

## MEXICANINA E. UNA LACTONA NORSESQUITERPENICA\*,\*\*

A. Romo de Vivar y J. Romo

Contribución N° 126 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recientemente describimos el aislamiento de una interesante lactona del *Helenium mexicanum* (1), recolectado en las cercanías de Tepexpan y San Cristóbal Ecatepec, Estado de México, y a la que llamamos mexicanina E. Es interesante hacer notar que del *Helenium mexicanum* recolectado cerca de Nochistlan, Estado de Oaxaca\*\*\*, no se aisló mexicanina E, sino solamente helenanina.

Como ya se ha reportado (1), la mexicanina E tiene p. f. 100.5-101.5°,  $[\alpha]_D^{25}$ -47° y da un análisis para  $C_{14}H_{16}O_3$ ; los espectros en el infrarrojo y ultravioleta muestran que, como en la ambrosina (2), los tres átomos de oxígeno se encuentran distribuidos en una ciclopentanona trisustituída  $\alpha,\beta$  no saturada y en una lactona  $\alpha,\beta$  no saturada. Deseamos describir ahora, los principales experimentos que nos condujeron a la elucidación de las principales características estructurales de esta sustancia, que indican que la mexicanina E, es el primer miembro de una nueva clase de lactonas  $C_{14}$ -azulogénicas (1)\*\*\*\*. El peso molecular, determinado con el espectrómetro de masas, por cor-

\* Tomado en parte de la tesis que A. Romo de Vivar presentó a la Universidad Nacional Autónoma de México como requisito parcial para obtener el título de Doctor en Ciencias Químicas.

\*\* Traducido del *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2326 (1961), con permiso de los editores.

\*\*\* Agradecemos al Dr. Faustino Miranda, del Instituto de Biología de la U. N. A. M., la identificación botánica de las plantas.

\*\*\*\* El análisis elemental de la mexicanina F (ver ref. 1), aislada en pequeñas cantidades de la misma planta, corresponde también a la fórmula  $C_{14}H_{16}O_3$ .

tesía del Dr. Biemann\*, muestra un valor de 232, que está de acuerdo con la fórmula  $C_{14}H_{16}O_3$ .

La mexicanina E forma una dinitrofenilhidrazona roja, cuyo máximo en el ultravioleta, a 386  $m\mu$ , corresponde al de una dinitrofenilhidrazona  $\alpha,\beta$ -no saturada (3).

Se adicionan dos átomos de bromo a la doble ligadura conjugada con la cetona de la mexicanina E, como en el caso de la helenalina (4). El derivado dibromado obtenido en esta forma, muestra solamente un máximo en el ultravioleta, a 210  $m\mu$  ( $\epsilon$ , 12000) que corresponde a una doble ligadura exocíclica conjugada con la  $\gamma$ -lactona. La presencia de un grupo metileno exocíclico, se confirmó al ozonizar mexicanina E, que produjo formaldehído. Al hervir en alcohol al derivado dibromado, pierde ácido bromhídrico, formándose una monobromolactona. Su espectro en el ultravioleta. ( $\lambda$  max. 244  $m\mu$ ;  $\epsilon$ , 8100), muestra un deslizamiento batocrómico debido al átomo de bromo unido a la doble ligadura conjugada con la cetona; este deslizamiento es análogo a los que muestran la bromohelenalina y la bromoambrosina (2)\*\*.

La hidrogenación parcial de la mexicanina E con paladio en carbón como catalizador, hasta la absorción de un equivalente de hidrógeno, produjo dihidromexicanina E ( $C_{14}H_{18}O_3$ ), cuyo espectro en el infrarrojo mostró bandas a 1760 ( $\gamma$ -lactona), a 1700 y 1690  $cm^{-1}$  (ciclopentanona); el espectro en el ultravioleta ( $\lambda$  max. 224, 316-318  $m\mu$ ;  $\epsilon$ , 9550, 52) confirma la presencia de un cromóforo de ciclopentenona trisustituida  $\alpha,\beta$ -no saturada, como el que se encuentra en la tenulina y en la dihidrohelenalina (5-7). La dihidromexicanina E forma una dinitrofenilhidrazona de color rojo anaranjado. Hidrogenando aún más la dihidromexicanina E, consume un equivalente de hidrógeno, produciendo tetrahidromexicanina E ( $C_{14}H_{20}O_3$ ); el mismo derivado se obtiene hidrogenando mexicanina E hasta que absorbe dos equivalentes de hidrógeno. La tetrahidrolactona no muestra en el ultravioleta el máximo de cetona  $\alpha,\beta$ -no saturada. El espectro en el in-

\* Agradecemos al Dr. K. Biemann del Massachusetts Institute of Technology la determinación de los pesos moleculares por el método de espectro de masas.

\*\* Véase referencia 4 y las referencias citadas allí; véase también A. L. Nussbaum, O. Mancera, R. Daniels, G. Rosenkranz y C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3263 (1951).

frarrojo muestra bandas a 1755 ( $\gamma$ -lactona) y a 1728  $\text{cm}^{-1}$  (ciclopentanonona). La tetrahidromexicanina E forma fácilmente una dinitrofenilhidrazona de color anaranjado y una semicarbazona. La desulfuración con níquel Raney del cicloetilen mercaptol de consistencia aceitosa, produjo cristales bien formados de desoxotetrahidromexicanina E, que solamente contienen una lactona como grupo funcional; su espectro en el infrarrojo mostró la banda de una lactona de cinco miembros a 1760  $\text{cm}^{-1}$ .

Los experimentos anteriores indican una estrecha relación entre las reacciones de la mexicanina E y las de la helenalina (4) y de la ambrosina (2); además la curva de dispersión rotatoria de la mexicanina E\* muestra un efecto de Cotton negativo del mismo tipo que el de la helenalina y dihidrohelenalina (8), mientras que la curva de la tetrahidromexicanina E, muestra un efecto de Cotton positivo del mismo tipo que el de la tetrahidrohelenalina. Este hecho indica que la mexicanina E y la helenalina y también la tetrahidromexicanina E y la tetrahidrohelenalina tienen respectivamente los mismos grupos funcionales e idéntica estereoquímica en la fracción del ciclopentano.

Hemos comprobado que la mexicanina E es una lactona azulogénica, por deshidrogenación del derivado adecuado en la forma usual (9). Reduciendo la tetrahidromexicanina E con borohidruro de sodio y calentándola después con paladio en carbón, se obtuvo una pequeña cantidad de aceite azul que mostró un espectro en el ultravioleta típico para los azulenos. El espectro de masas del aceite azul indica que es una mezcla de cerca de 2/3 de un compuesto con peso molecular de 170 que corresponde a un azuleno  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ , que puede ser isopropil o metiltilazuleno, pero que claramente no es un trimetilazuleno. El otro compuesto (cerca de 1/3) tiene un peso molecular de 184 y es obviamente un azuleno  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ . La mezcla contiene también huellas de un compuesto con peso molecular de 198 en el cual hay oxígeno y que corresponde a un azuleno  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ . De la mezcla aceitosa se pudo preparar un aducto de trinitrobenceno cristalino; su análisis elemental corresponde a una fracción  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$  azulénica.

Por lo tanto, hemos localizado trece átomos de carbono, es decir,

---

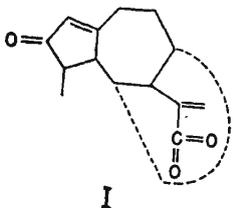
\* Agradecemos al Dr. C. Djerassi y a Syntex, S. A., la determinación de las dispersiones rotatorias.

diez carbonos distribuidos en el núcleo del perhidro azuleno, tres en la lactona de cinco miembros y el grupo metileno exocíclico conjugado con el carbonilo de la lactona. Si, según parece, la mexicanina E está biogénicamente relacionada con otras lactonas, esta lactona puede tener un grupo metilo en C<sub>4</sub> ó en C<sub>10</sub>. En efecto, la determinación de C metilos, indica que la mexicanina E tiene solamente un grupo metilo, mientras que la tetrahidromexicanina E mostró dos grupos metilo (el segundo grupo metilo en el derivado tetrahidro se forma por la hidrogenación del metileno exocíclico conjugado con la lactona) y la evidencia de que el grupo metilo de la mexicanina E se encuentra en C<sub>4</sub>, fue encontrada en la siguiente forma: Cuando el espectro en el ultravioleta de la dihidromexicanina E se lleva a cabo en medio alcalino, se produce un deslizamiento batocrómico del máximo original. El nuevo máximo se encuentra a 236 m $\mu$  y corresponde a una doble ligadura tetrasustituida conjugada con la cetona. Este deslizamiento puede explicarse suponiendo un corrimiento de la doble ligadura C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, en conjugación con la cetona, y debe existir un grupo metilo en C<sub>4</sub> para explicar el deslizamiento batocrómico. Al tratar con álcali a la isotenulina para producir desacetilneotenulina se observa un deslizamiento semejante (5). Además, cuando la dihidromexicanina E se trata con hidróxido de potasio metanólico, se obtiene una lactona aceitosa ( $\lambda$  max. 236 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 11200), que muestra bandas en el infrarrojo a 1760 ( $\gamma$ -lactona), a 1690 y 1635 cm<sup>-1</sup> (ciclopentenona). La fuerte banda a 1635 cm<sup>-1</sup> es del mismo tipo que la de la geigerina (10) y la desacetilneotenulina (5) que tienen una doble ligadura conjugada en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. De la lactona aceitosa, se preparó una dinitrofenilhidrazona de color rojo ( $\lambda$  max. 386 m $\mu$ ).

El tratamiento alcalino de la tetrahidromexicanina E, produjo también una lactona aceitosa, cuyas dinitrofenilhidrazona y semicarbazona cristalinas resultaron isómeros de las obtenidas de la tetrahidromexicanina E. Atribuimos este cambio a la epimerización del centro asimétrico vicinal al grupo carbonilo lactónico. Herz y Mitra (11), han reportado una reacción similar en la serie de la helenalina, que probablemente produjo la epimerización del centro asimétrico en C<sub>11</sub>.

Teniendo en cuenta los datos analíticos y de degradación que hemos descrito, le hemos asignado tentativamente a la mexicanina E la

estructura parcial I. Por razones biogénicas la cadena de isopropilo que constituye la lactona, probablemente está ligada a C<sub>7</sub>. Proseguimos nuestras investigaciones con objeto de obtener datos sobre la posición y orientación de la lactona.



### PARTE EXPERIMENTAL\*

La mexicanina E se obtuvo por cromatografía del extracto clorofórmico de la planta. Para evitar rearrreglos inconvenientes de las lactonas (1), se usó como adsorbente alúmina lavada con acetato de etilo y secada a 90° al vacío.

La mexicanina E mostró p. f. 100.5-101.5° (prismas de éter-hexano);  $[\alpha]_D^{25}$ -47°; reacciones de Legal y Tollens positivas;  $\lambda$  max. 218, 318  $\mu$ ;  $\epsilon$ , 18200, 77;  $\nu$  max. 1760, 1700 y 1588  $\text{cm}^{-1}$ .

<i>Andl.</i> Calc. para C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> :	C, 72.39; H, 6.94; O, 20.67;
	1 C-metilo, 6.45
Encontrado:	C, 72.28; H, 7.10; O, 21.02;
	C-metilo, 6.07

La dinitrofenilhidrazona de mexicanina E mostró p. f. 219-221°

\* Los puntos de fusión se determinaron en el bloque de Koffler; las rotaciones se determinaron en cloroformo a 22°. Los espectros de absorción en el ultravioleta se determinaron en solución de etanol al 95%, a menos que se indique lo contrario, en un espectrofotómetro Beckman DK2. Los espectros en el infrarrojo se hicieron en solución de cloroformo, a menos que se indique lo contrario, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de doble haz. Los microanálisis fueron hechos por el Dr. Franz Pascher, Bonn, Alemania y los análisis del grupo C-metilo por el Dr. J. M. L. Cameron, Departamento de Química, Universidad de Glasgow, Inglaterra.

(prismas de color rojo oscuro de cloroformo metanol),  $\lambda$  max. ( $\text{CHCl}_3$ ) 386  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 23300.

*Anál.* Calc. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$ : C, 58.25; H, 4.89; O, 23.28; N, 13.58  
Encontrado: C, 58.11; H, 4.76; O, 23.02; N, 13.86

*Ozonólisis de la mexicanina E.* Se ozonizó con un exceso de ozono una solución de la lactona (0.2 g.) en tetrahidrofurano a  $0^\circ$  durante 30 minutos, se agregaron 5 ml. de agua y se destiló la mayor parte de la solución en una solución acuosa de dimedona (0.14 g.); al concentrar esta solución hasta un pequeño volumen, se obtuvieron 25 mg. de cristales de dimedona-formaldehído, p. f. 183-187°. Cristalizando de metanol acuoso se elevó el p. f. a 187-189°, y no mostró depresión en el p. f. al mezclarse con una muestra auténtica.

*Dibromomexicanina E.* Se trató una solución de la lactona (0.5 g.) en ácido acético (10 ml.) con una solución al 10% de bromo en ácido acético, hasta que persistió un color amarillo pálido. El derivado dibromado cristalizó al diluir con agua (0.75 g.); p. f. 130-131°. La muestra analítica mostró p. f. 131-132° (agujas de acetona-hexano);  $[\alpha]_D^{25}$  30°;  $\lambda$  max. 210  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 12000;  $\nu$  max. 1755 y 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anál.* Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$ : C, 42.88; H, 4.11; O, 12.24;  
Br, 40.76.  
Encontrado: C, 43.20; H, 4.11; O, 12.28;  
Br, 40.28.

*Bromomexicanina E.* Se reflujo durante 5 horas el derivado dibromado anterior (0.5 g.) en etanol (50 ml.). Se evaporó la solución al vacío hasta un volumen pequeño, se diluyó con agua y se extrajo con cloroformo; al evaporar el disolvente quedó un residuo aceitoso que cristalizó de éter, produciendo 140 mg. de prismas, p. f. 146-149°; por recristalización de acetona-hexano se elevó el p. f. a 153-154°;  $[\alpha]_D^{25}$  33°;  $\lambda$  max. 244  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 8100;  $\nu$  max. 1760, 1715, 1660, 1588  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anál.* Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ : C, 54.03; H, 4.85; O, 15.42;  
Br, 25.68.  
Encontrado: C, 53.25; H, 5.27; O, 15.19;  
Br, 25.96.

*Dihidromexicanina E.* Se hidrogenó una solución de mexicanina E (2 g.) en acetato de etilo (50 ml.) con catalizador de Adams (0.1 g.), hasta que absorbió un equivalente de hidrógeno. Se filtró el catalizador y se evaporó la solución hasta sequedad. El residuo aceitoso cristalizó de éter, produciendo 0.595 g. de prismas, p. f. 105-108°; posteriores cristalizaciones de acetona-hexano elevaron el p. f. a 130-131°;  $[\alpha]_D^{25}$ -175°;  $\lambda$  max. 224, 316-318 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 9550, 52 [en medio alcalino (se agregaron 5 gotas de hidróxido de sodio al 10%),  $\lambda$  max. 236 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 10800];  $\nu$  max. 1760, 1700 y 1590 cm<sup>-1</sup>.

*Anál.* Calc. para C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: C, 71.77; H, 7.74; O, 20.49.  
Encontrado: C, 71.48; H, 7.53; O, 20.80.

La *dinitrofenilhidrazona de la dihidromexicanina E* mostró p. f. 236-237° (agujas color rojo anaranjado de cloroformo-metanol),  $\lambda$  max. (CHCl<sub>3</sub>) 384 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 22000.

*Anál.* Calc. para C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>: C, 57.96; H, 5.35; O, 23.17;  
N, 12.52.  
Encontrado: C, 58.26; H, 5.58; O, 22.69;  
N, 13.19

*Tratamiento alcalino de la dihidromexicanina E.* A una solución de dihidromexicanina E (0.4 g.) en metanol (20 ml.) se agregó una solución de hidróxido de sodio (0.4 g.) en agua (3 ml.). Se reflujo la mezcla durante una hora. Se aciduló con ácido acético y se concentró al vacío hasta un volumen pequeño, se diluyó después con agua y se extrajo con cloroformo. El extracto clorofórmico se evaporó hasta sequedad y el residuo aceitoso (0.36 g.) mostró  $\lambda$  max. 236 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 11200;  $\nu$  max. 1760, 1690 y 1635 cm<sup>-1</sup>. El aceite no cristalizó aun después de cromatografiarlo. La dinitrofenilhidrazona cristalina obtenida de esta lactona aceitosa, mostró p. f. 210-213° (prismas color rojo oscuro de cloroformo-metanol),  $\lambda$  max. (CHCl<sub>3</sub>), 386 m $\mu$ ;  $\epsilon$ , 21758.

*Anál.* Calc. para C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>: C, 57.96; H, 5.35; O, 23.17;  
N, 13.52.  
Encontrado: C, 58.19; H, 5.90; O, 23.14;  
N, 13.58.

*Tetrahidromexicanina E.* Tal como se describió anteriormente, se hidrogenaron 2 g. de mexicanina E hasta que absorbieron dos equivalentes de hidrógeno. Se filtró el catalizador y se evaporó la solución hasta sequedad. El residuo aceitoso cristalizó de éter, en forma de prismas (1.07 g.); p. f. 98-100°. Cromatografiando en alúmina las aguas madres, se obtuvieron 420 mg. más, p. f. 97-99°. La muestra analítica mostró p. f. 101-102°;  $[\alpha]_D + 67^\circ$ ;  $\nu$  max. 1755, 1728  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anal.* Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : C, 71.17; H, 8.53; O, 20.31;  
2 C-metilos, 12.69.  
Encontrado: C, 70.85; H, 8.52; O, 20.50;  
C-metilo, 11.46.

*Hidrogenación de la dihidromexicanina E.* En las mismas condiciones descritas anteriormente se hidrogenó la dihidromexicanina E (1 g.) y el derivado tetrahidro se obtuvo en forma de prismas (0.78 g.), p. f. 100-102°. Al mezclarse con la muestra anterior no mostró depresión en el p. f., y los espectros en el infrarrojo fueron idénticos.

La *dinitrofenilhidrazona de tetrahidromexicanina E* se obtuvo de metanol en forma de agujas anaranjadas; p. f. 233-234°;  $\lambda$  max. ( $\text{CHCl}_3$ ), 362  $\text{m}\mu$ ;  $\epsilon$ , 18000 (La posición de este máximo corresponde a la dinitrofenilhidrazona de una cetona saturada (3).

*Anal.* Calc. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$ : C, 57.68; H, 5.81; O, 23.05;  
N, 13.46.  
Encontrado: C, 57.41; H, 5.83; O, 22.82;  
N, 13.15.

La *semicarbazona de tetrahidromexicanina E* mostró p. f. 231-233° (d.) (prismas de metanol).

*Anal.* Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$ : C, 61.41; H, 7.90; O, 16.36;  
N, 14.33.  
Encontrado: C, 61.29; H, 7.85; O, 16.41;  
N, 14.15.

*Desoxotetrahidromexicanina E.* Se disolvieron 1.5 g. de tetrahidrolactona en 12 ml. de ácido acético, se agregaron 1.5 ml. de etandiol y 1 ml. de ácido perclórico al 70%. Se dejó la mezcla a temperatu-

ra ambiente durante 3 horas. Se diluyó la solución con cloroformo, se lavó con agua y con solución de hidróxido de sodio al 5% y agua de nuevo, y se evaporó el extracto hasta sequedad. Se disolvió el residuo aceitoso (1.55 g.) en 100 ml. de etanol, se agregaron 15 g. de níquel Raney y se reflujo la mezcla agitando mecánicamente durante 17 horas. Se filtró el níquel y se evaporó la solución hasta sequedad. Cristalizando el residuo aceitoso de hexano se obtuvieron 0.95 g. de agujas prismáticas, p. f. 65-68°. Cristalizaciones posteriores de hexano elevaron el p. f. a 73°;  $[\alpha]_D + 51^\circ$ ;  $\nu$  max. 1760  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anál. Calc.* para  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C, 75.63; H, 9.97; O, 14.39.

*Encontrado:* C, 75.42; H, 9.93; O, 15.00.

*Tratamiento alcalino de la tetrahidromexicanina E.* Se mezcló una solución de tetrahidromexicanina E (0.4 g.) en metanol (30 ml.) con una solución de hidróxido de sodio (0.4 g.) en agua (3 ml.) y se reflujo durante una hora. Se continuó trabajando de manera semejante al tratamiento alcalino de la dihidrolactona. El residuo aceitoso (0.32 g.) mostró máximo a 1755  $\text{cm}^{-1}$ . La dinitrofenilhidrazona preparada con esta lactona aceitosa mostró p. f. 199-200° (agujas amarillas de cloroformo-metanol).  $\lambda$  max. ( $\text{CHCl}_3$ ), 362  $\mu$ ;  $\epsilon$ , 16770.

*Anál. Calc.* para  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$ : C, 57.68; H, 5.81; O, 23.05;  
N, 13.46.

*Encontrado:* C, 57.52; H, 5.95; O, 23.31;  
N, 13.11.

La semicarbazona mostró p. f. 227-228° (prismas de metanol).

*Anál. Calc.* para  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$ : C, 61.41; H, 7.90; O, 16.36;  
N, 14.33.

*Encontrado:* C, 61.14; H, 7.89; O, 16.73;  
N, 14.12.

*Aromatización de la tetrahidromexicanina E.* Se disolvieron 3 g. de tetrahidrolactona en 40 ml. de tetrahydrofurano; se agregaron 3 g. de borohidruro de sodio y 0.5 ml. de agua. Se reflujo la mezcla durante 5 horas; se concentró a un volumen pequeño, se diluyó con agua y

se aciduló con ácido acético. Se extrajo el precipitado aceitoso con cloroformo, se lavó con agua y se evaporó hasta sequedad. El residuo de consistencia gomosa, (2.73 g.) solamente dio en el infrarrojo el máximo de la  $\gamma$ -lactona a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Este residuo, en porciones de 200 mg. se deshidrogenó durante 20 minutos a  $320\text{-}325^\circ$  bajo nitrógeno, con carbón paladizado al 10% (200 mg.). El producto combinado se disolvió en hexano y se pasó a través de alúmina desactivada (20 g.); se extrajo la porción azul con ácido fosfórico al 88%, se diluyó después con agua fría y se extrajo con hexano. Se lavó el extracto con agua y se evaporó hasta sequedad. Se disolvió el aceite azul (35 mg.) en etanol y se agregó trinitrobenzeno (50 mg.). La solución cristalizó al concentrarla a un volumen pequeño produciendo agujas de color negro-café con brillo metálico, p. f.  $97\text{-}99^\circ$ . Varias cristalizaciones de metanol elevaron el p. f. a  $107\text{-}109^\circ$ .

<i>Anal.</i> Calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3$ :	C, 60.45; H, 4.82; O, 24.16;
	N, 10.58.
Encontrado:	C, 60.05; H, 5.19; O, 23.74;
	N, 10.44

*Aislamiento de la helenalina.* Se recolectó *Helenium mexicanum* en las cercanías de Nochistlán (Oaxaca) en mayo, cuando la planta estaba en floración; se secó y sin incluir las raíces se pulverizó en un molino. Se procesó el extracto clorofórmico de la planta (1 kg.) siguiendo el método de Herz, *et al.* (12). Después de tratar el residuo (38 g.) con acetato de plomo, cristalizó de benceno, produciendo 7.3 g. de helenalina, p. f.  $167\text{-}169^\circ$ , que al mezclarla con una muestra auténtica no mostró depresión en el p. f. y los espectros en el infrarrojo fueron idénticos.

Se cromatografiaron las aguas madres en alúmina (lavada con acetato de etilo). Las fracciones cristalinas obtenidas con benceno, recristalizadas de benceno, produjeron 9.2 g. de helenalina, p. f.  $168\text{-}170^\circ$ . No se pudo aislar ninguna otra lactona de esta planta.

## RESUMEN

Se han obtenido datos analíticos y de degradación que indican que la mexicanina E, es una lactona azulogénica que representa el pri-

mer miembro de un nuevo tipo de lactonas sesquiterpénicas con catorce átomos de carbono solamente.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. Romo de Vivar y J. Romo, *Ciencia (Méx.)* 21, 33 (1961).
2. H. Abu-Shady y T. O. Soine, *J. Amer. Pharm. Assn.*, 42, 387 (1953); L. Bernardi y G. Büchi, *Experientia*, 13, 466 (1957).
3. E. A. Braude y E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 498 (1945); J. D. Roberts y C. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 214 (1946); C. Djerassi y E. Ryan, *Ibid.*, 71, 1000 (1949).
4. R. Adams y W. Herz, *Ibid.*, 71, 2546 (1949).
5. D. H. R. Barton y P. de Mayo, *J. Chem. Soc.*, 142 (1956).
6. B. H. Braun, W. Herz y K. Rabindran, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4423 (1956).
7. G. Büchi y D. Rosenthal, *Ibid.*, 78, 3860 (1956).
8. C. Djerassi, J. Osiecki y W. Herz, *J. Org. Chem.*, 22, 1361 (1957).
9. J. Simonsen y D. R. Barton, "The Terpenes", Vol. III. Cambridge University Press, 1952 y A. J. Haagen-Smith en "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", L. Zechmeister, Vol. XII, Springer Verlag, Vienna, 1955, pp. 1-43.
10. G. W. Perold, *J. S. African Chem. and Ind.*, 8, 12 (1955); D. H. R. Barton y J. E. D. Levisalles, *J. Chem. Soc.*, 4518 (1958).
11. W. Herz y R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4876 (1958).
12. W. Herz, R. B. Mitra, K. Rabindran y W. A. Rodhe, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1481 (1959).