

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx., XI págs. 15-21 (1959).

ESTUDIO DE LA *EUPHORBIA HIRTA* VAR. *PROCUMBENS*,  
DEL *PEDILANTUS CALCARATUS* Y DEL *PEDILLANTUS*  
*TEHUACANUS*

H. Estrada

Contribución N° 116 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, Febrero 21 de 1959.

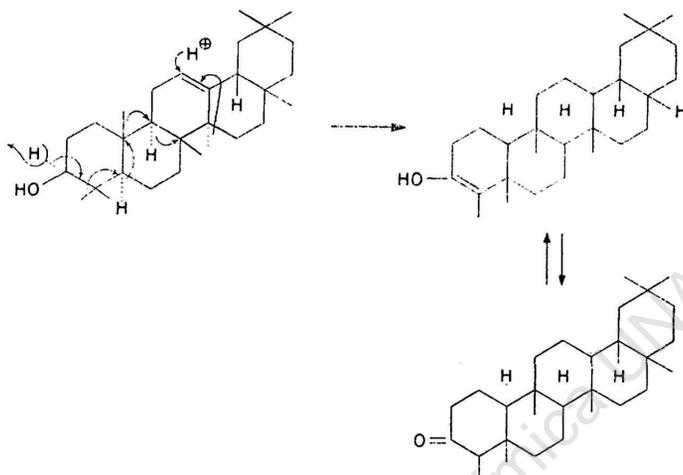
Continuando nuestras investigaciones sobre triterpenos aislados de plantas mexicanas (1, 2, 3, 4, 5) y en especial del género *Euphorbia* (6), se estudió la *Euphorbia hirta* var. *Procumbens*\* conocida con el nombre vulgar de "hierba de la golondrina".\*\* Se encontró que esta planta contiene dos triterpenos que son la fridelina (Ia) y la  $\beta$  amirina (IIa) cuya coexistencia en una misma planta se demuestra por primera vez. (Paralelamente a este trabajo y prácticamente al mismo tiempo, Takemoto y Yahagi (7) aislaron de las hojas del *Rhododendron metternichii*, ácido ursólico, epi-fridelanol, fridelina,  $\beta$  amirina y probablemente  $\alpha$ -amirina).

La presencia conjunta de estos dos triterpenos (fridelina y  $\beta$  amirina) puede servir de apoyo a la hipótesis de Corey y Ursprung (8), quienes consideran a la  $\beta$ -amirina como un precursor biológico de la fridelina y la transformación del uno en el otro la explican mediante el siguiente rearrreglo:

---

\* Se agradece al Dr. F. Miranda del Instituto de Biología de esta Universidad, el haber clasificado botánicamente esta especie.

\*\* Tesis de E. Blando presentada a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México para obtener el título de Químico en marzo de 1958.



Los mismos autores han demostrado que el tratamiento del 3β fridelanol con una variedad de reactivos ácidos lo transforman en Δ<sup>13</sup>(<sup>18</sup>) oleaneno, con lo que se comprueba la íntima relación que existe entre los derivados del fridelano y del oleaneno.

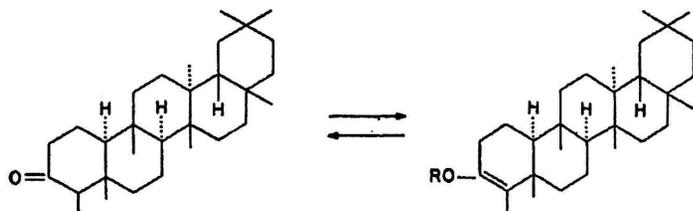
Tanto la fridolina (Ia) como la β-amirina (IIa) obtenidas de la *Euphorbia hirta* var. *Procumbens*, fueron identificadas por medio de los espectros en el infrarrojo, y por los puntos de fusión de mezclas con muestras auténticas.

La β-amirina fue transformada en acetato (IIb), benzoato (IIc), cetona (III) y acetato de diendiona (IV) identificados por sus constantes físicas.

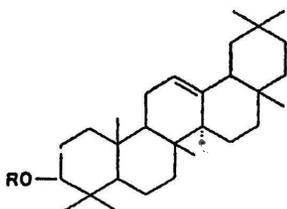
Acompañando a los triterpenos (Ia y IIa) se encuentran β sitosterol (V) que fue identificado en la forma usual, y un hidrocarburo que probablemente es hentriacontano. Recientemente se ha reportado el aislamiento en una morácea, de fridolina y β-sitosterol (9).

Del *Pedilantus calcaratus* (sinónimos: *P. aphilus*, *P. cymbiferus*) se aisló fridolina (Ia) la que se identificó por medio de sus constantes físicas y las de sus derivados:\* benzoato de enol (Ib), 3β fridelanol (VIa), acetato de 3β fridelanol (VIb) y fridelano (VIc).

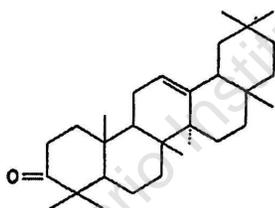
\* Se agradece al Dr. E. J. Corey de la Universidad de Illinois, Urbana, U. S. A., el envío de muestras auténticas de fridolina y 3β fridelanol y al Dr. C. Djerassi, de la Universidad de Stanford la determinación de la dispersión rotatoria.



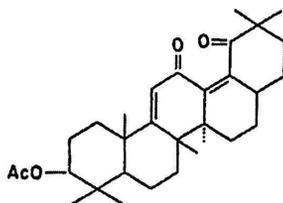
I<sub>a</sub> R=H  
I<sub>b</sub> R=Bz



II<sub>a</sub> R=H  
II<sub>b</sub> R=Ac  
II<sub>c</sub> R=Bz



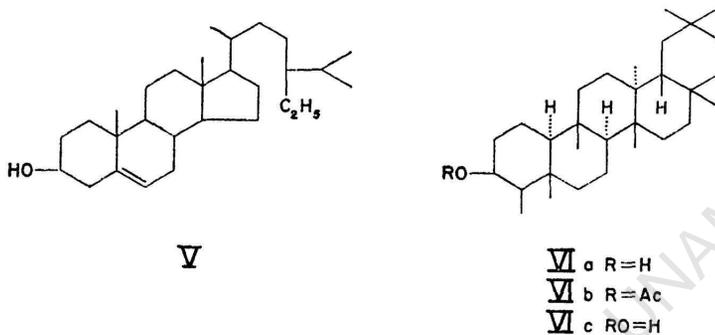
III



IV

La fridelina se puede sublimar a presión ordinaria entre dos cubreobjetos separados unos 2 mm. entre sí. En esta forma se puede observar en el microscopio el desarrollo del proceso, obteniéndose al final cristales de fridelina con aspecto de hexágonos.

Por último, del *Pedilantus tehuacanus* se aisló fridelina (Ia) la que se identificó por medio de sus constantes y por las de su derivado fridelano (VIc).



### PARTE EXPERIMENTAL\*

#### *Aislamiento de triterpenos de la Euphorbia hirta var. Procumbens.*

12 Kg. de la planta seca y molida, recolectada en la explanada de la Ciudad Universitaria, se extranjerón siete veces con 20 l. de etanol; la eliminación del disolvente dejó un residuo seco de 1.463 Kg. El extracto seco se procesó en la forma usual (2). La saponificación de la fracción neutra (567 g.), produjo 150 g. de alcoholes; la cromatografía de 100 g. de esta fracción produjo solamente tres fracciones de productos cristalinos, estando el resto constituido por aceites que no se estudiaron. La elución con hexano-benceno 1:1 produjo 4.46 g. de un hidrocarburo con punto de fusión de 62 a 64°, que no dio depresión en un punto de fusión de mezcla con una muestra de hentriacontano [(aislado de la *Euphorbia candelilla*, variedad *Luxurians* (Miranda)] (6).

De la elución benceno-éter 1:1, se obtuvieron 1.7 g. de fridelina con punto de fusión de 270-271°,  $[\alpha]_D^{25} -25.8^{\circ}$ \*; no da depresión en

\* Los puntos de fusión fueron determinados en el bloque de Kofler y todas las rotaciones fueron hechas en solución clorofórmica. Los espectros en el infrarrojo fueron determinados en suspensión en Nujol, en solución clorofórmica y en otros casos en bromuro de potasio, en un aparato de doble haz Perkin-Elmer, modelo 21-C. Los microanálisis fueron llevados a cabo por el Dr. F. Pascher de Bonn, Alemania. Cuando se especifica el % de oxígeno, es por determinación directa y no por diferencia.

el punto de fusión de mezcla con una muestra auténtica y presenta el mismo espectro en el infrarrojo.

De la elución con cloroformo 100% se obtuvieron 4.7 g. de  $\beta$  amirina con punto de fusión de 180-181°, que por recromatografía, recristalizaciones de cloroformo metanol y sublimación al vacío, fundió de 191 a 195°;  $[\alpha]_D +82.1^\circ$ .

La  $\beta$  amirina fue convertida en

a) Acetato, p. f. 235-236°,  $[\alpha]_D +73.3^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo (Nujol) presenta dos bandas características en 1725  $\text{cm}^{-1}$  y 1240  $\text{cm}^{-1}$ .

Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ : C, 81.99; H, 11.18; O, 6.83  
Encontrado: C, 81.93; H, 11.02; O, 7.39

b) Cetona, p. f. 162-164°,  $[\alpha]_D +115^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo (Nujol) presenta la banda característica del agrupamiento carbonilo en la región de 1710  $\text{cm}^{-1}$ .

Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ : C, 84.84; H, 11.39; O, 3.77  
Encontrado: C, 85.27; H, 11.46; O, 3.65

c) Benzoato, p. f. 246-247°,  $[\alpha]_D +84.9^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo (Nujol) presenta bandas en 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$  y 1270  $\text{cm}^{-1}$ .

d) Acetato de diendiona, p. f. 244-247°,  $[\alpha]_D -85.5^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo (Nujol y cloroformo) es idéntico al de una muestra auténtica.

De la elución cloroformo metanol 9:1, se obtuvo  $\beta$  sitosterol con p. f. 138-140°,  $[\alpha]_D -45.5^\circ$ , no da depresión en un punto de fusión mixto con una muestra auténtica; el espectro en el infrarrojo (Nujol) es igual al de la muestra.

De la fracción ácida obtenida de la saponificación de la fracción neutra, se metilaron 5 g. con diazometano y se logró aislar por cromatografía de los ésteres metílicos, una cantidad muy pequeña de una sustancia intensamente colorida, verde oscuro, con p. f. de 205-206°, que no fue suficiente para su caracterización.

*Aislamiento de triterpenos del Pedilantus calcaratus*  
(sinónimos: *P. aphilus*, *P. cymbiferus*)

5 Kg. de la planta seca y molida (recolectada a la altura del kilómetro 220 de la carretera México a Tehuacán) se extrajeron en la forma usual con etanol (2). Se obtuvo un residuo seco de 1.208 Kg. del que se separó la fracción neutra (684 g.). La saponificación de 359 g. de productos neutros produjo 321 g. de alcoholes; de la cromatografía de 20 g. de esta fracción se obtuvieron 300 mg. de fridelina, con p. f. de 252-254.5°;\* no da depresión en un punto de fusión de mezcla con una muestra auténtica suministrada por el Dr. E. J. Corey de la Universidad de Illinois,  $[\alpha]_D -23.1^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo es igual al de la muestra auténtica. La curva de la dispersión rotatoria es igual a la de otra muestra suministrada por el Dr. C. Djerassi, de la Universidad de Stanford.

De la fracción glucosídica (430 g.) se hidrolizaron 310 g. de la misma, de acuerdo con la técnica usual (2). La cromatografía de la fracción neutra triterpénica (9 g.) produjo 530 mg. de fridelina; esta fue convertida en:

a) Benzoato del enol, p. f. 249 a 265.5°, el espectro en el IR (cloroformo) presenta bandas características a 1684  $\text{cm}^{-1}$  y a 1263  $\text{cm}^{-1}$ ; no da depresión en un punto de fusión de mezcla con una muestra auténtica.

b) 3 $\beta$ -Fridelanol, p. f. 293.5-294°  $[\alpha]_D +29.2^\circ$ ; el espectro en el

---

\* Se han reportado varios valores para el p. f. y para las rotaciones específicas de la fridelina:

P. f. de 255 a 261°; $[\alpha]_D -29.4^\circ$	(10)
P. f. de 255 a 262°; $[\alpha]_D -21^\circ$	(11)
P. f. de 261 a 264°; $[\alpha]_D -21^\circ$ y $[\alpha]_D -25^\circ$	(12)
P. f. de 261 a 265°; $[\alpha]_D -22^\circ$	(13)
P. f. de 262 a 263°; $[\alpha]_D -21^\circ$	(14) (15)

Brun (15) ha determinado valores en el punto de fusión que van de los 250 a los 264° y rotaciones de  $-17^\circ$  a  $-22^\circ$ .

La fridelina sublima en el bloque de Kofler entre 161 y 197° a presión ordinaria, y entre 150 y 175° a 0.3 mm. En capilar cerrado, en el bloque de Berl, muestra un p. f. 267-267.5°.

infrarrojo es igual al de una muestra auténtica; no da abatimiento en un punto de fusión de mezcla con la muestra auténtica.

Calculado para $C_{30}H_{52}O$ :	C, 84.04; H, 12.23; O, 3.73
Encontrado:	C, 83.56; H, 12.12; O, 3.80

c) Acetato de 3  $\beta$  fridelanol, p. f. 279-280.5°;  $[\alpha]_D +25.8^\circ$ ; el espectro en el infrarrojo (cloroformo) presenta bandas características a 1725  $cm^{-1}$ , y de 1250 a 1198  $cm^{-1}$ .

d) Fridelano, por reducción de Wolf-Kishner, p. f. 238-240°; el espectro en el infrarrojo (en pastilla de bromuro de potasio) no presenta la banda de carbonilo.

*Aislamiento de Triterpenos del Pedilantus tehuacanus.*

6 Kg. de la planta molida y seca (recolectada en la misma región en donde se obtuvo el Pedilantus calcaratus) se extrajeron con etanol en la forma usual. La cromatografía de la fracción neutra produjo fridelina.

BIBLIOGRAFIA

1. C. Djerassi, J. A. Henry, A. J. Lemin y T. Ríos. *Chem. & Ind.*, 1520 (1955).
2. C. Djerassi, A. Bowers, S. Burstein, H. Estrada, J. Grossman, J. Herrán, A. J. Lemin, A. Manjarrez y S. C. Pakrashi. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2312 (1956).
3. C. Djerassi, J. A. Henry, A. J. Lemin, T. Ríos y G. H. Thomas, *Ibid*, 78, 3783 (1956).
4. C. Djerassi, S. Burstein, H. Estrada, A. J. Lemin, A. E. Lippman, A. Manjarrez, y H. G. Monsimer. *Ibid*, 79, 3525 (1957).
5. C. Djerassi. *Festschrift Arthur Stoll* 330 (1957). Birkäuser Basel (1957).
6. H. Estrada. *Bol. inst. quim. univ. nal. auton. Mex.* VIII 45, (1956).
7. T. Takemoto y N. Yahagi *Yakugaku Zasshi* 78, 304 (1958) cf. C. A. 52, 12892f (1958).
8. E. J. Corey y J. J. Ursprung. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5041 (1956).
9. I. R. Bick y P. S. Clezy. *Chem. & Ind.* 631 (1958).
10. N. L. Drake y R. P. Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1570 (1935).
11. G. Brownlie, F. S. Spring, R. Stevenson y W. S. Strachan. *J. Chem. Soc.*, 2419 (1956).
12. J. L. Courtney y R. M. Gascoigne. *Ibid*. 2115, (1956).
13. P. R. Jefferies. *Ibid*. 473, (1954).
14. A. Meyer, O. Jeger, y L. Ruzicka. *Helv. Chim. Acta.* 33, 672 (1950).
15. T. Brunn. *Acta Chem. Scand.* 8, 71 (1954).