

CONSTITUYENTES DEL *HELENIUM MEXICANUM* H. B. K.*

A. Romo de Vivar y J. Romo.

Contribución N° 117 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Del *Helenium Mexicanum* H. B. K., una hierba amarga que se encuentra ampliamente distribuida en la parte central de México, hemos aislado helenalina y cuatro nuevas lactonas que proponemos llamar provisionalmente mexicaninas A, B, C y D. La mexicanina A, $C_{15}H_{18}O_4$, prismas, p. f. 138-140°, $[\alpha]_D -27^\circ$ ($CHCl_3$) (encontrado: C, 68.78; H, 6.95; O, 24.59. Calc. para C, 68.68; H, 6.92; O, 24.40), muestra banda en el infrarrojo a 3400 (banda de oxhidrido), una banda ancha a 1750 (lactona γ y otro grupo carbonilo), bandas débiles a 1652 (grupo metileno conjugado con una lactona) y a 1630 cm^{-1} (doble ligadura C-C). En la región ultravioleta mostró λ máx. a 212 $m\mu$; ϵ , 8400 [grupo metileno conjugado con una lactona como la presente en la alantolactona (1) y la helenalina (2)]. La mexicanina A da reacciones de Legal y de Tollens fuertemente positivas, produce una oxima, p. f. 191-192° (desc.) y un monoacetato, p. f. 150° (Encontrado C, 67.26; H, 6.72. Calc. para $C_{17}H_{20}O_5$: C, 67.09; H, 6.62).

La mexicanina B es una lactona, $C_{17}H_{24}O_5$, p. f. 212-214°, $[\alpha]_D +39^\circ$ ($CHCl_3$) (Encontrado: C, 66.01; H, 7.87. Calc.: C, 66.21; H, 7.84), sus reacciones de Legal y Tollens son negativas. No muestra absorción en la región ultravioleta; en el espectro infrarrojo muestra bandas a 3400 y 1760 cm^{-1} (grupo oxhidrido y lactona γ). Se obtuvo

* Traducido de Chemistry and Industry 882 (1959) con permiso de los editores.

un monoacetato, p. f. 179-180° (Encontrado: C, 65.19; H, 7.34. Calc. para $C_{19}H_{26}O_6$: C, 65.12, H, 7.48).

La mexicanina C, p. f. 251-252°, $[\alpha]_D -80^\circ$ ($CHCl_3$), el análisis concuerda para $C_{15}H_{20}O_4$. (Encontrado: C, 68.29; H, 7.50; O, 24.39. Calc. C, 68.16; H, 7.63; O, 24.21) y muestra (en $CHCl_3$), bandas de absorción en la región del infrarrojo a 3400 (grupo oxhidrilo), 1760 (lactona de cinco miembros) 1705 y 1585 cm^{-1} (ciclo-pentenona); se confirmó la presencia de una cetona $\alpha\beta$ no saturada, del mismo tipo que la encontrada en la helenalina² y tenulina^{3,4}, por el espectro ultravioleta, λ máx. 226 $m\mu$; ϵ , 8600. La mexicanina C tiene un grupo oxhidrilo secundario, el cual produce un acetato p. f. 181-182° (Encontrado: C, 66.51; H, 7.16; O, 26.01. Calc. para $C_{17}H_{22}O_6$: C, 66.65; H, 7.24; O, 26.11). El grupo oxhidrilo puede oxidarse con trióxido de cromo para producir la correspondiente dicetona (dehidro-mexicanina C), p. f. 182-184° (Encontrado: C, 68.68; H, 7.23; O, 24.18. Calc. para $C_{15}H_{18}O_4$: C, 68.68; H, 6.92; O, 24.40). Hidrogenando la mexicanina C se obtuvo un derivado dihidro, p. f. 173-175° (Encontrado: C, 68.24; H, 8.29; O, 24.07. Calc. para $C_{15}H_{22}O_4$: C, 67.64; H, 8.33; O, 24.03). Su acetato mostró p. f. 119-120° (Encontrado: C, 65.86; H, 7.73; O, 25.67. Calc. para $C_{17}H_{20}O_5$: C, 66.21; H, 7.84; O, 25.25); la oxidación con trióxido de cromo produjo la dihidro-dehidro-mexicanina C, p. f. 172-174° (Encontrado: C, 68.53; H, 7.71; O, 24.04. Calc. para $C_{15}H_{20}O_4$: C, 68.16; H, 7.63; O, 24.21). Hidrogenando la dehidro-mexicanina C se obtuvo la misma dicetona. La mexicanina C pudo correlacionarse con la tetrahydro-helenalina puesto que tratando el acetato de tetrahydro-helenalina con carbonato de potasio metanólico se obtuvo el epímero C (11), p. f. 174-175° [tal como Herz y Mitra (5) encontraron en las series 3-desoxo] que resultó ser idéntico a la dihidro-mexicanina C.

La mexicanina D se aisló en una cantidad muy pequeña, p. f. 252-253°, $[\alpha]_D +107^\circ$ ($CHCl_3$), el análisis concuerda para $C_{15}H_{18}O_4$ (Encontrado: C, 68.37; H, 7.00. Calc.: C, 68.68; H, 6.92); muestra λ máx. 236 $m\mu$; ϵ , 13000, en la región ultravioleta, que corresponde a una doble ligadura tetrasustituida conjugada con una cetona, semejante al cromoforo encontrado en la geigerina (6,7). En la región del infrarrojo mostró ($CHCl_3$) bandas a 3380 (grupo oxhidrilo), 1755 (γ lactona), 1695 (ciclo-pentenona) y 1635 cm^{-1} (banda fuerte de

doble ligadura C-C). Las reacciones de Legal y Tollens de la mexicana D son negativas.

Continuamos trabajando en la estructura de estas lactonas.

BIBLIOGRAFIA

1. Ruzicka, L., Pieth, P., Reichstein, T. y Ehmann, L., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 268 (1933).
2. Büchi, C. y Rosenthal, D., *J. Amer. chem. Soc.*, **78**, 3860 (1956).
3. Ungnade, H. E. y Hendley, E., *ibid.*, **70**, 3921 (1948).
4. Barton, D. H. R. y Mayo, P. de, *J. chem. Soc.*, 142 (1956).
5. Herz, W. y Mitra, R. B., *J. Amer. chem. Soc.*, **80**, 4876 (1958).
6. Perold, G. W., *J. S. African Chem. Ind.*, **1**, 12 (1955).
7. Barton, D. H. R. y Levisalles, J. E. D., *J. Chem. Soc.*, 4518 (1958).

Repositorio Instituto de Química UNAM