauereib, P., Domínguez, X.A., Sánchez H., Verde Star, J. Rombold, C.  
"Neolignans and Nor-neolignans from *Krameria lanceolata*"  
*Phytochemistry* 28, 1959 (1989).
- 5.- Domínguez, X.A., Verde Star, J., Rombold, C., Valdéz, D., Moreno, S.,  
Achenbach, H., y Grob, J.  
"Nor-Neolignans from *Krameria grayi*"  
*Planta Medica*, 5, 377 (1988).
- 6.- Schultz, E. y Rimpler, H.  
"Tannins characterization of Rhatany Roots"  
*Planta Medica*, 6, 529 (1986).
- 7.- Standely, P. C.  
"Trees and shrubs of Mexico"  
Smithsonian Press, Washington, D.C., U.S.A. 1 (1926).
- 8.- Siegler, D., Simpson, B.B., Martin, C. and Neff, J.L.  
"Free -3- acetoxy fatty acids in floral glands of *Krameria* sp."  
*Phytochemistry*, 17, 995 (1978).

- 9.- Stahl, E. e Ittel, I.  
"Neve lipophile benzofuranderivative aus Ratanhiawurzel"  
*Planta Medica*, 42, 144 (1981).
- 10.- Salgado, F.  
"Estudio Fitoquímico de *K. cytisoides*, *K. ramosissima* y *Parthenium incanum*"  
Tesis, ITESM (1985).
- 11.- Brussolo, L. del C.  
"Contribución al Estudio Fitoquímico de *K. cytisoides*"  
Tesis, ITESM, (1984).
- 12.- Verde, J.  
"Estudio químico de *K. cytisoides*, *K. ramosissima*, *K. sonora*, *K. grayi*, *Tiquilia canescens*, *Petalonyx creanatus* y *Kallstroemia maxima*"  
Tesis, ITESM, (1987).
- 13.- Morton, J. F.,  
"Major Med. Plants"  
Charles C. Thomas Pub. U.S.A. (1977).
- 
- 14.- Cronquist, A.  
"The Evolution and Clasification of Flowering Plants"  
Houghton Mifflin Comparz; Boston, Mass, U.S.A. ®
- DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- 15.- Morton, J. F.  
"Atlas of Medicinal Plants of Middle America"  
Charles C. Thomas Pub. (1981).
- 16.- Domínguez, X.A.  
"Cromatografía en papel y capa delgada"  
ITESM, Monterrey, México (1975).
17. Domínguez, X.A.,  
"Química Orgánica Experimental"  
2da. Ed., ITESM, Monterrey, (1971).

- 18.- Domínguez, X.A.  
"Métodos de Investigación Fitoquímica"  
1a. Ed. Limusa, México (1973).
- 19.- Moeller, T.  
"Quantitative Analysis"  
Mc Graw-Hill, New York (1958).
- 20.- Cheronis, N. D. y Entrikin, J. B.  
"Identification of Organic Compounds"  
Wiley International, New York (1963).
- 21.- Maldonado, L. A., J. Herrán y J. Romo  
"La taliscanina, un componente de *Aristolochia taliscana*"  
Ciencia (México, D.F.) 24, 237 (1966).
- 22.- Martínez, M.  
"Catálogo de nombres vulgares y científicos de plantas mexicanas"  
Fondo de Cultura Económica, México, D. F. (1979).
- 23.- Mix, D. B., H. Guinaudeau y M. Shamma  
"The aristolochic acids and aristolactama"  
J. Nat. Prod. 45, 657 (1982).
- 24.- Shamma, M. y J. L. Moniot  
"Isoquinoline alkaloids research"  
Plenum, New York, p. 1972 (1978).
- 25.- Kupckan, S. M. y H. C. Wormser  
"Tumor inhibitors X. Photochemicals synthesis of phenantrenes. Synthesis of aristolochic acids and related compounds"  
J. Org. Chem. 30, 3792 (1965).

- 26.- Still, W.C., M. Kahn y A. Mitra.  
"Rapid chromatographic technique for preparative separation with moderate resolution"  
J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- 27.- Domínguez, X.A.  
Phytochemistry Methods Frontiers"  
Rev. Latinoamer. Quím. First Supplement. (1990)
- 28.- Ito, K., Ichnok, Ida, T. y Lai, J.  
"Neolignans from *Magnolia kachirachikai*"  
Phytochemistry, 23, 2643 (1984).
- 29.- Enriquez, R. G., Chávez, M. A. y Reynolds, E. F.  
"Isolation and NMR spectral characterization of Eupatenoid derivatives"  
J. Nat. Prod. 47, 896 (1984).
- 30.- Read, R. W. y Taylor, W.C.  
"Constituents of *Eupomatia* species V. The isolation of Eupomatenoid 13. (a new neolignan)"  
Aust. J. of Chem., 32, 2317 (1979).
- 
- 31.- Rao, K. V. and Alvarez, F. M.  
J. Nat. Prod. 45, 393 (1982).
- 32.- Sarkanen, K. V. and Wallis, A. F. A.  
J. Heterocy. Chem. 10, 1025 (1973).
- 33.- Doskotch, R. W. and Flom, M. S.  
Tetrahedron, 28, 4711 (1972).
- 34.- Priestap, H. A.  
"Seven Aristololactams from *Aristolochia argentina*"  
Phytochemistry, 24, 849 (1985).

- 35.- Yamamura, S., Chen, Y. P. Hsu, H. Hirata, Y.  
"Asatone in plants of the Aristolochiaceae"  
Phytochemistry, 15, 426 (1975).
- 36.- Hayashi, N., Yamamura, S. O-Hama, S., Komae, H.  
"Asatone in Asarum (Aristolochiaceae)"  
Phytochemistry, 15, 1567 (1976).
- 37.- Crohare, R., Priestap, H. A., Fariña, M., Cedola, M., and Ruveda, E. A.,  
"Aristololactams of *Aristolochia argentina*"  
Phytochemistry 13, 1957 (1974).
- 38.- Priestap, H. A.  
"Seven aristolactams from *Aristolochia argentina*"  
Phytochemistry, 24, 849 (1985)
- 39.- Urzúa, A., Freyer A., Schamma, M.,  
"Aristolodione, A, 4,5-Dioxoaporphine from *Aristolochia chilensis*"  
Journal of Natural Products, 50, 305 (1987).
- 40.- Urzúa, A.  
"Aristolochic acid in *Aristolochia chilensis*"  
Planta Medica, 45, 51 (1982).
- 41.- Kupchan, S. M., Merianos, J. J.  
"The isolation and structural elucidation of Novel derivatives of Aristlochic Acid  
from *A. indica*"  
J. of Organic Chemistry 33, 3735 (1968).
- 42.- Achori, B., Chakrabarty, S. Pakroshi, S.  
"An N-glycoside and steroids from *A. indica*"  
Phytochemistry, 20, 1444 (1981).
- 43.- Coutts, R. T., Stenlake, J. B., Williams, W. D.  
"The Chemistry of the *Aristolochia* species Part III"  
Science and Technology, 814, 4120 (1957).

- 44.- Lopes, L., Balzoni, V., Trevison, L., and Grigolli, T.  
"Further derivatives from *A. triangularis*"  
Rev. Latinoamer. Quím. 19, 113 (1988).
- 45.- Halm, J.  
"Phytochemistry of the native specimens of *A. clematitis* in country Komarom"  
Herba Hung. 19, 179 (1980).
- 46.- Zhou, F.  
"Preparation of Aristolochic acid"  
Kuang-hsi I.H. 4, 11 (1981).
- 47.- Shang, Xiuquin, Xu, Lixin  
"Determination of aristolochic acid in *Aristolochia debilis*"  
Inst. Pharmacol C'Chinese Acad. Med. Sci. Beung Peop. Rep. China.  
Yaoxue Tongbao, 16, 57 (1981).
- 48.- Podolesow  
"Aristolosite, and aristolochic acid derivatives from stymms of *A. monshuriensis*"  
Phytochemistry, 21, 1759 (1982).
- 49.- Willd, A.  
"Isolation and identification of the acidic componente of *A. pallida*"  
Pharm. Jugsl. 31, 249 (1981).
- 50.- Chun et How Ex CF Lang  
"Studies on chemical constituents of *A. kwangsiensis*"  
Yoxue Xuebao, 16 638 (1981).
- 51.- Zhu, D., Wang, B., Huang, B., Xu, R., Qiu, Y., Quan, D., Chen, X.  
"Two new axaprophine alcaloids isolated from *A. tuberosa* I. structures of  
tuberosinone and tuberosinone-N-B-D-glucoside"  
Huaxue Xuebao 41, 74 (1983).

- 52.- Xue H., Zhang, I., He, L.  
"Isolation and identification of the constituents soluble in petroleum ether from *A. versicolor*"  
Nanjing Yaoxue Yuan Xuebao 16, 7 (1985).
- 53.- Tomita, M. Sasagawa, S.  
"Ingredients of aristolochiaceous plants II. Ingredient of Chinese drug Fang-chi"  
Yakugaku Zasshi 79, 973 (1959)
- 54.- Shri, S. P. Ambosta  
"The useful plants of India"  
Publication & Information Directorate, CSIR  
Hillside Road, New Delhi, 110012, 53 (1986).
- 55.- Conserva, L., Sobral Da Silva M., Braz, R.  
"Lignans from *Aristolochia birostris*"  
Phytochemistry, 29, 257 (1990).
- 56.- Mix, D., Guinaudeau H., and Shomma, M.  
"The aristolochic acids and Aristolactams"  
J. Nat. Prod. 45, 657 (1982).

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

