

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Facultad de Químicas
Departamento de Química Orgánica

Escuela Universitaria Politécnica de Las Palmas de G^a C^a.
Cátedra de Química

" EXPLORACION QUIMIOTAXONOMICA DE LAS LAURACEAS Y
OTRAS FAMILIAS DE ENDEMISMOS CANARIOS "

MEMORIA

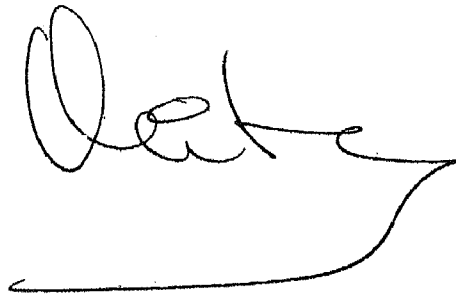
que para aspirar al
Grado de Licenciado
en Ciencias Químicas
presenta

Miguel Angel Suárez de
Tangil Navarro

La Laguna, Junio de 1979

El presente trabajo de Licenciatura en Químicas (Tesis), ha sido realizado en los Laboratorios de Química Orgánica de la Escuela Universitaria Politécnica de Las Palmas de Gran Canaria, bajo la dirección del Dr. D. Rafael Estévez Foyes, Catedrático de Química de dicho Centro, habiendo sido supervisado durante su desarrollo por el Catedrático-Jefe del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de La Laguna Prof. Dr. González y González, a quienes expreso mi agradecimiento por los acertados consejos que han permitido llevar a feliz término este trabajo.

A los Viejos con todo mi
amor y con toda mi
gratitud

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Lete', with a long horizontal flourish extending to the right.

" EXPLORACION QUIMIOTAXONOMICA DE LAS LAURACEAS Y
OTRAS FAMILIAS DE ENDEMISMOS CANARIOS "

Las especies endémicas canarias de la familia de las Lauráceas no han sido estudiadas. En otras Lauráceas han sido encontrados polialcoholes, ácidos, compuestos aromáticos, etc.⁽¹⁾; en las Lauráceas brasileñas se han aislado ultimamente nuevos y numerosos neo-lignanós, sustancias de acción antitumoral⁽²⁻¹⁰⁾. Gottlieb comunicó⁽¹¹⁾ la Quimiosistemática de las Lauráceas atendiendo al estudio de los alcaloides, flavonoides, terpenoides y aryl propanoides, lignanos y neo-lignanós, obtenidos de estas especies.

Con las Umbelíferas canarias ya se ha iniciado el estudio de la *Ferula linkii*, habiendo aislado un nuevo sesquiterpeno⁽¹²⁾, y de la *Astydamia canariensis* los aceites esenciales de los frutos⁽¹³⁾. De la *Bupleurum salicifolium* ya hemos aislado y caracterizado algunos lignanos.

En las Guttíferas de fuera se han citado productos fenólicos policíclicos, flavonas, glucósidos, hidrocarburos terpénicos, etc.⁽¹⁾, habiendo sido hecho un estudio quimiotaxonómico basado en la composición de los aceites esenciales, en el cual se hace mención del *Hypericum canariensis*⁽¹⁴⁾.

Este trabajo consiste en la iniciación de la exploración sistemática de las especies endémicas de las Islas Canarias, de algunas familias, Lauráceas y Guttíferas no estudiadas y poco estudiadas como las Umbelíferas, para su ulterior estudio, atendiendo a la distribución de las ceras en las hojas y frutos.

los frutos, desde 0'06 % (A. ceballos) a 0'20 % en la *Persea indica* (aceite amarillo-rojizo). Las Umbelíferas y Guttíferas rinden un 0'1 %.

Cada uno de los extractos de éter de petróleo se cromatógrafió en columna de gel de sílice con 20 por ciento de nitrato de plata, eluyendo con éter de petróleo, éter de petróleo/benceno al 5 % y éter de petróleo-benceno al 20 % y benceno.

Los productos de las fracciones eluidas con éter de petróleo muestran en los espectros infra-rojo y RMN solamente los picos de los alcanos (ν_{\max} 2980, 2920, 2845, 1468, 1380, 732 y 722 cm^{-1} ; $\tau = 8'76$ intenso, $-\text{CH}_2-$, y 9'08 τ , CH_3 terminal).

Los rendimientos en alcanos de las hojas de las Lauráceas se encuentran entre 0'007 % en la *P. indica* a 0'093 en la *O. footens*. En los frutos de 0'018 (*P. indica*) a 0'029 (*A. ceballos*). Las Umbelíferas 0'05 % y las Guttíferas 0'04 %.

Los alcanos fueron identificados por cromatografía gas-líquido⁽¹⁶⁾, utilizando muestras de alcanos o los tiempos de retención⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Los porcentajes en moles de los alcanos se determinaron calculando las áreas de los picos por el método de triangulación. Los resultados obtenidos se dan en la TABLA V.

En las Lauráceas, el alcano C_{33} solamente se encontró en las hojas (35 -%) y en los frutos (60 %) de la *Apollonia ceballos*. Predominan los alcanos de número ^{par} de átomos de carbono, así, en las hojas de *L. canariensis* ($\text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} = 81\%$), *Ocotea footens* (95 %) y *A. ceballos* (96 %); en la *P. indica* $\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} = 64\%$. En los frutos *O. footens* $\text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} = 83\%$, *P. indica*, $\text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33} = 96\%$, *A. ceballos* $\text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33} = 98\%$. Las relaciones $\text{C}_{31}/\text{C}_{29}$ y $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}$ son mayores en las hojas y frutos de la *A. ceballos* que en las otras especies, indicativo de un mayor desarrollo evolutivo (19).

Los iso-alcanos se encontraron solo en las hojas de la *A. ceballos* ($C_{27}+C_{29}+C_{31} = 64\%$) y en los frutos de la *O. footens* ($C_{29}+C_{31} = 76\%$).

De las Umbelíferas endémicas estudiadas, prácticamente, solo en la *Ferula linkii* se encuentra el C_{30} (3%) y el C_{31} (41%). En la *Bupleurum* predomina el C_{25} ($C_{25}+C_{27} = 60\%$), en la *Astudamia canariensis* el iso-alcano C_{27} ($C_{25}+C_{27} = 57\%$), en la *F. linkii* el $n-C_{31}$ (iso- $C_{29}+C_{31} = 72\%$) y en la *P. hortense* el C_{29} ($C_{27}+C_{29} = 65\%$).

Las dos Guttíferas estudiadas solo mostraron n -alcanos que llegan hasta 29 átomos. Presentan una notable diferencia pues mientras en la *Hypericum reflexum* predominan los alcanos de número impar de átomos de carbono ($C_{27}+C_{25} = 65\%$), en el *H. canariensis* son los de número par ($C_{24}+C_{26} = 57\%$), una anomalía rara en las plantas. En la Bibliografía consultada únicamente llegan casi a igualarse los pares e impares en los troncos de la *Saraca indica* L. (Leguminosae) (20).

Las sustancias de las fracciones eluidas con éter de petróleo/benceno (95:5), dan en los espectros RMN multipletes de baja intensidad entre 4 y 5.5 atribuibles a protones olefínicos. Es de destacar el elevado rendimiento que dieron los frutos de la *P. indica*, 0.12%, con relación a los frutos empleados, sin embargo estos alquenos de largas cadenas no se encontraron en los frutos de la *O. footens*, ni de la *A. ceballos*; tampoco en las Guttíferas, ni en la *A. canariensis*.

Los alquenos se identificaron por cromatografía de gases, utilizando muestras de monoalquenos o por los tiempos de retención.

De forma similar a lo ocurrido con los alcanos, con estos alquenos, también existen notables diferencias, ver la TABLA VI,

Los iso-alcanos se encontraron solo en las hojas de la *A. ceballos* ($C_{27}+C_{29}+C_{31} = 64\%$) y en los frutos de la *O. footens* ($C_{29}+C_{31} = 76\%$).

De las Umbelíferas endémicas estudiadas, prácticamente, solo en la *Ferula linkii* se encuentra el C_{30} (3%) y el C_{31} (41%). En la *Bupleurum* predomina el C_{25} ($C_{25}+C_{27} = 60\%$), en la *Astudamia canariensis* el iso-alcano C_{27} ($C_{25}+C_{27} = 57\%$), en la *F. linkii* el $n-C_{31}$ ($iso-C_{29}+C_{31} = 72\%$) y en la *P. hortense* el C_{29} ($C_{27}+C_{29} = 65\%$).

Las dos Guttíferas estudiadas solo mostraron *n*-alcanos que llegan hasta 29 átomos. Presentan una notable diferencia pues mientras en la *Hypericum reflexum* predominan los alcanos de número impar de átomos de carbono ($C_{27}+C_{25} = 65\%$), en el *H. canariensis* son los de número par ($C_{24}+C_{26} = 57\%$), una anomalía rara en las plantas. En la Bibliografía consultada únicamente llegan casi a igualarse los pares e impares en los troncos de la *Saraca indica* L. (Leguminosae) (20).

Las sustancias de las fracciones eluidas con éter de petróleo/benceno (95:5), dan en los espectros RMN multipletes de baja intensidad entre 4 y 5'5 atribuibles a protones olefínicos. Es de destacar el elevado rendimiento que dieron los frutos de la *P. indica*, 0'12%, con relación a los frutos empleados, sin embargo estos alquenos de largas cadenas no se encontraron en los frutos de la *O. footens*, ni de la *A. ceballos*; tampoco en las Guttíferas, ni en la *A. canariensis*.

Los alquenos se identificaron por cromatografía de gases, utilizando muestras de monoalquenos o por los tiempos de retención.

De forma similar a lo ocurrido con los alcanos, con estos alquenos, también existen notables diferencias, ver la TABLA VI,

No se detectaron iso-alquenos y mientras predominan los de número par de átomos de carbono en el *L.canariensis* ($C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30} = 69\%$) y en la *P.indica* ($C_{26}+C_{28}+C_{30} = 71\%$), en la *A. ceballos* predominan los de nº impar ($C_{27}+C_{29} = 54\%$). En el *Bupleurum salicifolium* predominan los pares ($C_{26}+C_{28} = 58\%$), en la *F.linkii* domina el de C_{26} y en conjunto están muy igualados los pares (48'2 %) y los impares (51 %), mientras en la *P.hortense* hay un claro predominio de los Impares ($C_{27} = 54\%$).

Los productos eluidos con éter de petróleo/benceno (80:20), dan en las cromatografías en capa fina una o dos manchas casi juntas, con R_f menor (0'5) que los alquenos eluidos con éter de petr./benceno (95:5). Los espectros infra-rojo de algunos extractos solo dan bandas de absorción de alquenos, como el de las hojas de la *A.cebillos* ($\nu_{\max} 3040, 1645, 992$ y 912 cm^{-1}), otros como los de la *B.salicifolium* dan picos de grupos carbonilo ($\nu_{\max} 1738, 1272$ y 1175 cm^{-1}) y de olefinas ($\nu_{\max} 958$ y 920 cm^{-1}), otros como los frutos de la *P.indica* dan numerosas bandas de insaturación y de grupos éster. Los espectros RMN del extracto de la *B.salicifolium* muestran dos tripletes, uno a $6'0\tau$ y el otro a $7'72\tau$ que pueden atribuirse a los metilenos de grupos éster, $\text{CH}_2\text{-OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{-}$; el de los frutos de la *P.indica* dió una gran cantidad de picos, multipletes, entre $3'7$ y $5'5\tau$, así como entre $7'3$ y $8'5\tau$, atribuibles a protones olefínicos, algo similar ocurre con los de la *O.footens*, etc.

Por cromatografía gas-líquido se obtuvieron los resultados dados en la TABLA VII, que muestran claras diferencias entre las diferentes muestras.

Actualmente se procede a la separación de las olefinas y esterés, para su identificación.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTI EXPERIMENTAL

Los espectros IR se hicieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 257 en film, los RMN en Perkin - Elmer modelo R 24 B, en deuterio cloroformo y tetrametil silano como referencia interna.

Las cromatografías de gases fueron realizadas en un cromatógrafo Perkin - Elmer modelo F - 11, a temperatura fija y 5 mm/min. de velocidad de carta.

Plantas estudiadas:

Familia de las Lauráceas:

Genero Laurus

Laurus canariensis

Gen. Ocotea

Ocotea foetens

Gen. Persea

Persea indica

Gen. Apollonia

Apollonia ceballos

Familia de las Umbelíferas

Genero Eupatorium

E. soliciifolium

Gen. Astrydamia

A. canariensis

Gen. Ficus

F. linkii

Gen. Petroselinum

P. hortense Hoffmann (no en la isla canaria)

Familia de las Rutíferas

Gen. *Hypoxis*.

H. canariensis

H. reflexum

Extracción.-

Las hojas y frutos de las especies anteriores fueron extraídas por sucesivas maceraciones con cloroformo. Los frutos fueron secados, molidos reducidos a polvo y extraídos de nuevo con el mismo disolvente.

Los resultados se dan en la TABLA I

TABLA I

Resultados de la extracción con CHCl₃

<u>Especie</u>	<u>Hojas ext.</u>	<u>Frutos ext.</u>	<u>Extraído con cloroformo</u>	<u>Porcentaje con relación a las hojas o frutos secos</u>
<i>Zaurus canar.</i>	150 gr	-	6'25 gr	4'17
<i>Cordia foetens</i>	150		6'17	4'11
" "		19 gr (17 secos)	2'31	13'59
<i>Pearcea indica</i>	150		4'27	2'85
" "		225 (50 secos)	13'18	26'36
<i>Andropogon ceb.</i>	150		4'10	2'73
" "		345 (120 secos)	17'83	14'86
<i>Andropogon sal.</i>	100	-	8'12	8'12
<i>Andropogon con.</i>	150	-	4'33	3'10
<i>Andropogon Linkii</i>	35	-	2'72	7'77
<i>Andropogon hort.</i>	60	-	1'70	2'83
<i>Andropogon canar.</i>	85	-	12'60	14'89
<i>Andropogon reflex.</i>	120	-	7'94	6'61

Cromatografía en columna.

Los extractos de cloroformo fueron cromatografiados a través de columnas de óxido de aluminio con 10 por ciento de agua (actividad IV). Las cabezas de las columnas se prepararon con los extractos y la menor cantidad posible de alúmina inactiva.

Se emplearon unos 30 gr de alúmina por cada gramo de extracto.

Los cromatogramas se eluyeron con unos 50 ml de cada uno de los eluyentes por cada gramo de extracto.

Eluyentes utilizados:

Eter de petróleo p.eb.50-70º

Eter de petróleo p.eb.50-70º/ benceno (1:1)

Benceno

Benceno / Cloroformo (1:1)

Cloroformo

Acetona

Metanol

Etanol

Etanol/agua (1:1)

En la TABLA II se dan las cantidades de óxido de aluminio y eluyentes utilizados en la cromatografía de cada uno de los extractos

TABLA II

<u>Especie</u>	<u>Peso de Al₂O₃ usado</u>	<u>ml. de cada uno de los eluyentes usados</u>
Dioscorea	370 gr	530 ml
C. acetosa, hojas	125	316
" , frutos	69	115
M. indica, hojas	128	210
" , frutos	395	555
A. ceballina, hojas	123	205
" , frutos	535	290

<i>E. salicifolium</i>	240	405
<i>A. canariensis</i>	129	216
<i>F. linkii</i>	82	135
<i>P. hortense</i>	51	85
<i>H. canariensis</i>	370	630
<i>H. reflexum</i>	238	400

Las fracciones aparecieron coloreadas en la elución con cloroformo o acetona. En el desarrollo del cromatograma de la *F. linkii* todas las fracciones resultaron incoloras.

Análisis exploratorio por cromatografía en capa fina.-

Se utilizaron placas finas preparadas de forma usual: 60 ml de agua y 30 gr de gel de sílice para c.c.f., extendidas para un grosor de 0'25 mm y secadas a 120 ° durante unas dos horas.

Fracciones de éter de petróleo

Eluyente, éter de petróleo

Reactivo revelador: Oleum, calentando a 110°.

En todos los cromatogramas los alcanos y los alquenos se ven adelantados con el frente del eluyente.

Todas las muestras de los extractos de las Lauráceas dan una mancha de Rf aproximado a 0'5. En el de los frutos de la *F. linkii* se observaron varias manchas, dos violáceas, una naranja, una blauguecina cercana al frente de elución, etc.. De las Guttíferas solo la *H. reflexum* dió una mancha cercana al frente.

Fracciones de éter de petróleo-benceno (1:1).-

Eluyente, éter de petróleo / benceno (1:1).

Se observan manchas en todos los extractos. En el *P. hortense* aparecieron numerosos productos notamente separados, una de ellas Rf próximo a 0'5 rojo al visible. Con otros extractos se

formaron largas colas.

Eluyente éter de petróleo / Cloroformo (8:3)

Con luz UV se observan tres manchas fluorescentes en la *P.indica*, así como dos rojas y entre estas una oscura (negra). También se apreciaron manchas fluorescentes al UV en la *O.foetens*, *P.hortense* y *A.canariensis*.

Revelando con óleum aparecieron gran cantidad de manchas, lo que nos indicó la presencia de muchos productos en esta fracción de éter de petróleo / benceno (1:1). Una mancha de fluorescencia azul parece común en las dos Gutíferas y tres de las Lauráceas, *L.canariensis*, frutos de *P.indica* y frutos de *A.cebалlos*.

Fracciones de benceno.-

Eluyente, cloroformo

Revelador, Oleum y luz UV.

En estas fracciones se eluyen productos esteroidales, pues utilizando como referencia comparativa una muestra de β -sitosteron, casi todos los extractos dieron manchas con valores de R_f y coloraciones similares a las del β -sitosterol. El extracto de la *P.indica* dió productos fluorescentes a la luz UV; este último extracto juntamente con la *A.canariensis*, *F.linkii*, *O.foetens*, *A.cebало* y los frutos de la *O.foetens* dan una serie de manchas en la misma zona de la placa.

Fracciones de benceno / cloroformo (1:1).

Eluyente, $CHCl_3$.

Casi todos los productos aparecidos en las placas quedaron a una altura aproximada al β -sitosterol.

El extracto de *P.hortense* dió numerosas manchas visibles a la luz UV, sobre todo después de alcalinizar las placas con solución acuosa de CO_3Na_2 al 2 % (cumarinas). La *A.canariensis* también mostró algunas manchas fluorescentes al UV, mientras que la *F.linkii* las dió con fluorescencia muy atenuada.

B. salicifolium y *A. canariensis* dan una mancha de fluorescencia azul al UV con el mismo Rf (escoparona).

Fracciones de cloroformo.-

Eluyente, Cloroformo /Acet. de etilo (95:5)

El *P. hortense* mostró numerosas manchas fluorescentes a la luz UV. En la *F. linkii* aparece la primera sustancia fluorescente a la luz UV con completa nitidez. Con este eluyente aparecieron colas impidiendo una buena separación.

Eluyendo las placas con Cloroformo se observaron las mismas manchas que con el eluyente anterior, y otras en la *A. cecballos* y los frutos de la *O. footens* y la *P. indica*.

Fracciones de cloroformo:acetona (1:1).-

Eluyendo con $CHCl_3/EtOH$ (95:5), los productos quedaron bastante retenidos, no obstante se apreciaron numerosas manchas en todos los extractos, especialmente en la *F. linkii*,

Estudio de los extractos de éter de petróleo.-

Los resultados de la cromatografía en columna de Al_2O_3 referentes a los elutos de éter de petróleo se dan en la TABLA III.

TABLA III

<u>Extractos de éter de petróleo</u>				
<u>Especie</u>	<u>Aspecto de los extr.</u>	<u>Peso del extracto</u>	<u>Rto. con relación al extr. de cloroformo</u>	<u>Rto. con relación a las hojas e frutos secos.</u>
<i>L. canariensis</i>	amarillento	0'121 gr	1'94	0'08
<i>O. acetosa</i> , hoj.	blanquecino	0'266	4'31	0'13
" frut.	"	0'028	1'21	0'16
<i>P. indica</i> , hojas	amarillento	0'073	1'71	0'05
" , frutos	amarillo-rojo (aceite)	0'995	7'55	0'20

A. ceballos, hoj. blanquecino	0'236	5'76	0'02
" , frut. "	0'076	0'43	0'06
B. salicifolium blanquecino	0'144	1'77	0'14
A. canariensis "	0'100	2'31	0'07
F. linkii "	0'035	1'29	0'10
P. hortense verde pálido	0'034	2'00	0'06
H. canariensis blanquecino	0'063	0'50	0'07
H. reflexum "	0'082	1'03	0'07

Separación de alcanos y alquenos. Cromatografías en columna de gel de sílice-nitrato de plata.-

La gel de sílice se preparó por adición lenta y agitación de una solución de 14 gr de NO_3Ag en 100 ml de agua, sobre 70 gr de gel de sílice de 0'2 - 0'062, dejada 24 horas en una estufa a 120 $^{\circ}$, usándose una hora después de sacada de la estufa.

Los eluyentes que se pasaron sucesivamente por cada una de las columnas fueron,

Eter de petróleo

Eter de petróleo / benceno (95:5)

Eter de petróleo / benceno (80:20) y

Benceno.

Los resultados de la cromatografía se exponen en la

TABLA IV.

TABLA IV

Cromatografía del extracto de ceras, en columna de gel de sil.+NO₃Ag

Especie	Producto eluido con								
	éter de petróleo			éter de petr./ benceno(95:5)			éter de petrol./ benceno (80:20)		
	Peso	% A	% B	Peso	% A	% B	Peso	% A	% B
L.canariens.	0'064	52'9	0'043	0'011	9'1	0'017	0'015	12'4	0'010
O.foetens,hoj.	0'140	52'6	0'093	0'009	33'8	0'006	0'056	21'1	0'037
" ,frut.	0'012	42'9	0'063	-	-	-	0'005	17'9	0'026
P.indica,hoj.	0'010	13'7	0'007	0'010	13'7	0'007	0'041	56'2	0'027
" ,frut.	0'009	0'9	0'018	0'062	6'2	0'124	0'100	10'1	0'200
A.ceballos,h.	0'100	42'4	0'023	0'029	12'3	0'019	0'108	45'8	0'072
" frut	0'035	46'1	0'029	-	-	-	0'015	19'7	0'013
Bupleurum sal	0'055	38'2	0'055	0'007	4'9	0'007	0'047	32'6	0'047
Astydamia can	0'069	69'0	0'046	-	-	-	0'028	28'0	0'019
Ferula linkii	0'016	45'7	0'046	0'004	11'8	0'011	0'005	14'3	0'014
P.hortense	0'008	23'5	0'013	0'005	14'7	0'008	0'020	14'7	0'030
Hyper.canar.	0'032	50'1	0'038	-	-	-	0'010	15'9	0'012
Hyper.reflex.	0'040	48'8	0'036	-	-	-	0'018	22'0	0'016

% A porcentaje con relación al extracto de éter de petróleo

% B " " " a las hojas o frutos.

Estudio de las fracciones eluidas con éter de petróleo de las columnas de gel de sílice-nitrato de plata.-

En las cromatografías en capa fina del gel de sílice con 20 % de nitrato de plata, eluyendo con n-hexano, los extractos de éter de petróleo de las fracciones de todas las plantas son desarrolladas por el frente del disolvente. Como reactivo revelador se usó solución acuosa al 0'5 % de Rodamina 6G.

Los espectros IR muestran solamente las bandas de absor-

ción de los alcanos: ν_{\max} 2980, 2920, 2845, 1468, 1380, 722 y 732 cm^{-1} .

En RMN dan un pico muy intenso a 8'76 τ ($-\text{CH}_2-$) y un triplete muy poco intenso a 9'08 τ (CH_3 terminal).

Cromatografía gas-liquido.-

Condiciones experimentales:

Columna OV-11 al 3% sobre cromosorb

Temperatura, 240 Ω

Sensibilidad, 2×10^2

Flujo de gas, 5 ml/min.

Las muestras se inyectaron disueltas en cloroformo.

La identificación de los picos se realizó utilizando muestras patrón de n-alcanos. Las áreas de los picos fueron determinadas por el método de triangulación gráfica y el porcentaje en moles de cada uno de los picos como cociente entre el área de cada pico y la suma de todos los picos, multiplicando por 100

Los resultados obtenidos se exponen en la TABLA V

TABLA V

Canto por ciento en moles de los alcanos

	<u>Nº de átomos de C</u>												
	<u>21</u>	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
L.can.	tr	tr	tr	0'1	3'5	6'3	30'1	9'3	33'9	tr	16'9	-	-
O.foe. (hoj.)	0'9	tr	1'8	0'2	14'4	0'7	38'2	0'9	42'1	tr	tr	-	-
O.foe. (frut)	1'3	2'5	3'7	2'0	4'2	tr	10'0	tr	<u>35'6</u>	tr	<u>40'5</u>	tr	-
P.índ. hojas	tr	1'6	5'2	9'1	16'4	5'8	24'4	3'9	24'1	0'6	9'0	-	-
P.índ. frutos	1'0	tr	4'1	3'0	6'8	0'9	13'5	tr	36'7	tr	30'5	tr	-
A.ceb. (hojas)	tr	tr	tr	0'1	0'2	0'2	<u>2'7</u>	0'1	<u>23'3</u>	0'2	<u>37'6</u>	0'5	35'2
A.ceb. frutos	tr	tr	tr	0'1	0'9	tr	2'0	tr	5'3	tr	32'5	tr	60'0
Bup.sa	2'1	4'4	<u>8'4</u>	<u>6'9</u>	<u>36'5</u>	<u>4'8</u>	<u>23'9</u>	1'4	11'6	-	-	-	-
Ast.ca	1'4	3'1	8'8	<u>8'1</u>	<u>24'0</u>	<u>9'6</u>	<u>32'7</u>	<u>4'6</u>	<u>8'7</u>	-	tr	-	-
Fer.li	6'4	<u>0'4</u>	1'5	<u>0'9</u>	<u>4'4</u>	<u>0'9</u>	9'3	1'3	<u>30'6</u>	2'8	41'4	-	-
P.hort	0'5	1'4	8'8	2'1	<u>17'2</u>	0'9	12'5	0'7	52'2	-	3'7	-	-
Hy.can	15'3	1'0	2'3	39'9	7'8	16'7	8'6	2'7	5'5	-	-	-	-
Hy.ref	0'9	3'2	3'1	9'9	29'7	8'0	35'7	tr	7'1	-	-	-	-
" "	C ₂₀	2'4											

tr trazas
- no encontrado
2'1 sub-rayado iso-alcano

Estudio de las fracciones eluidas con éter de petróleo/

Benceno (95:5).-

En las cromatografías en capa fina del gel de sílice-nitrato e mlata, los extractos de las fracciones eluidas con éter de petróleo/benceno (95:5) (Ver TABLA IV), eluyendo con n-hexano dan una mancha rojiza (con Rodamina 6G) con Rf alto. como debe corresponder a los alcanos con cadena alquílica muy grande. En RMN muestran multipletes de baja intensidad entre 4 y 5'5 τ.

Identificación de los alquenos por cromatografía gas-líquido.-

Condiciones experimentales:

Columna , Dexil

Temperatura, 210°

Flujo de gas, 9 ml/min.

Sensibilidad, 1×10^2

Los resultados obtenidos se dan en la TABLA VI

TABLA VI

Cromatografía gas-líquido de los alquenos eluidos con Pe/De (95:5)

<u>Hojas</u>	<u>Porcentaje en moles.No de átomos de C</u>										
	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>
L.canar. tr	3'7	6'7	17'4	19'9	18'9	4'7	19'6	16'9	12'7	tr	
P.indica tr	tr	1'4	4'8	6'9	25'7	11'1	33'5	4'5	12'1	-	
A.ceball.2'4	4'7	6'7	7'0	6'6	7'4	21'1	7'7	32'7	-	-	
Bup.sali.0'9	5'0	5'3	11'4	7'5	30'6	6'4	27'7	5'14	-	-	
Fer.link tr	0'9	1'9	9'4	8'6	23'3	7'6	10'2	14'1	4'4	18'9	
Pet.hort 2'0	3'2	3'6	4'3	8'1	4'3	53'7	10'6	10'3	-	-	

Productos eluidos con éter de petróleo/ benceno (80:20).-

En las cromatografías en capa fina de gel de sílice-nitrato de plata dan una mancha, o dos casi juntas, con Rf cercano a 0'5.

Los espectros IR de algunos de los extractos solamente muestran las bandas de absorción de los alquenos ν_{max} 3040, 1645, 992, 912 cm^{-1} (hojas de la A.ceballos), otros extractos también dan los picos de los grupos C=O, por ejemplo la Eupleurum salicifolium ν_{max} 1738, 1272, 1175 cm^{-1} y de C = C -H a 920 y 956 cm^{-1} .

Otros como el de los frutos de la P.indica muestran numerosas e intensas bandas de insaturación ν_{\max} 3040, 1644, 1600, 1508, 993, 965, 911, 876, 795 cm^{-1} , así como de grupos C=O (1735 cm^{-1}), C=O conjugado (1700 cm^{-1}), de C-O 1150, 1080 y 1010 cm^{-1} .

Los espectros RMN del extracto de *Bup. salicifolium* muestran un triplete a 6'0 τ ($-\text{CH}_2\text{O}$) y otro a 7'72 τ ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), el de los frutos de P.indica muestra una gran cantidad de picos entre 3'7 y 5'5 τ así como en la zona entre 7'3 y 8'5 τ , la *Ocotea foetens* muestra picos muy poco intensos entre 4'5 y 5'5 τ , pero de mayor intensidad entre 7'3 y 8'5 τ .

Cromatografía gas-líquido

Condiciones experimentales:

Columna, Dexil

Temperatura, 2100

Flujo de gas, 9ml /min.

Sensibilidad 1×10^2

Los resultados obtenidos se dan en la TABLA VII

TABLA VII

Cromatografía gas-líquido de los alquenos + ésteres eluidos con éter de petróleo/benceno (80:20)

Tanto por ciento en moles de los picos

L.canar. tr	15'5	43'5	6'4	4'54	3'9	12'6	12'3	tr	-	tr	-	-
Ocotea f (hojas) tr	0'4	10'7	7'3	12'3	9'1	19'5	5'6	29'8	-	3'4	-	-
Ocotea (frutos) tr	tr	0'8	2'5	2'6	2'9	4'7	8'2	43'4	tr	34'9	-	-
Persea i (hojas) tr	0'6	0'6	0'3	8'9	2'1	20'3	5'9	64'0	-	tr	-	-
Persea (frutos) tr	3'0	25'0	12'0	tr	18'1	22'0	15'1	tr	5'2	-	-	-
Apollonia (hojas) tr	0'6	0'3	4'0	2'6	11'4	3'9	20'5	7'4	40'9	5'9	1'3	-
Apollonia (frutos) tr	tr	0'9	3'5	3'1	18'3	16'6	2'9	24'5	tr	25'0	-	-
Bupleu.S. tr	0'6	6'8	3'9	5'3	3'7	3'7	5'5	5'8	tr	3'7	-	56'5
Astyd.can tr	tr	12'9	10'5	16'6	14'7	29'0	8'7	4'7	2'9	-	-	-
Ferula l. tr	11'3	5'9	2'9	3'1	7'8	60'6	tr	8'4	tr	tr	-	-
Petr.hort tr	tr	8'5	10'0	14'0	11'3	19'5	21'0	tr	15'6	tr	-	-
Hyper.can tr	0'7	14'5	10'7	13'2	6'0	10'0	4'1	27'0	tr	1'1	-	-
Hyper.ref tr	2'2	4'3	1'8	1'7	22'3	14'7	36'7	16'3	tr	tr	-	-

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco al Dr. Bromwell, Director del Jardín
Canario "Viera y Clavijo", la clasificación de
las plantas, el interés por este trabajo, así co-
mo las facilidades dadas para la colecta de las
especies estudiadas.

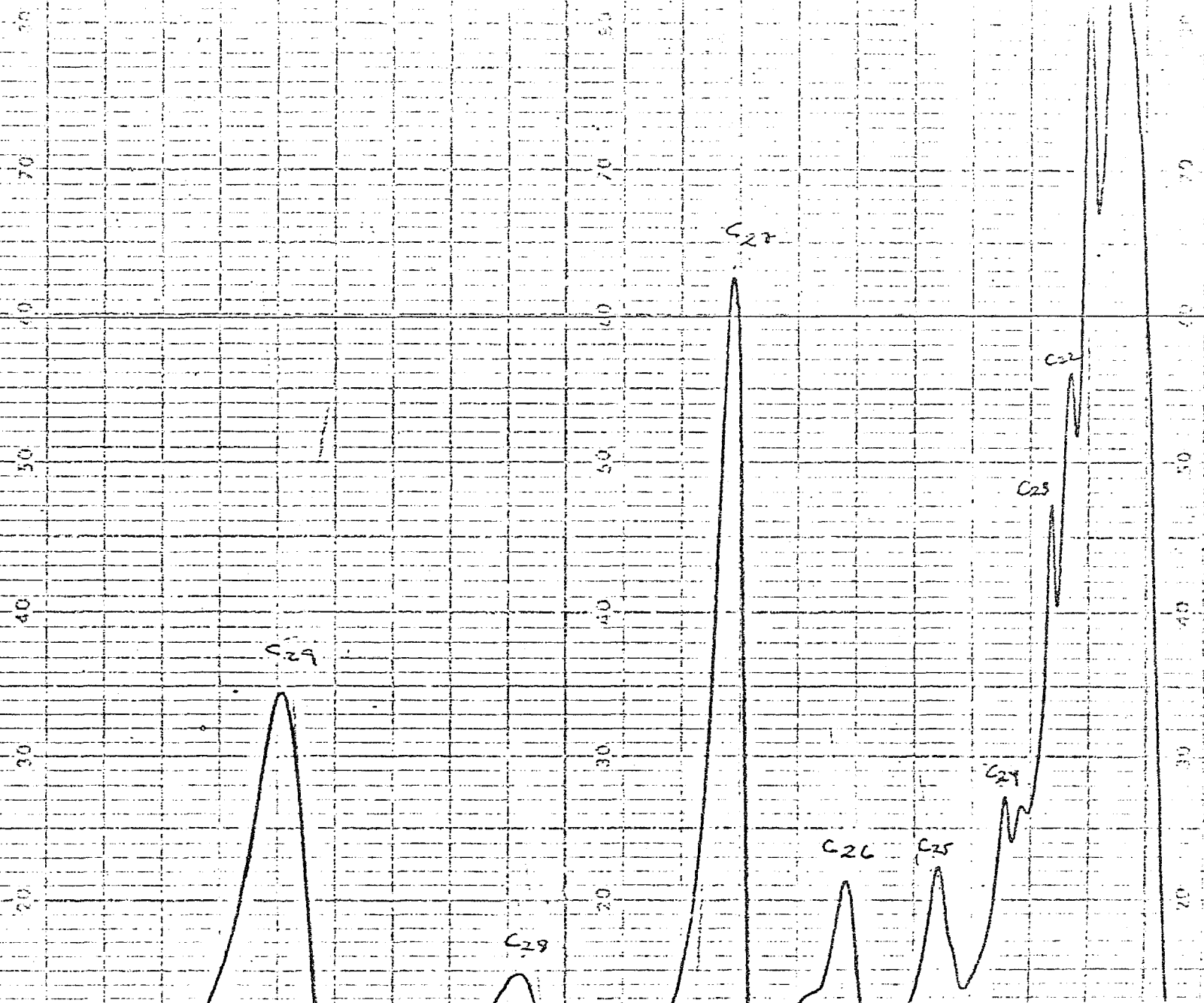
BIBLIOGRAFIA

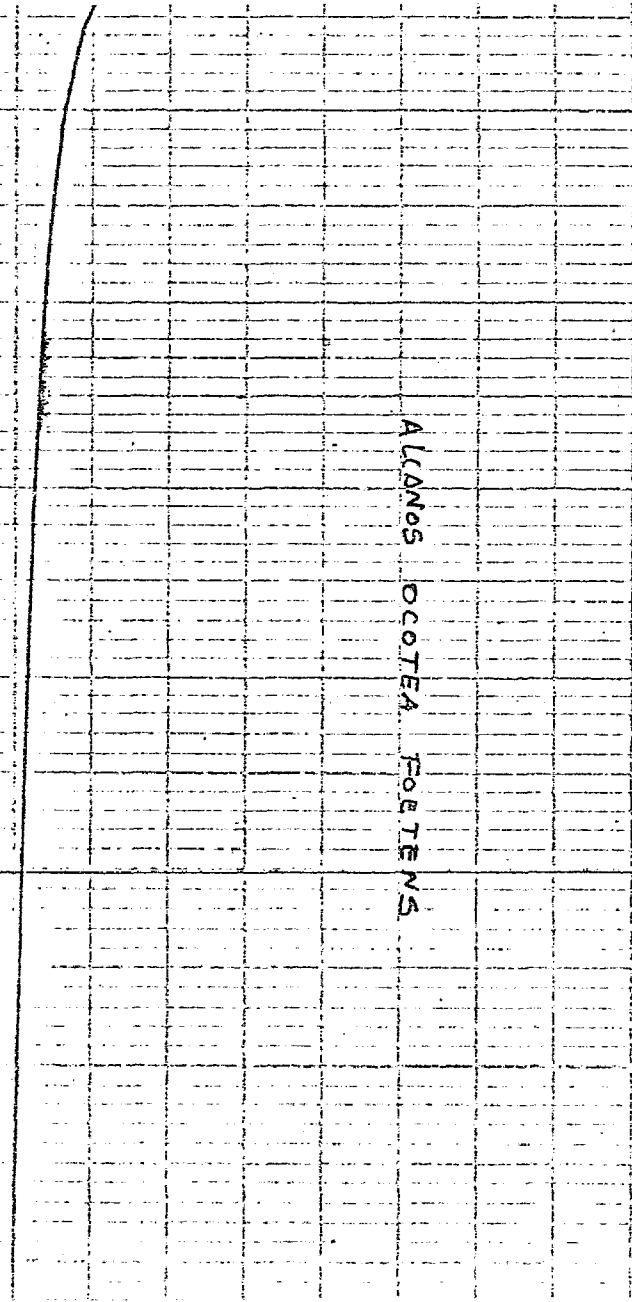
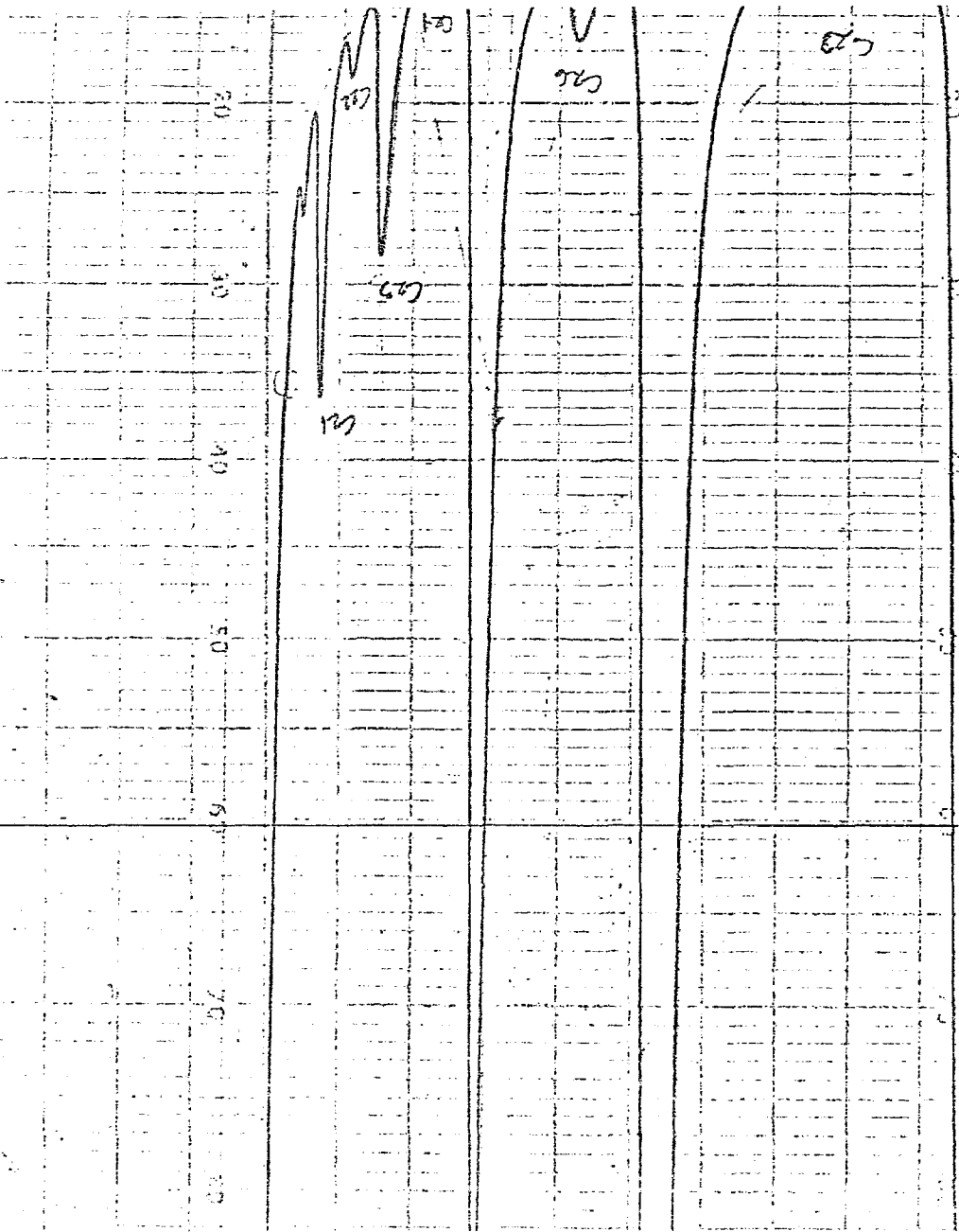
BIBLIOGRAFIA

- (1) W.Karrer, "Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe", Birk. Verlag, 1958.
- (2) O.R.Gottlieb y A.I.da Rocha: PHYTOCHEMISTRY, 11, 1861 (1972).
- (3) O.R.Gottlieb y col.: PHYTOCHEMISTRY, 14, 1825 (1975); 15, 1289 (1976).
- (4) O.A.Lima y col.: PHYTOCHEMISTRY, 11, 2031 (1972); 12, 413 (1973); 12, 1163 (1973); 12, 413 (1973); 14, 1597 (1975); 16, 741 (1977); 16, 745 (1977).
- (5) M.Leao da Silva y col.: PHYTOCHEMISTRY, 12, 471 (1973).
- (6) M.V.von Bülow y col.: PHYTOCHEMISTRY, 12, 1805 (1973).
- (7) N.C.Franca y col.: PHYTOCHEMISTRY, 13, 2839 (1974).
- (8) A.M.Gisbrecht y col.: PHYTOCHEMISTRY, 13, 2285 (1974).
- (9) J.B.Ferandes y col.: PHYTOCHEMISTRY, 15, 1033 (1976).
- (10) M.A.de Alvarenga y col.: PHYTOCHEMISTRY, 16, 1797 (1977); 16, 1801 (1977).
- (11) O.R.Gottlieb: PHYTOCHEMISTRY, 11, 1537 (1972).
- (12) A.G.González, R.Estévez Reyes y M.Rivero Espino, PHYTOCHEMISTRY, 16, 2033 (1977).
- (13) A.G.González y col.: PHYTOCHEMISTRY, 16, 265 (1977).
- (14) C.Mathis y G.ourisson, PHYTOCHEMISTRY, 3, 115 (1963).
- (15) J.T.Martin, J, Sci. Food Agric., 11, 635 (1960).
- (16) Eglinton y col.: PHYTOCHEMISTRY, 1, 89 (1962).
- (17) P.Jarolimek y col.: Coll.Cz.Chem.Comm., 29, 2528 (1964).
- (18) P.Jarolimek y col.: Chem.& Ind., 237 (1964).
- (19) W.G.Dyson y G.A.Herbin: PHYTOCHEMISTRY, 7, 1339 (1968).
- (20) M.Behari y col.: Coll.Cz.Chem.Comm., 42, 1385 (1977).

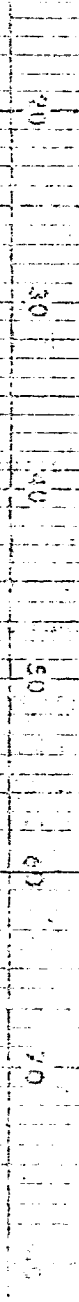
CROMATOGRAMAS

ALCANOS LA JUVS CANARIENSIS





ALANOS OCOTEA FORTENS

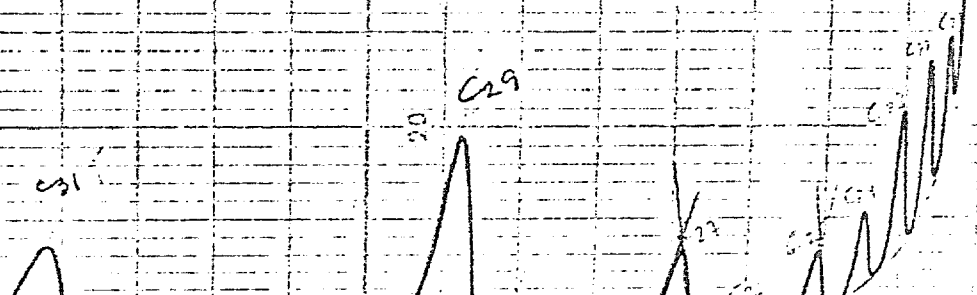


ESCUELA UNIVERSITARIA DE
 TECNICA INDUS
 Muestra: Ocotea 10/1
 Disolvent: celh
 Inyección: 10/1
 30%

Volumen 100-10-50
 Temperatura 270°C (20/min
 Flujos 2 ml/min
 Columna
 Tipo de corte 1 mm/min
 Resolución 2x10⁴
 Escala Mev
 Pila
 Contador

Fecha: 30-6-71

ALCANOS FRUTOS OSOTEA

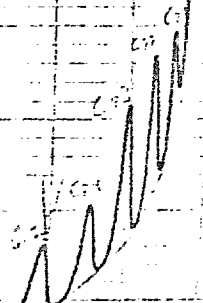
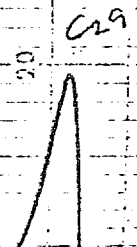
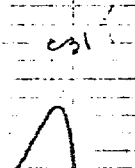


Volumen 100-10-30
 Temperatura 270°C
 Velocidad 2 ml/min
 Columna
 Tiempo de carrera 1 min
 Sensibilidad 2×10^3
 Escala Mev
 Integración

Frutas 30-6-77

20 30 40 50 60 70

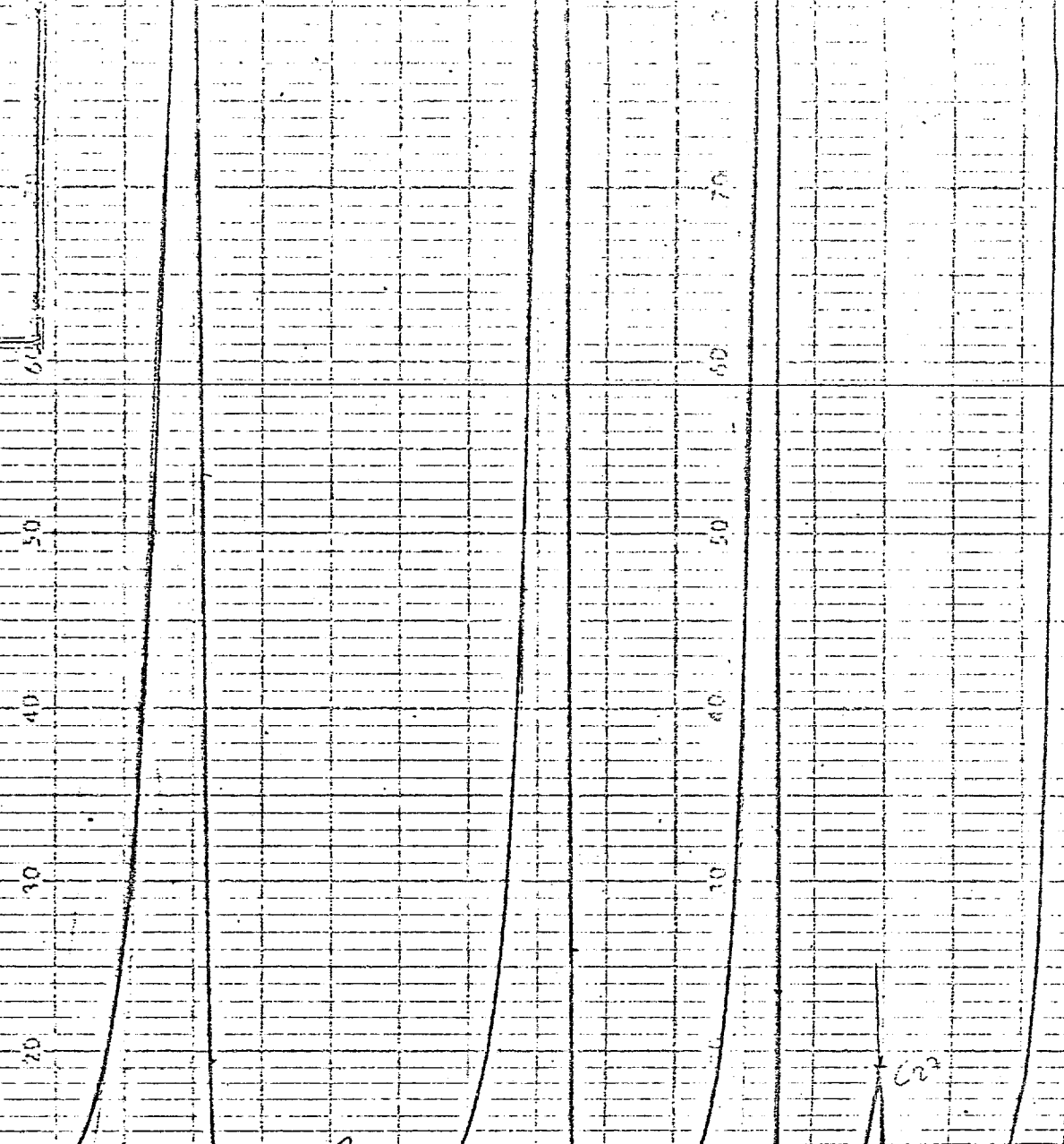
ALCANOS FRUTOS OSOTEA



20 30 40 50 60 70

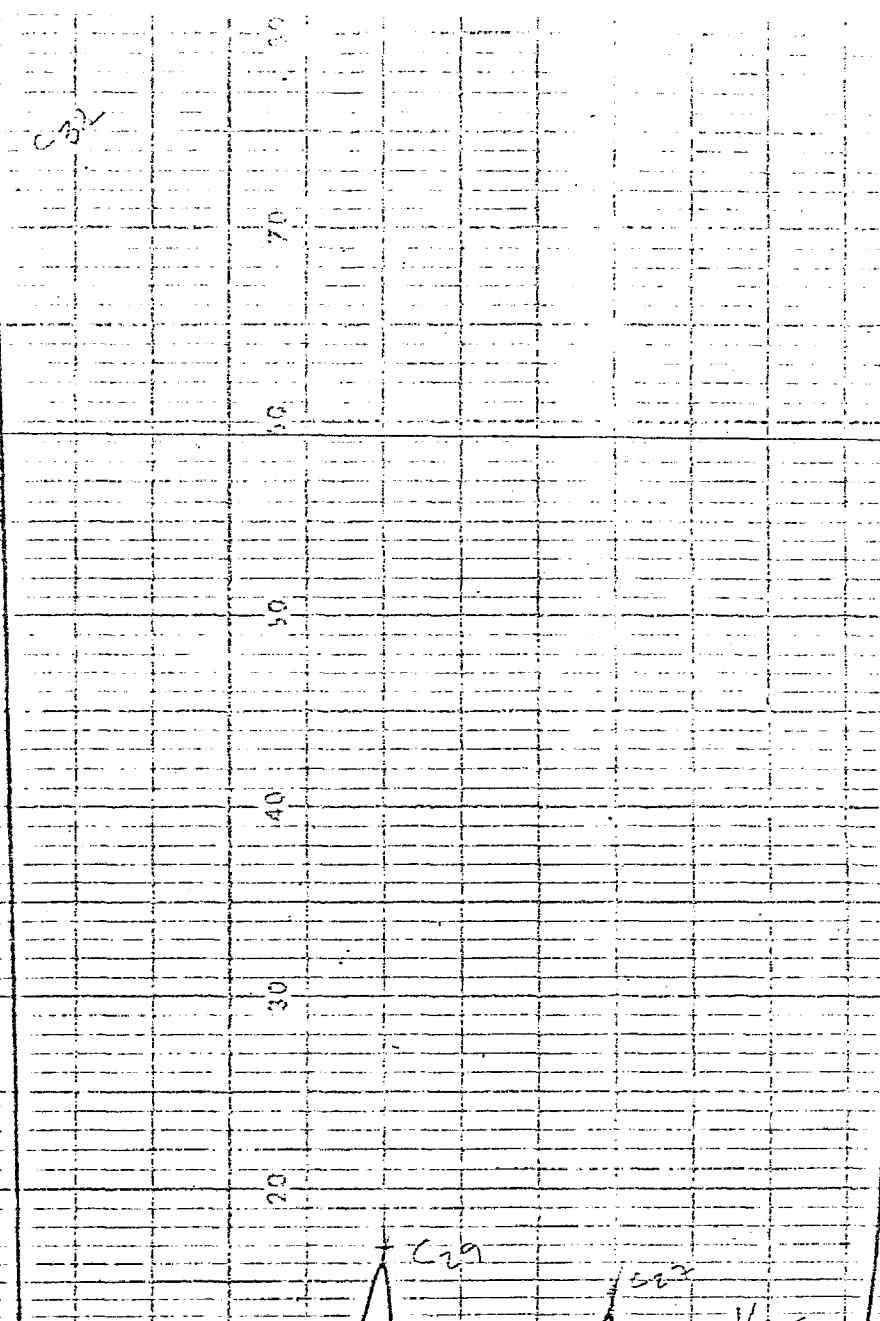
ALCANOS APOLONIA C.

Perfil cromatográfico
Tiempo de cada 5 min/min
Sensibilidad 2×10^2
Voltaje Mex
Comentarios:
Fecha 22-5-79



5-79
10/10
1/10

ACCION NOS. FRUTAS APOLCONIA

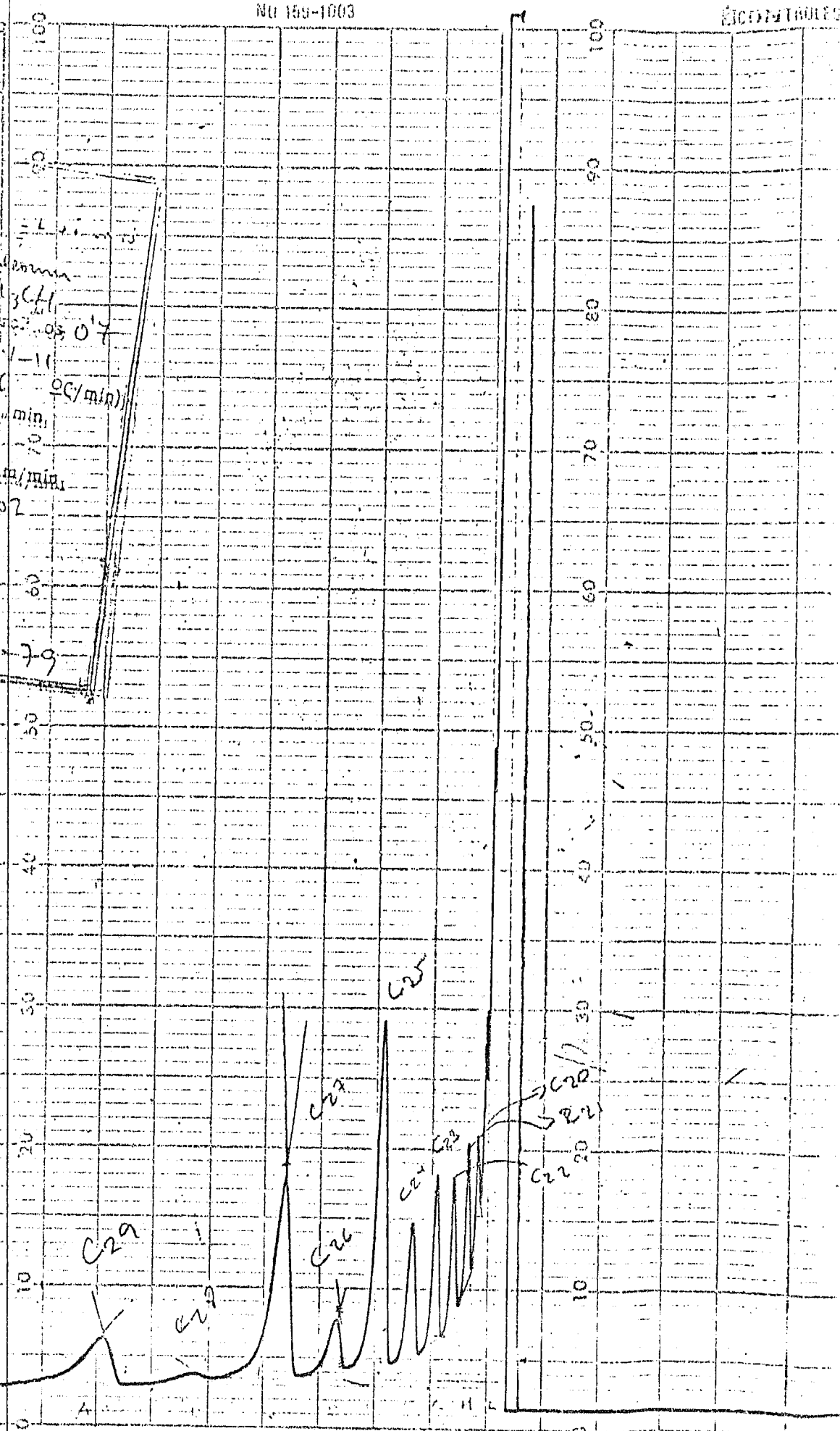


ESCUELA DE INGENIERIA EN QUIMICA

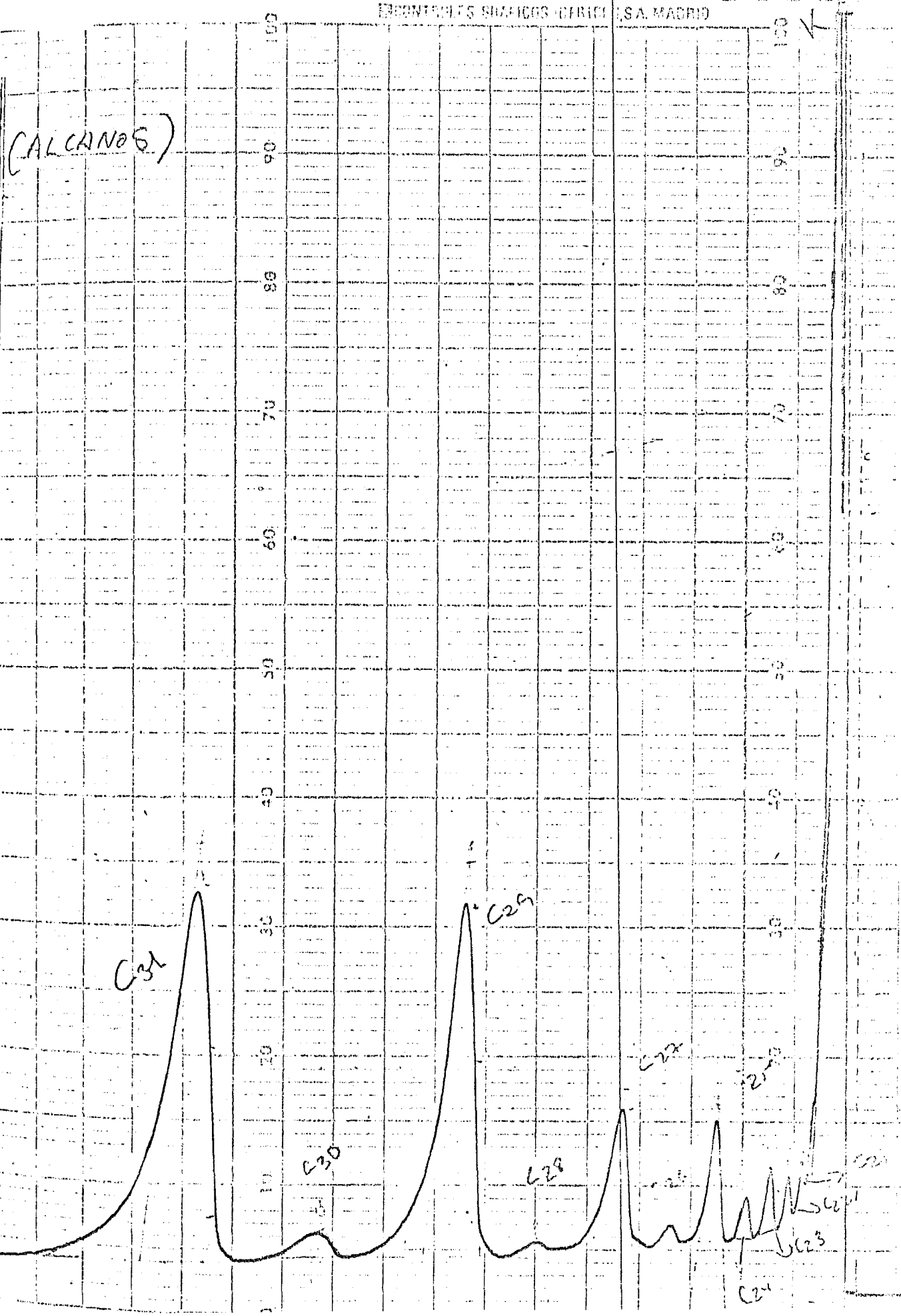
Estadística
Fecha: 30-5-79
240 ml/min
mm/min
MEX

Fecha: 30-5-79

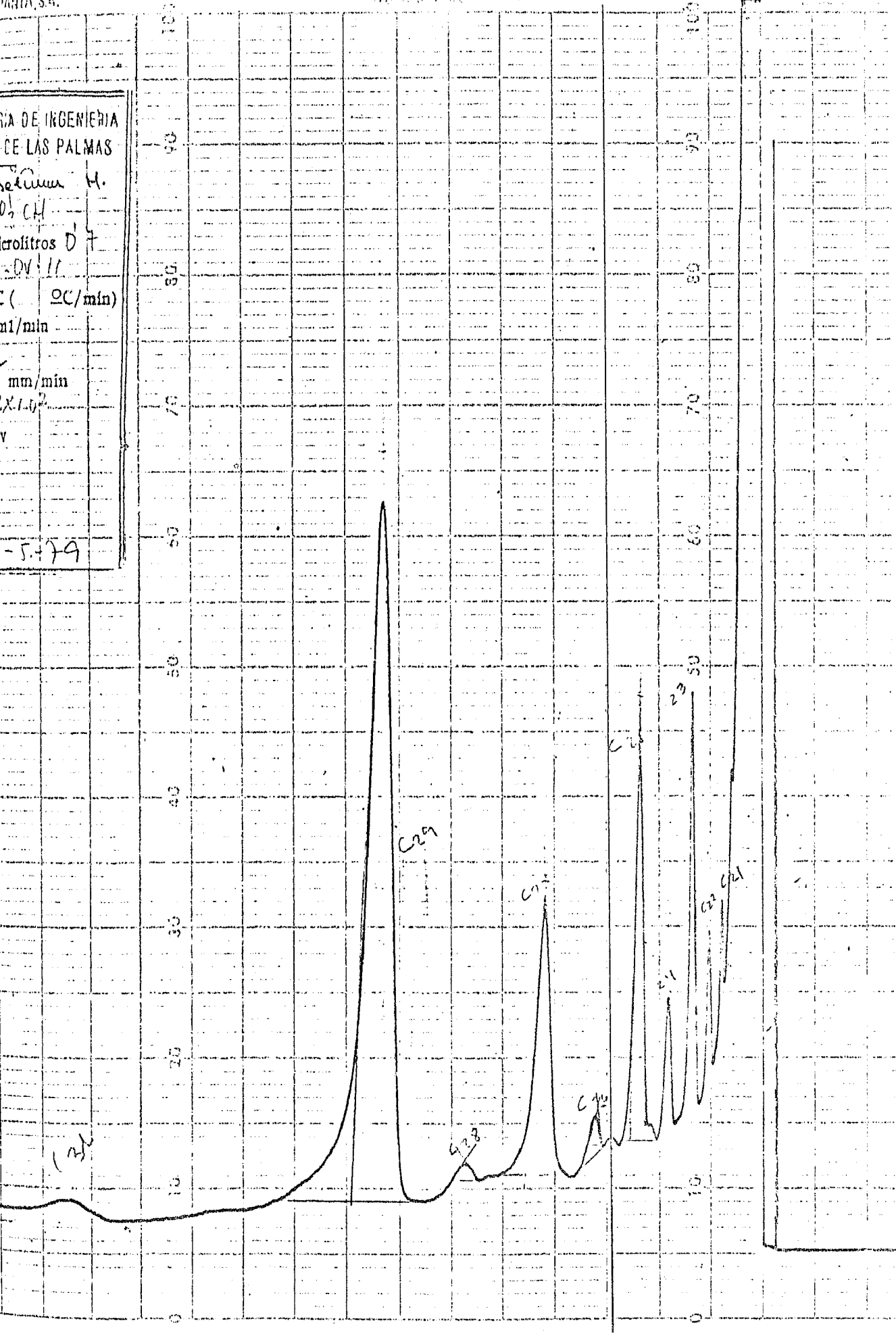
ALCANOS BUPCEDRUM S.



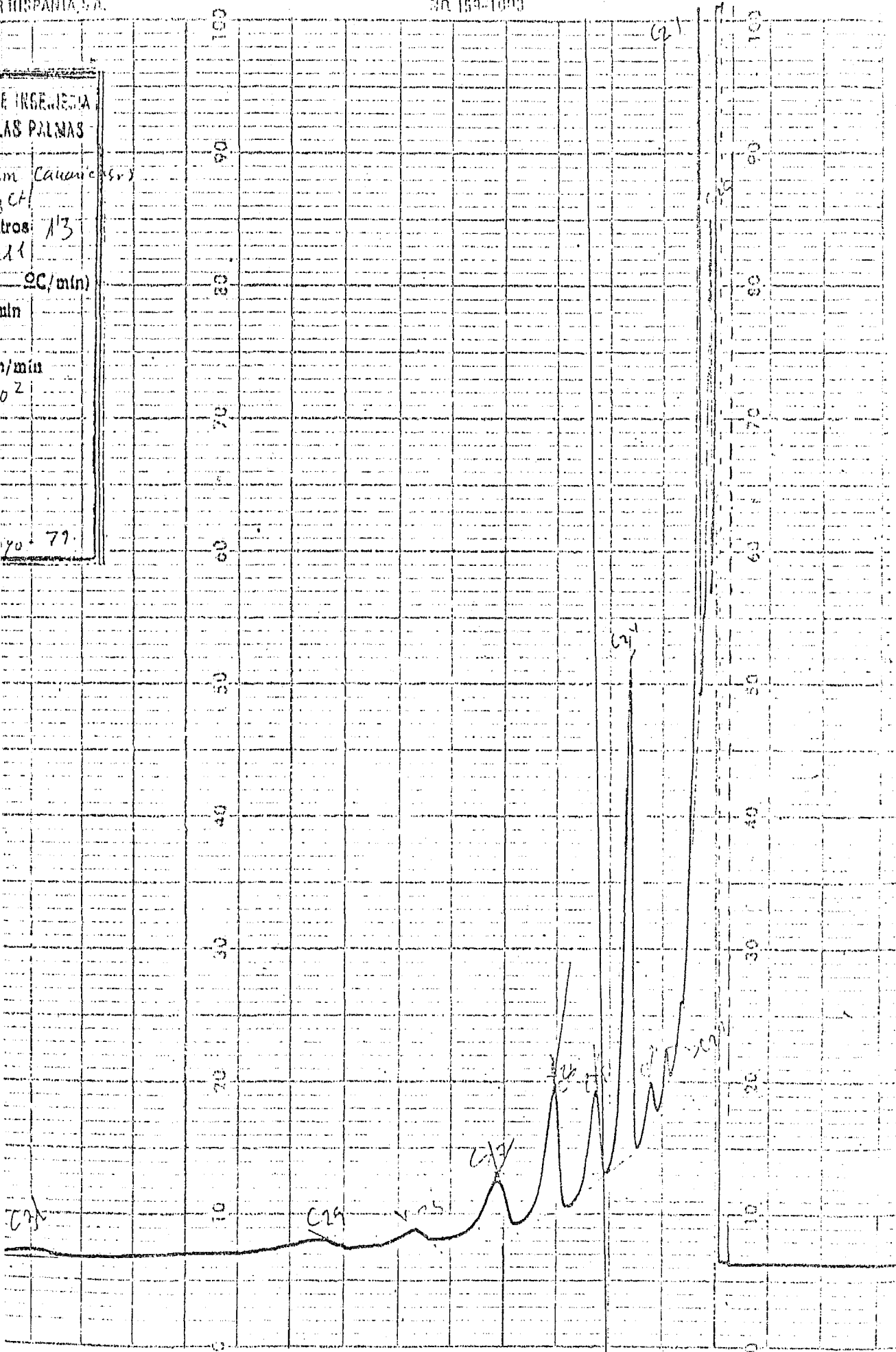
(CALCANOS)



IA DE INGENIERIA
 DE LAS PALMAS
 elium H.
 D₂ CH
 microlitros D₇
 -DV-11
 (OC/min)
 ml/min
 mm/min
 X1.0²
 V
 -5-79



E INGENIERIA
 LAS PALMAS
 m (Cámaras) (sr)
 ct/
 tros: 113
 11
 9C/(m/n)
 m/n
 h/mín
 0.2
 yo: 79



ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERIA
TECNICA INDUSTRIAL DE LAS PALMAS

Muestra *penicilina K/oxalato (propen)*

Disolvente *Cl₂CH*

Inyección *4* microlitros *6*

Columna *2% - OV-11*

Temperatura *240* °C (*2* °C/min)

Flujo de gas *5* ml/min

Presión columna

Tiempo de carta *1* min/min

Sensibilidad *2 x 10²*

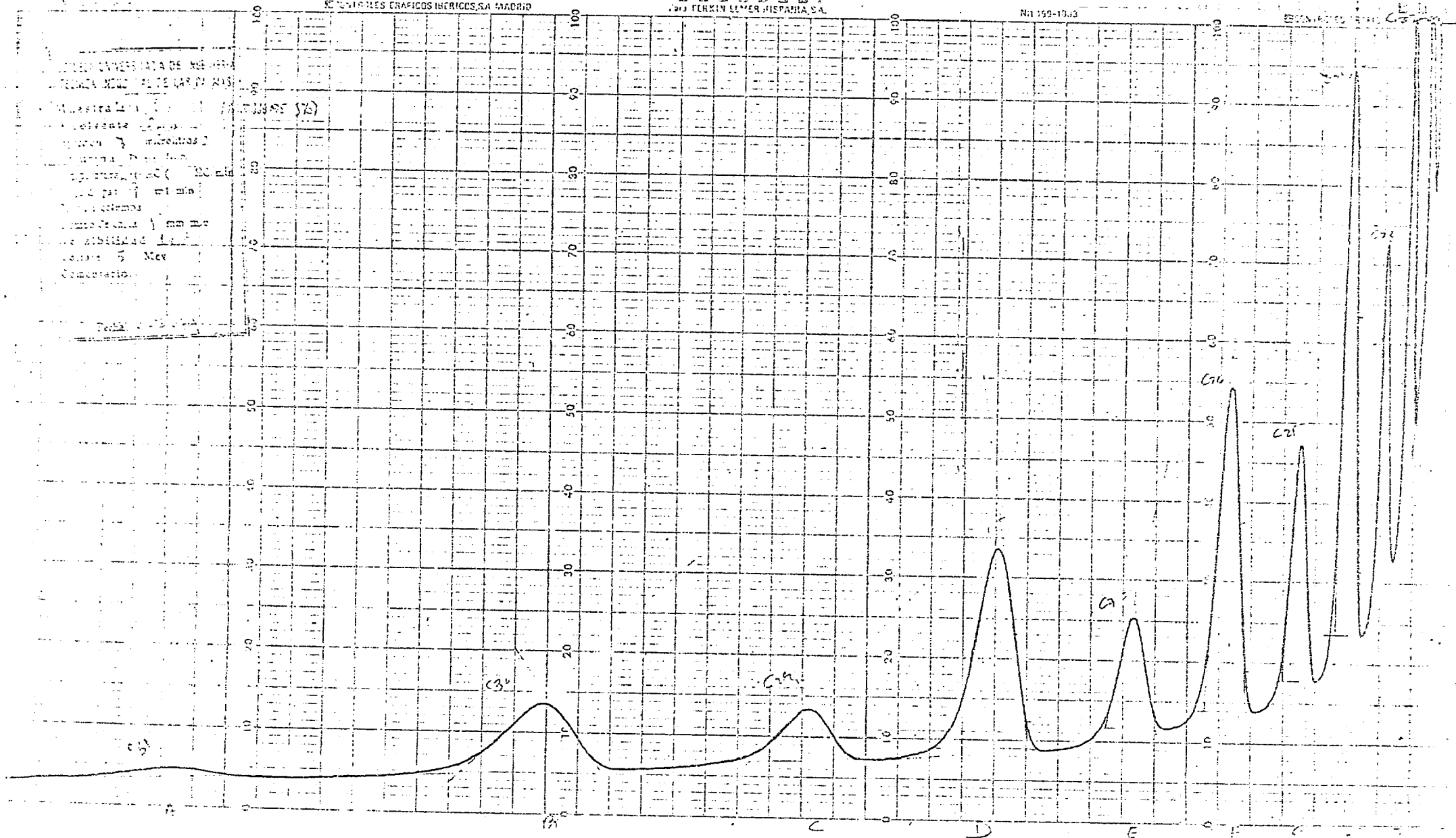
Voltaje *MeV*

Comentarios:

Fecha: *29-7-79*

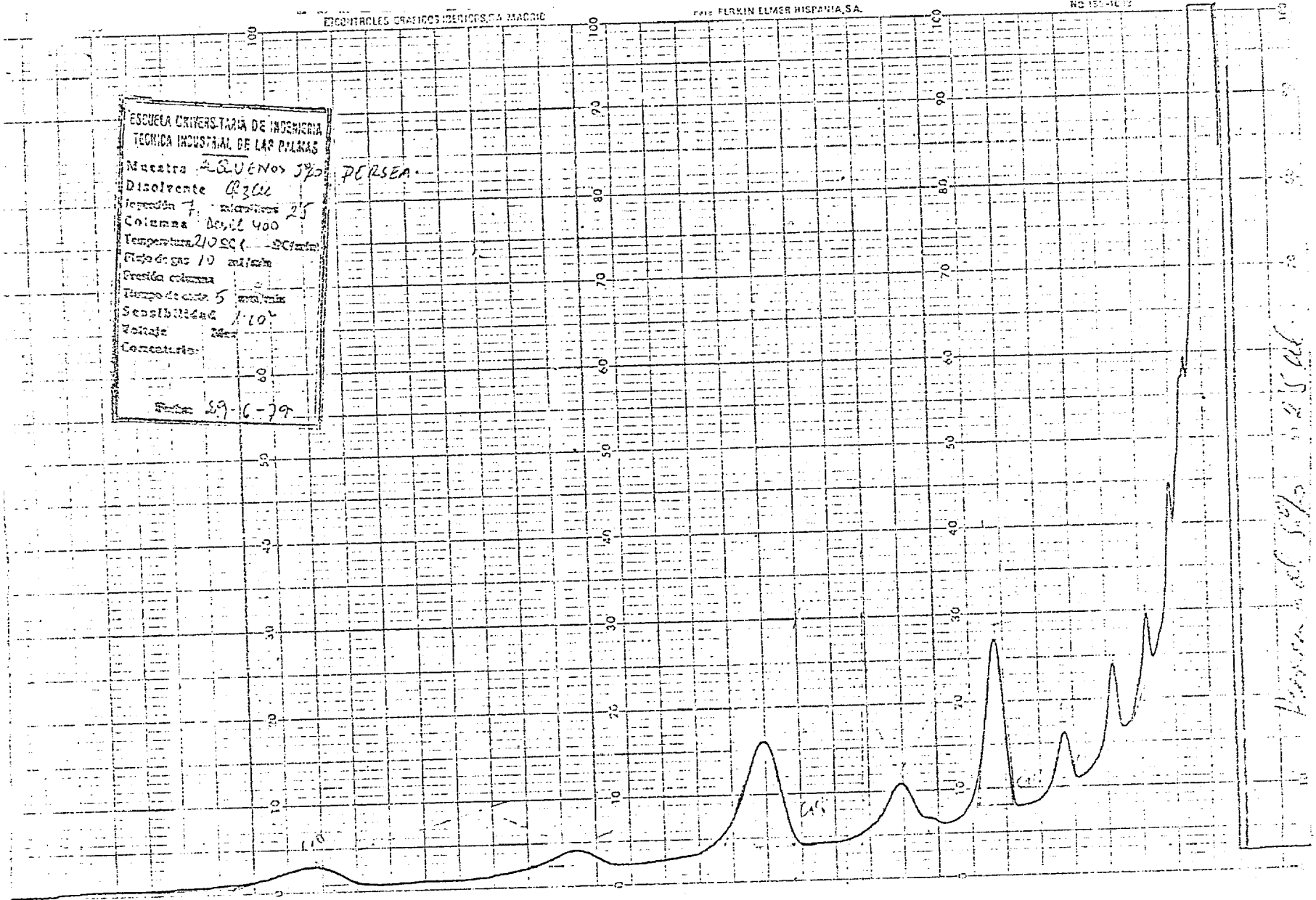


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MEXICO
 DIVISION DE INVESTIGACIONES Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
 LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA
 CARRERA DE QUÍMICA
 AV. INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MEXICO S/N
 C.P. 06000 MEXICO D.F.



ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERIA
 TECNICA INDUSTRIAL DE LAS PALMAS
 Muestra 26 VENOS 380
 Disolvente CS2
 Inyección 7 - microlitros 25
 Columna Devis 400
 Temperatura 210°C - 20°C/min
 Flujo de gas 10 ml/min
 Presión columna
 Tiempo de corte 5 min
 Sensibilidad 1.10⁻⁴
 Voltaje
 Concentración
 Fecha 29-6-79

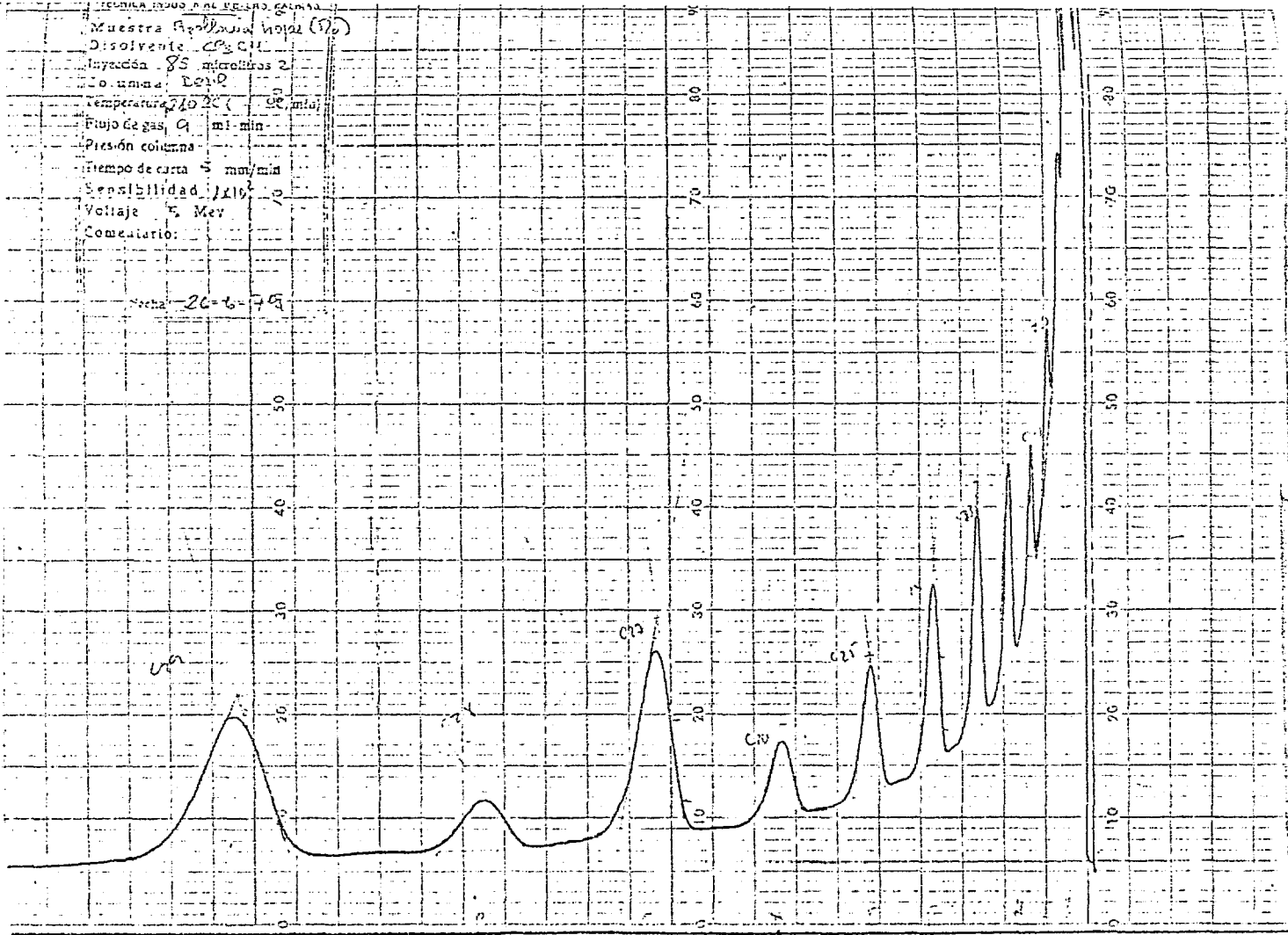
PERSEA

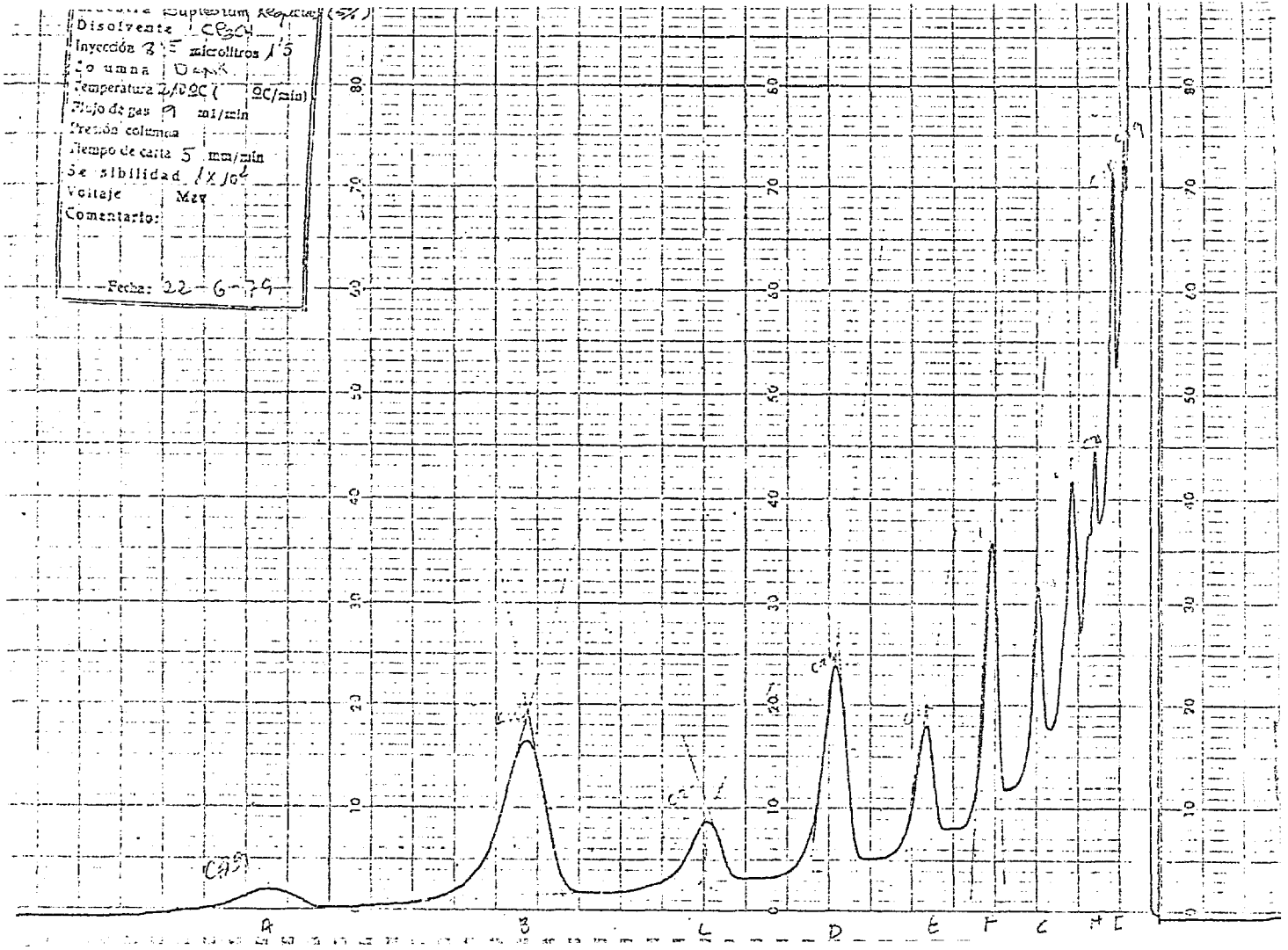


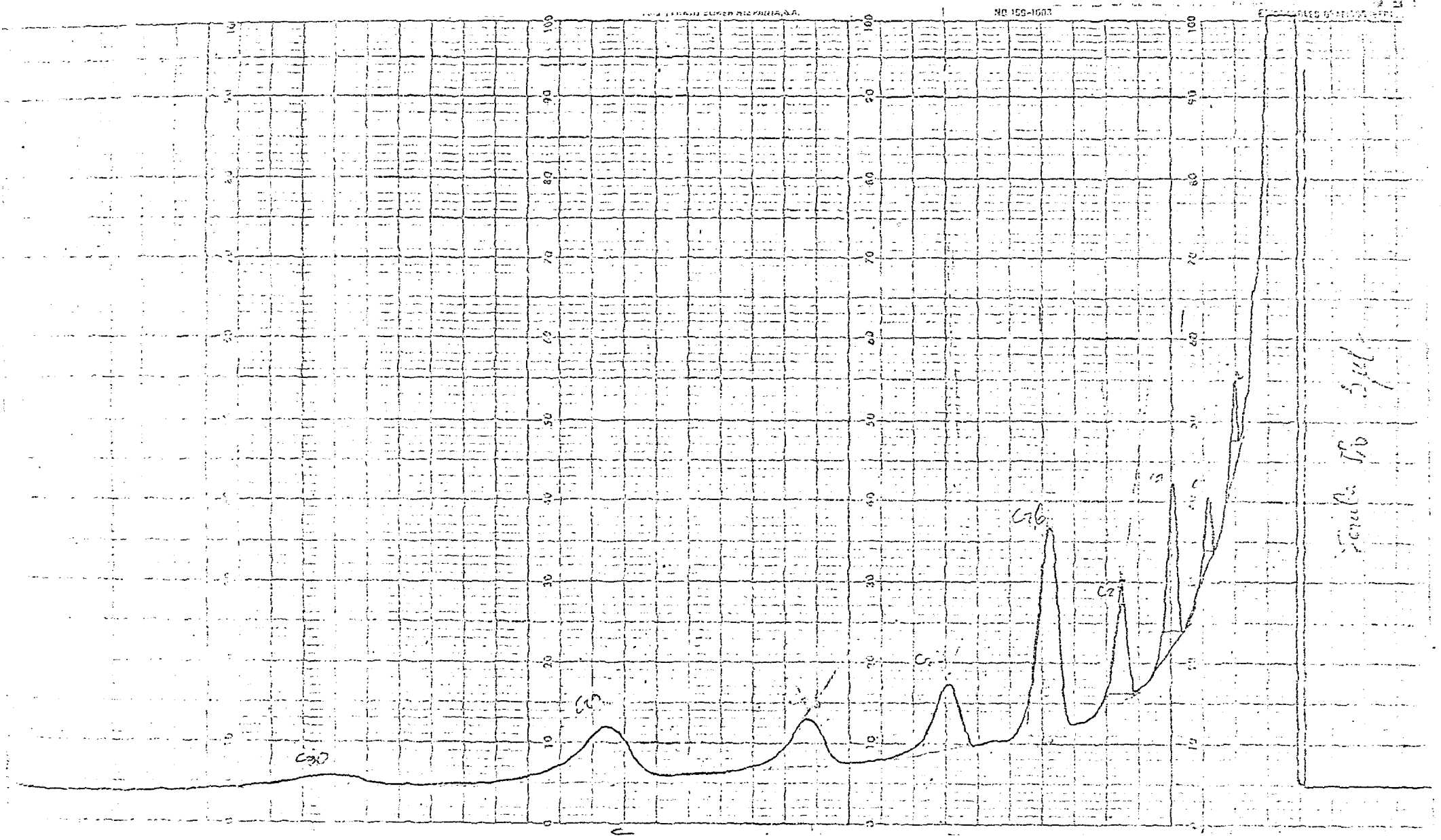
Persea del tipo 25/50

Muestra: *Agua de rosas (10)*
 Disolvente: *CP 2*
 Inyección: *25* microlitros
 Columna: *1010*
 Temperatura: *70* °C
 Flujo de gas: *1* ml/min
 Presión columna:
 Tiempo de curso: *5* min
 Separabilidad: *1.15*
 Voltaje: *5* Mev
 Comentario:

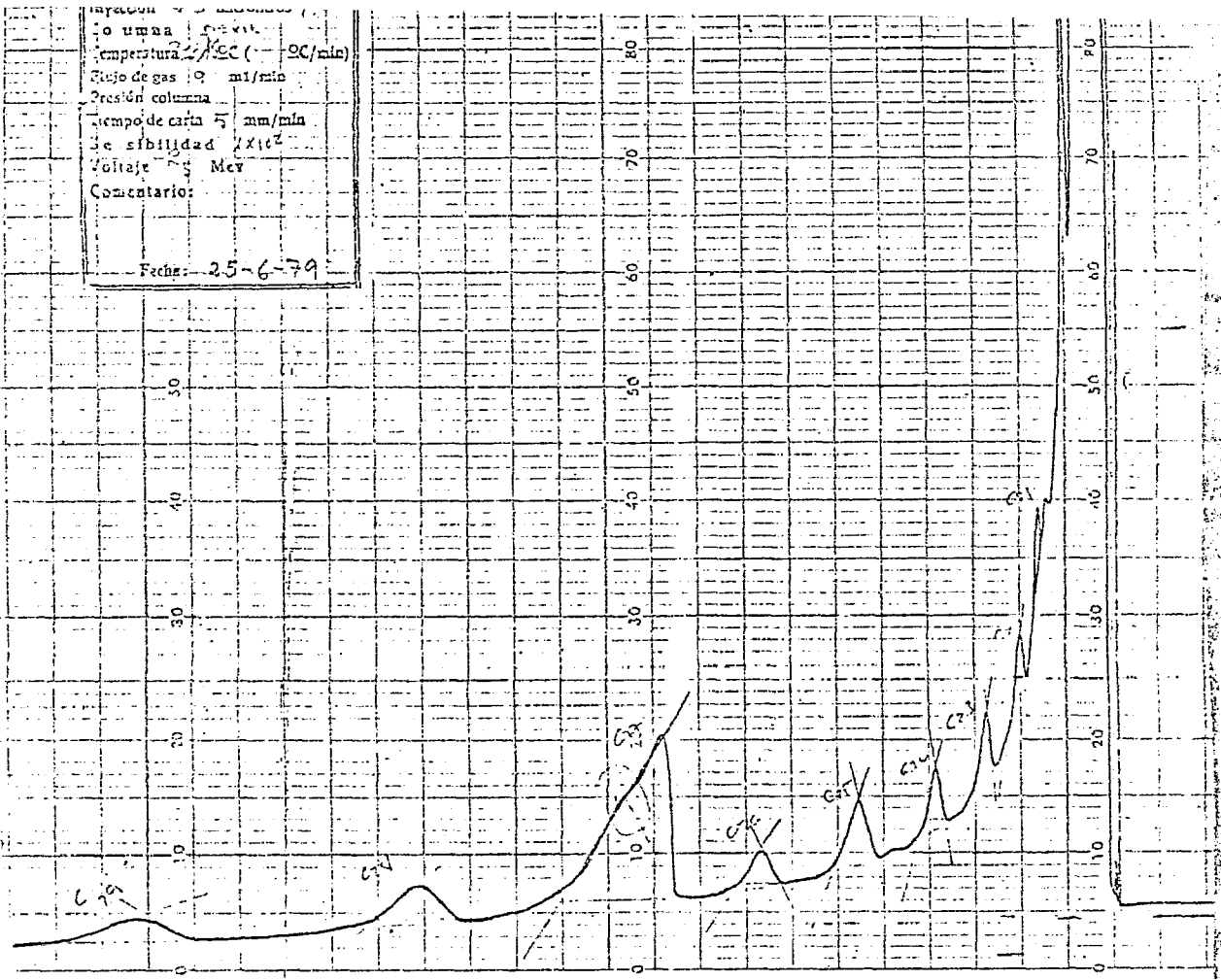
Fecha: *20-6-78*





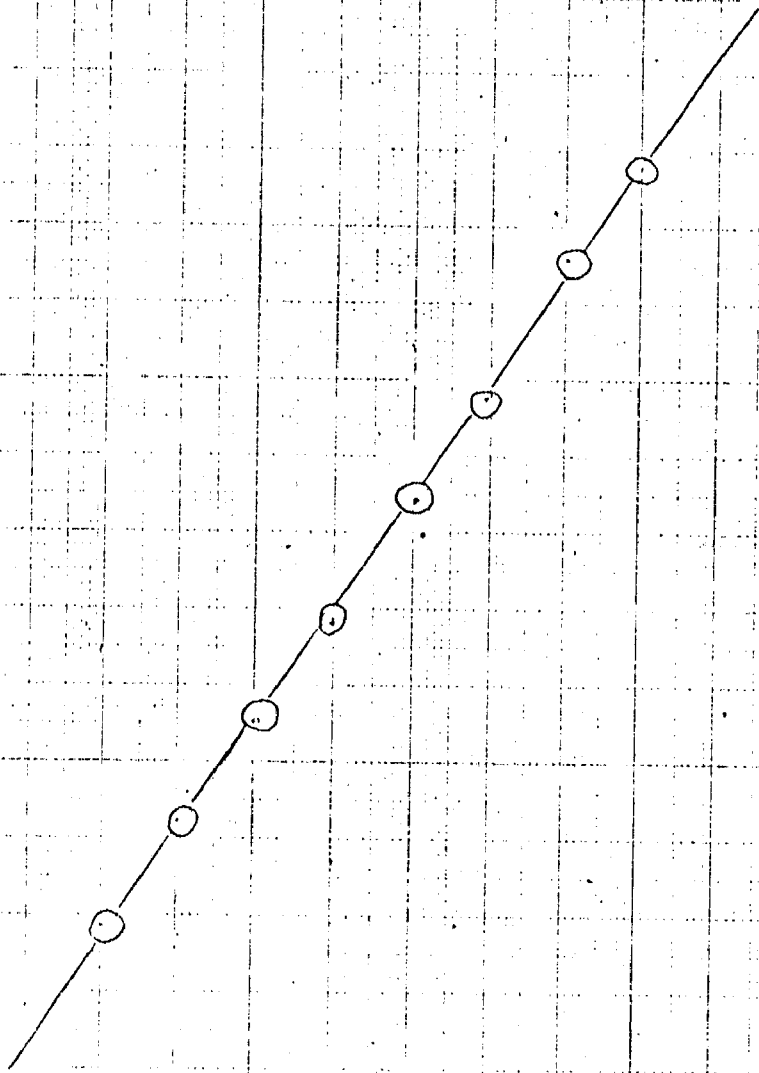


Temperatura columna 200°C
 Temperatura $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 Flujo de gas 1.0 ml/min
 Presión columna
 Tiempo de carga 5 mm/min
 Sensibilidad 2×10^2
 Voltaje 5 Mev
 Comentario:
 Fecha: 25-6-79

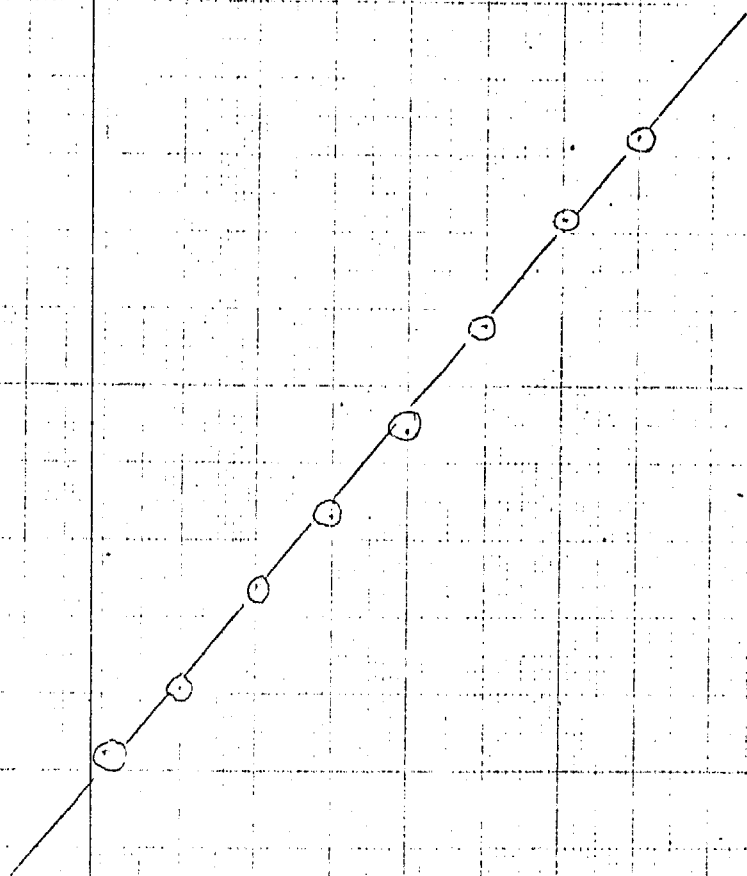


GRAFICAS

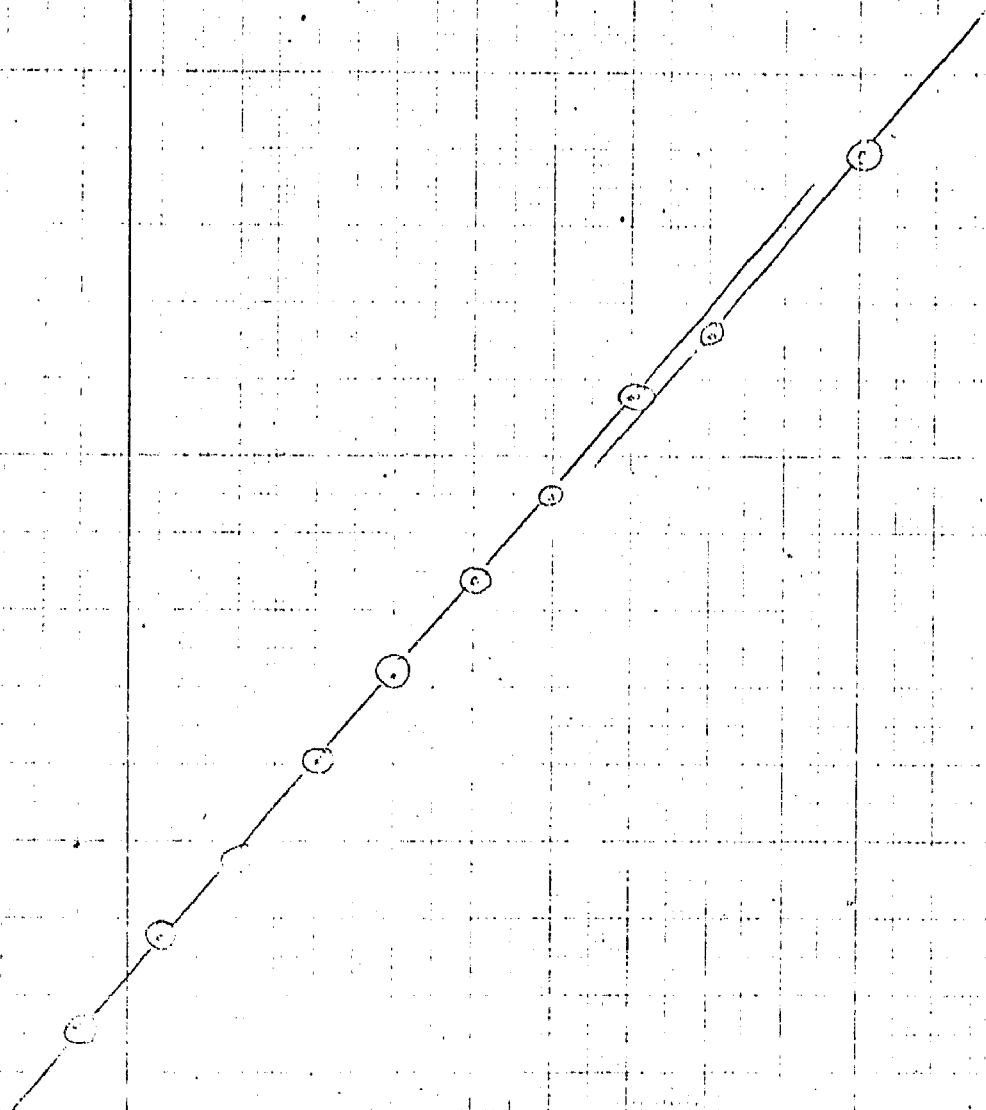
Laurus Canariensis

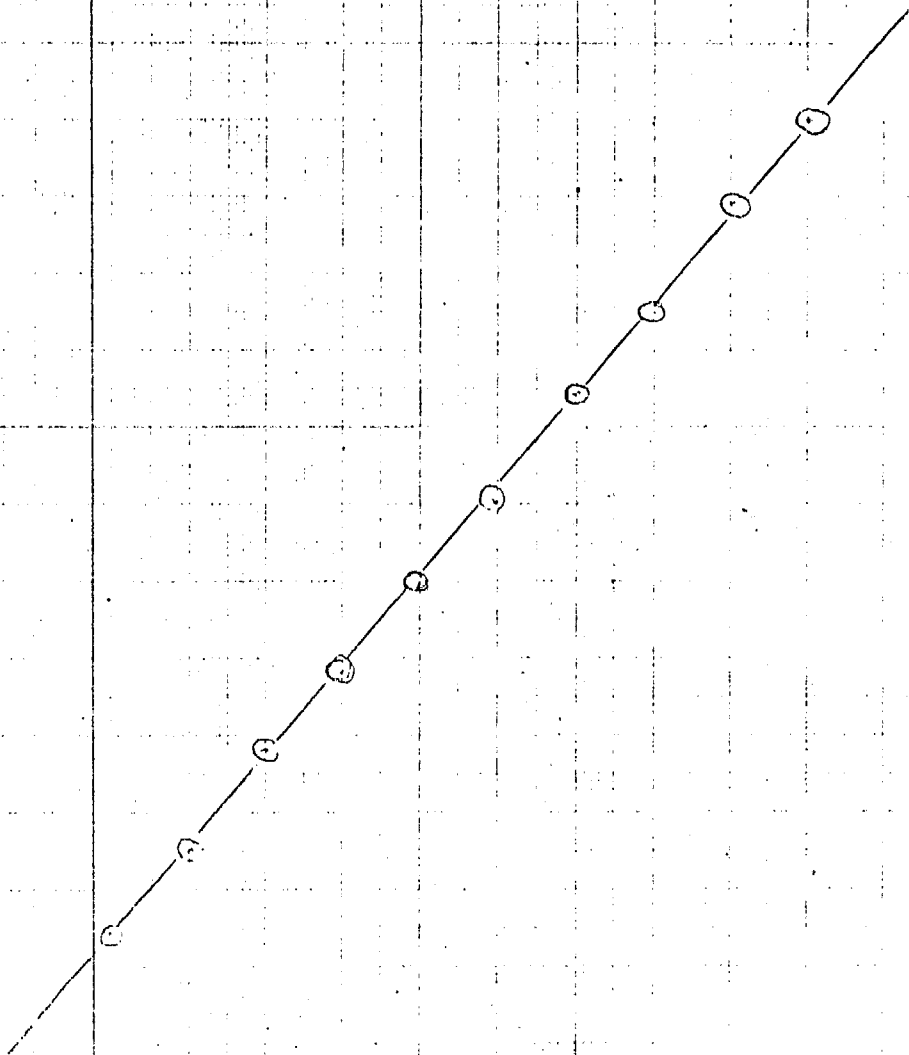


OCOTEA FOETENS

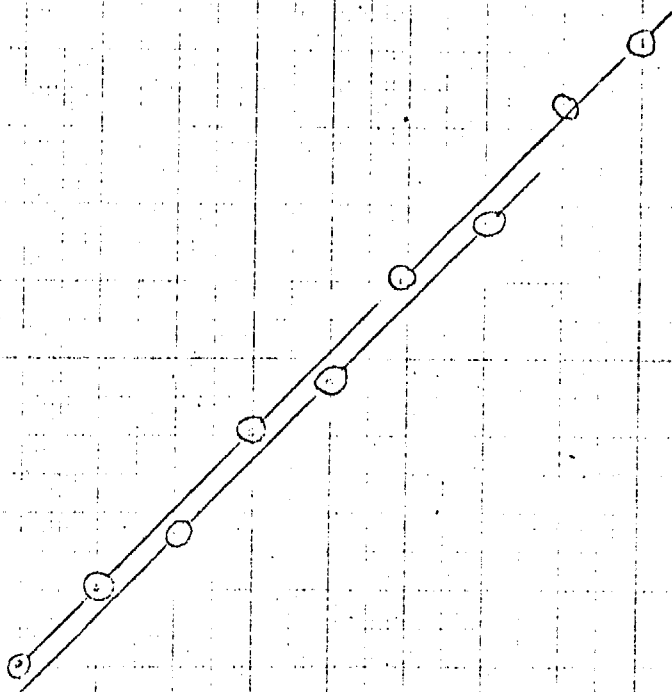


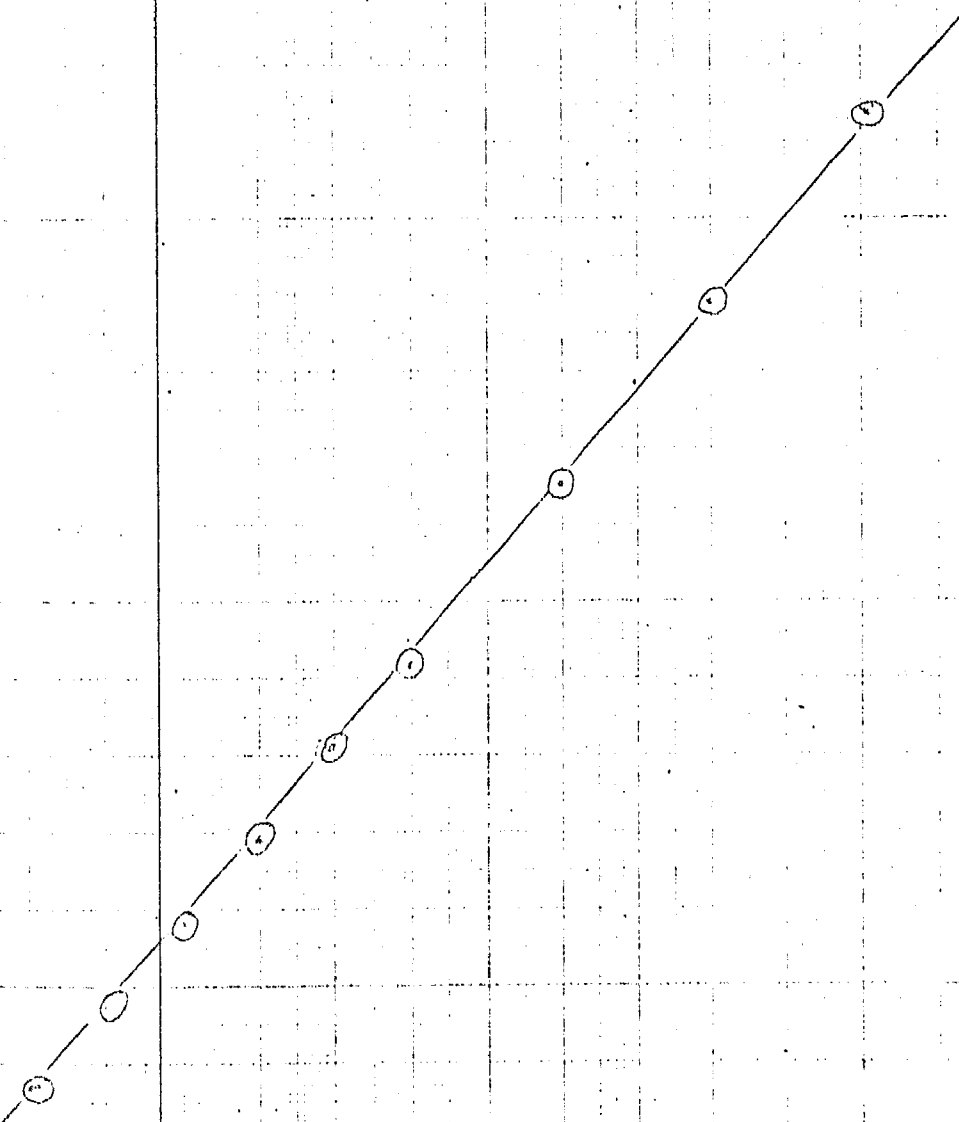
Alcanos : Frutos Acoteu



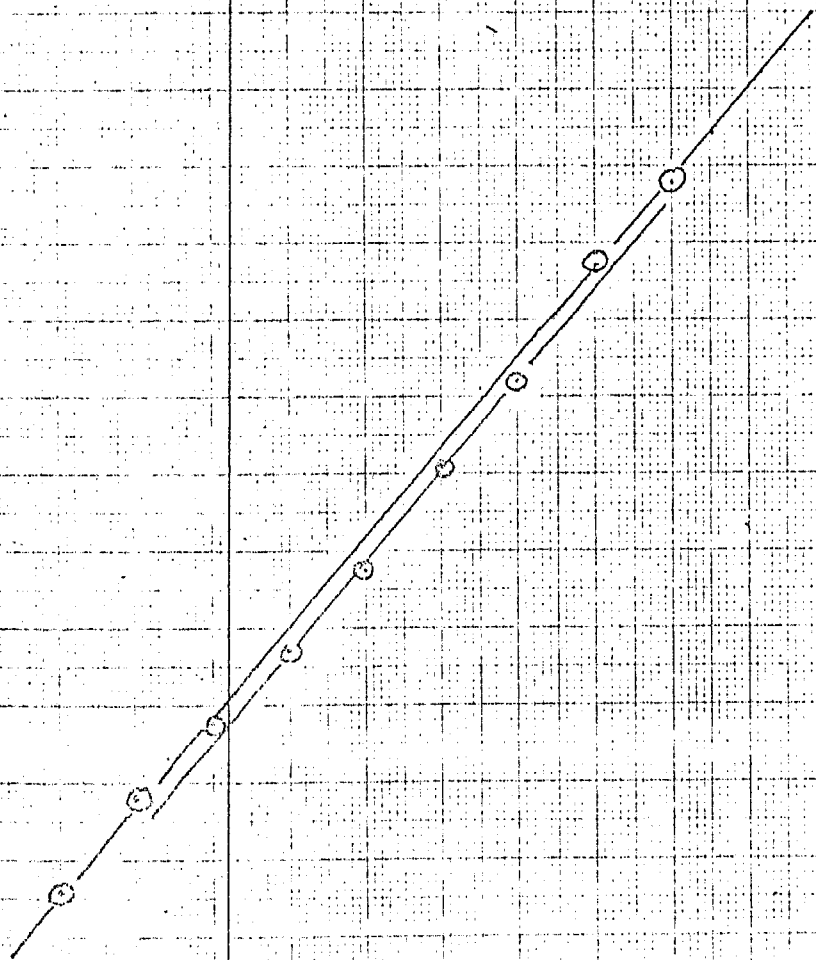


ALCANOS DE LA APOLOONIA

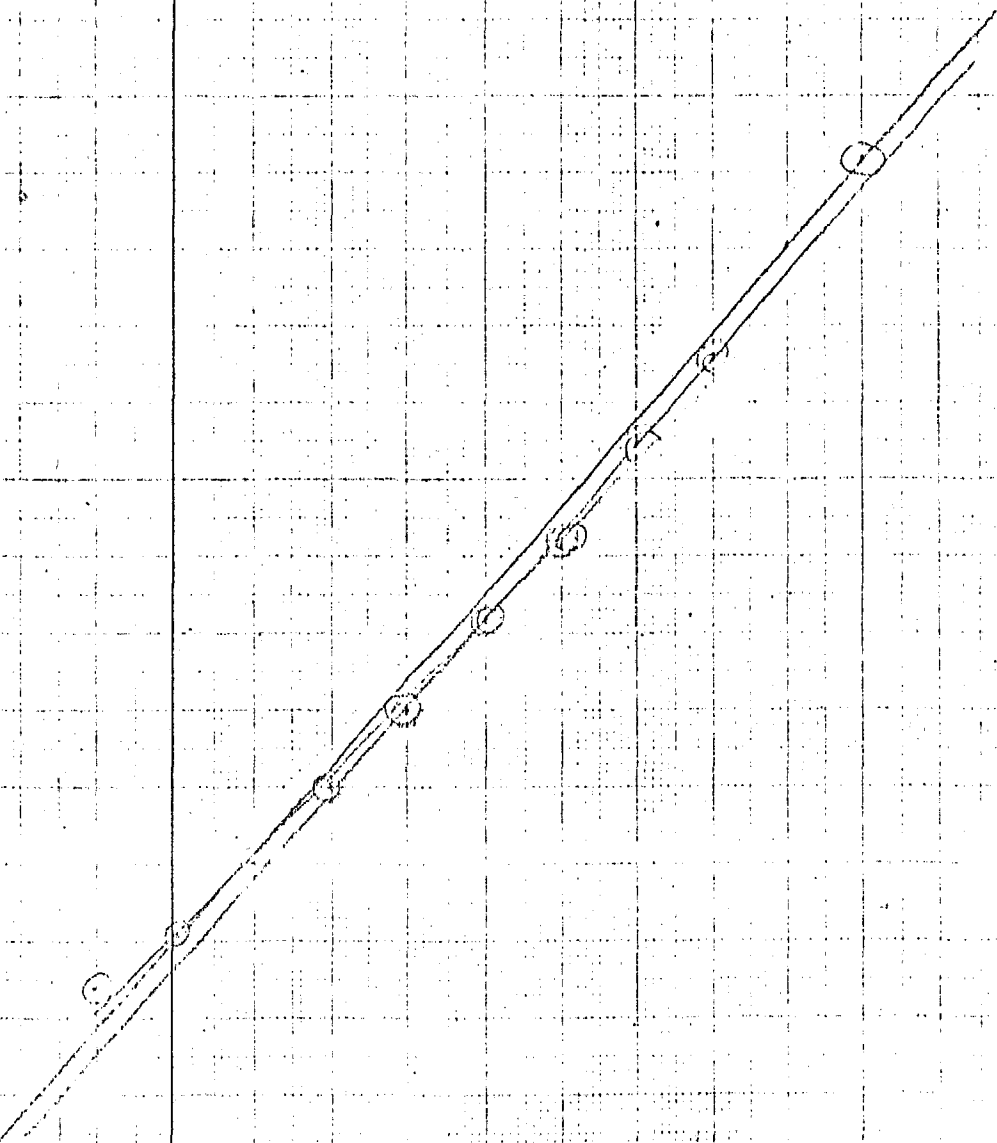


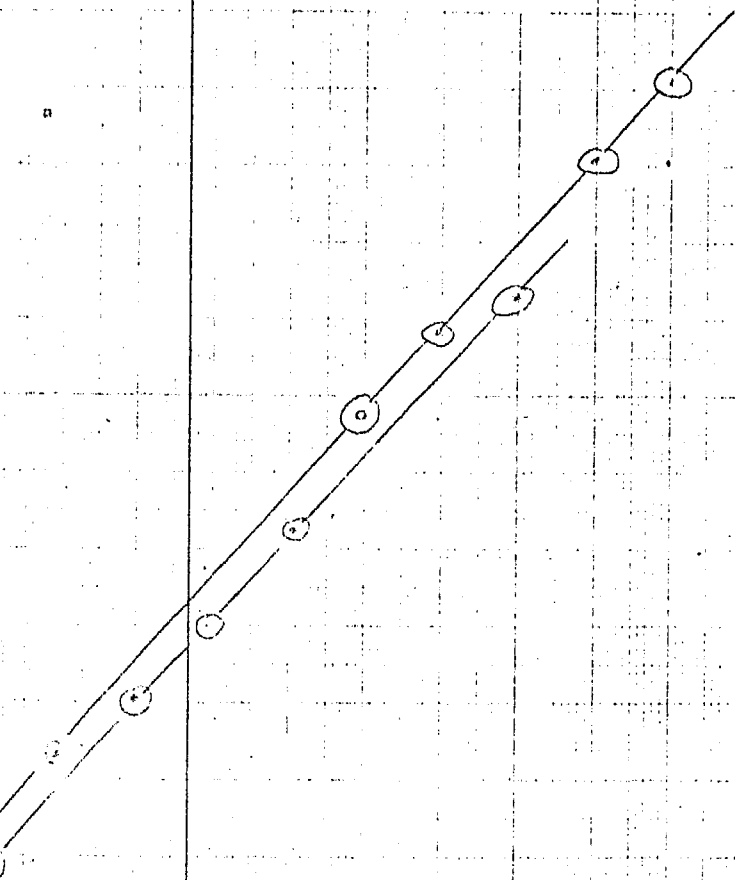


CAVOC SUPLEO GUM.

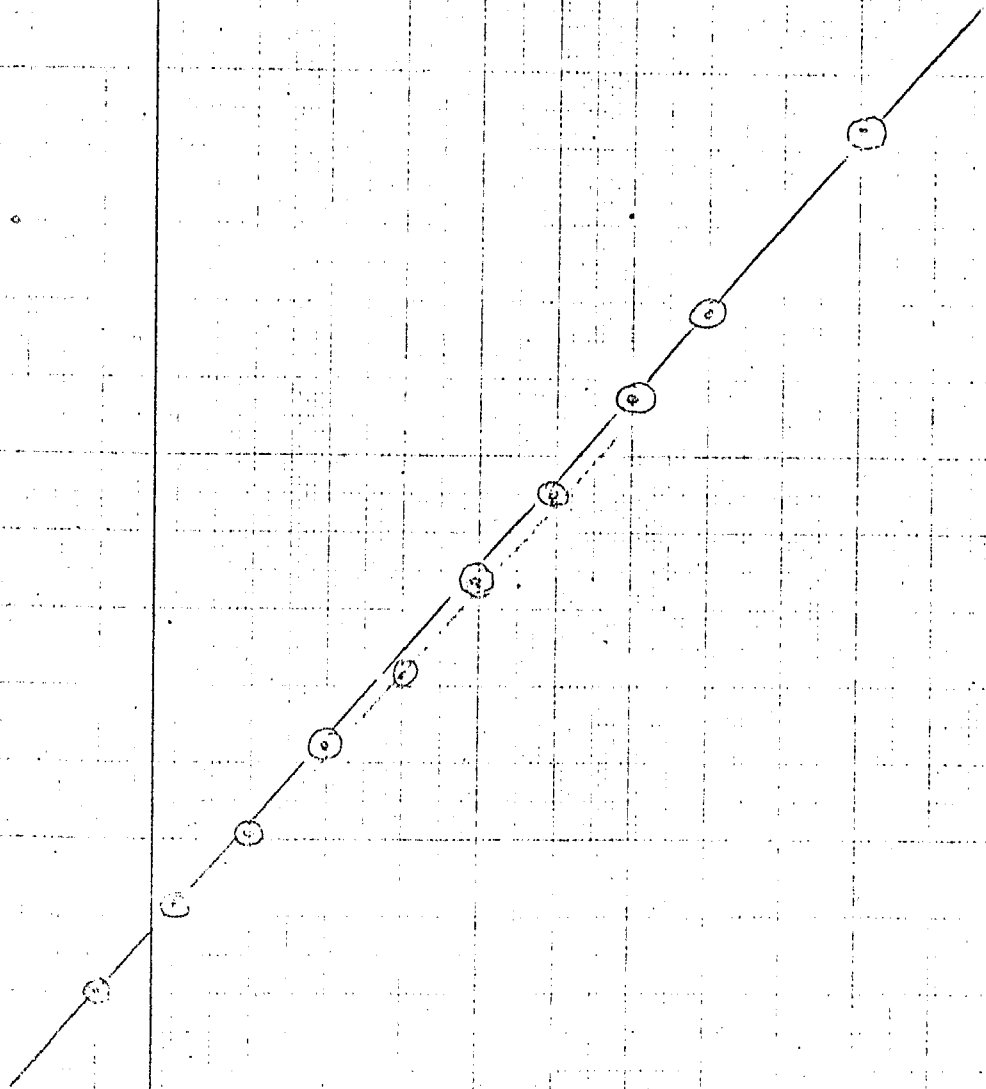


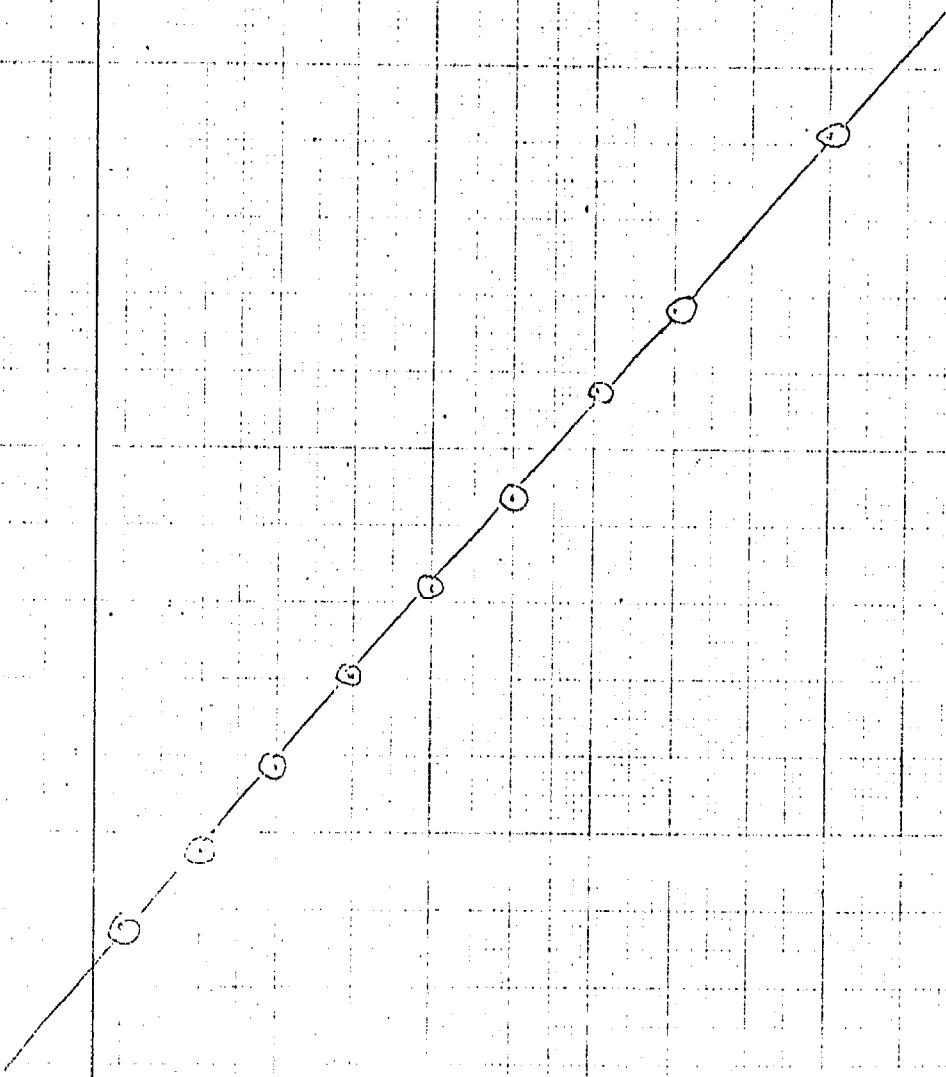
ALCANOS ASTYDALIA

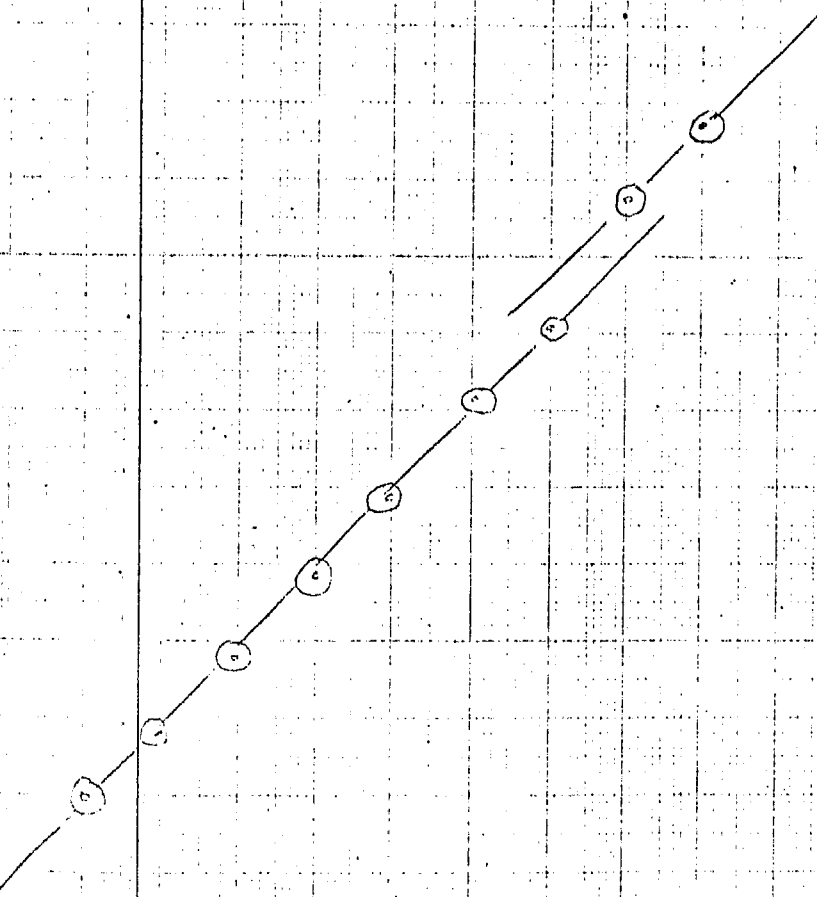




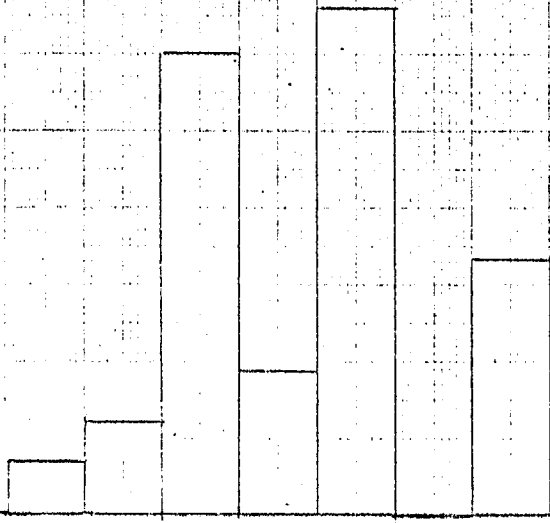
LCANOS PETROSELINUM MORTENSE







ariensis

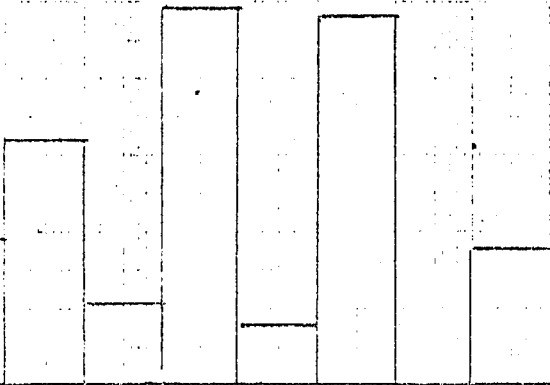


25

%

0

ica

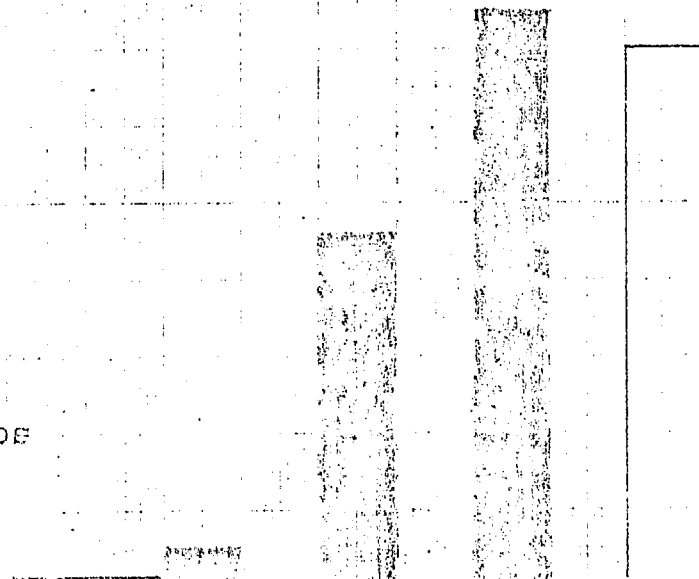


25

%

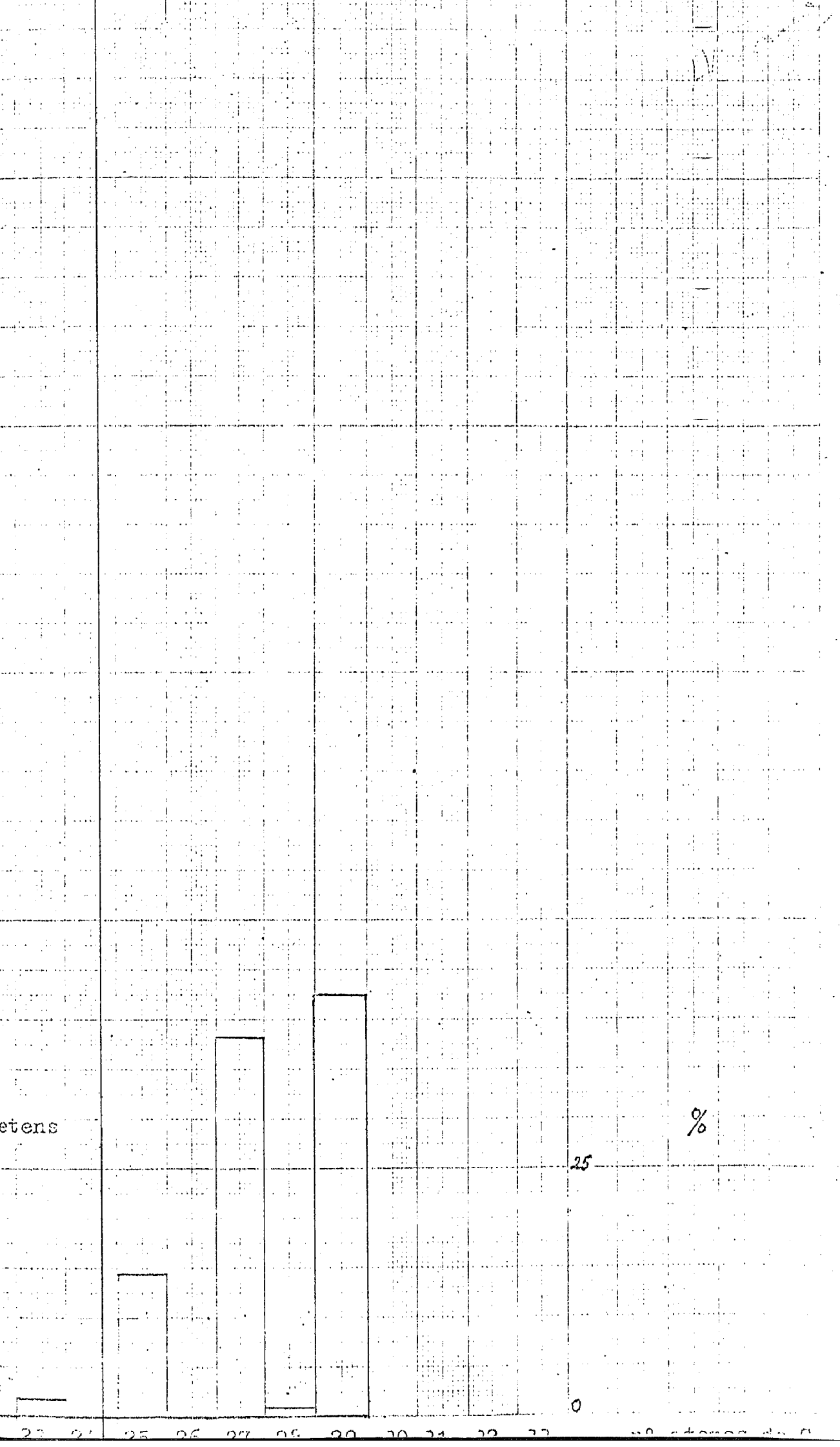
0

a. Ceballos

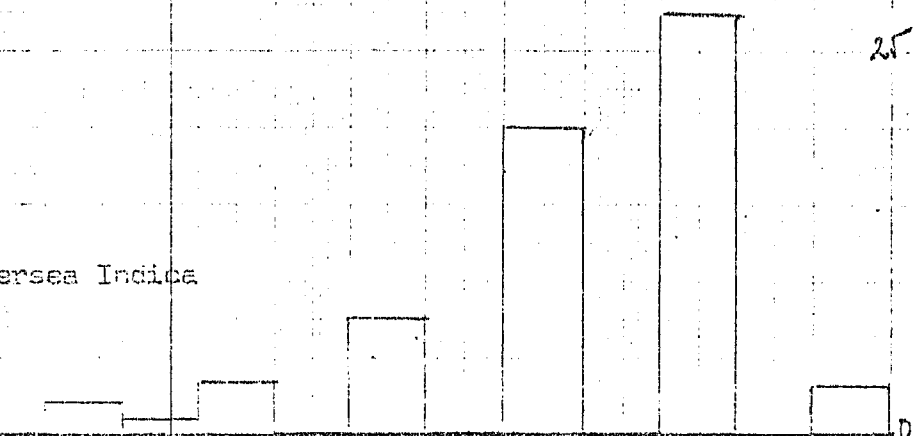


%

etens



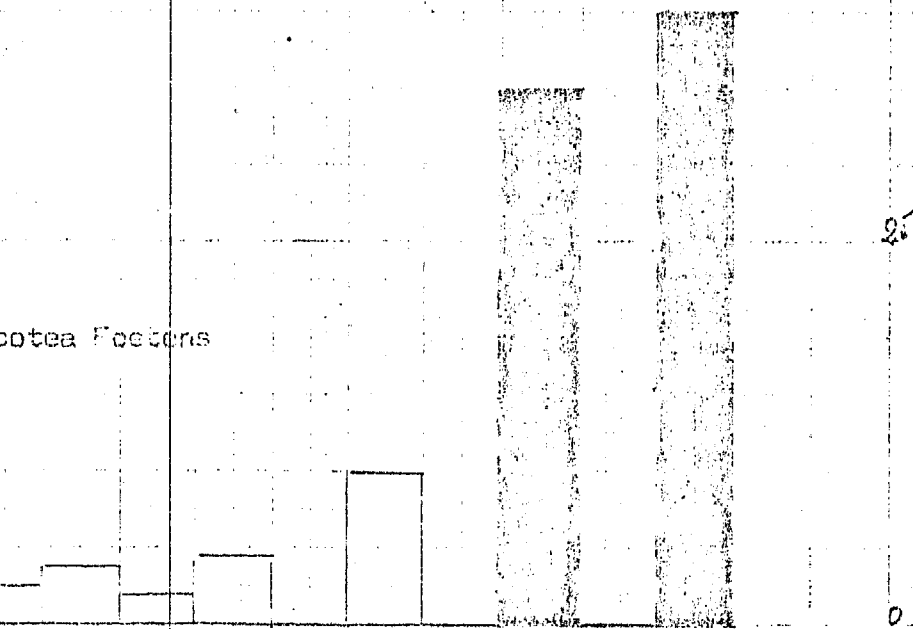
ersea Indica



25

%

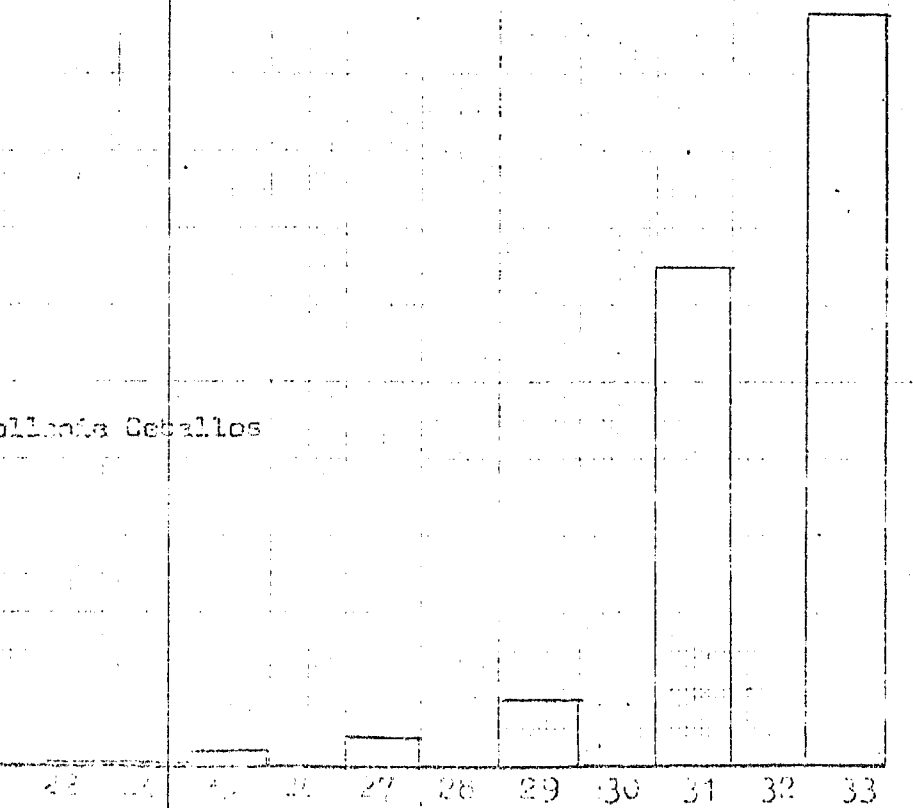
otea Fectens



25

%

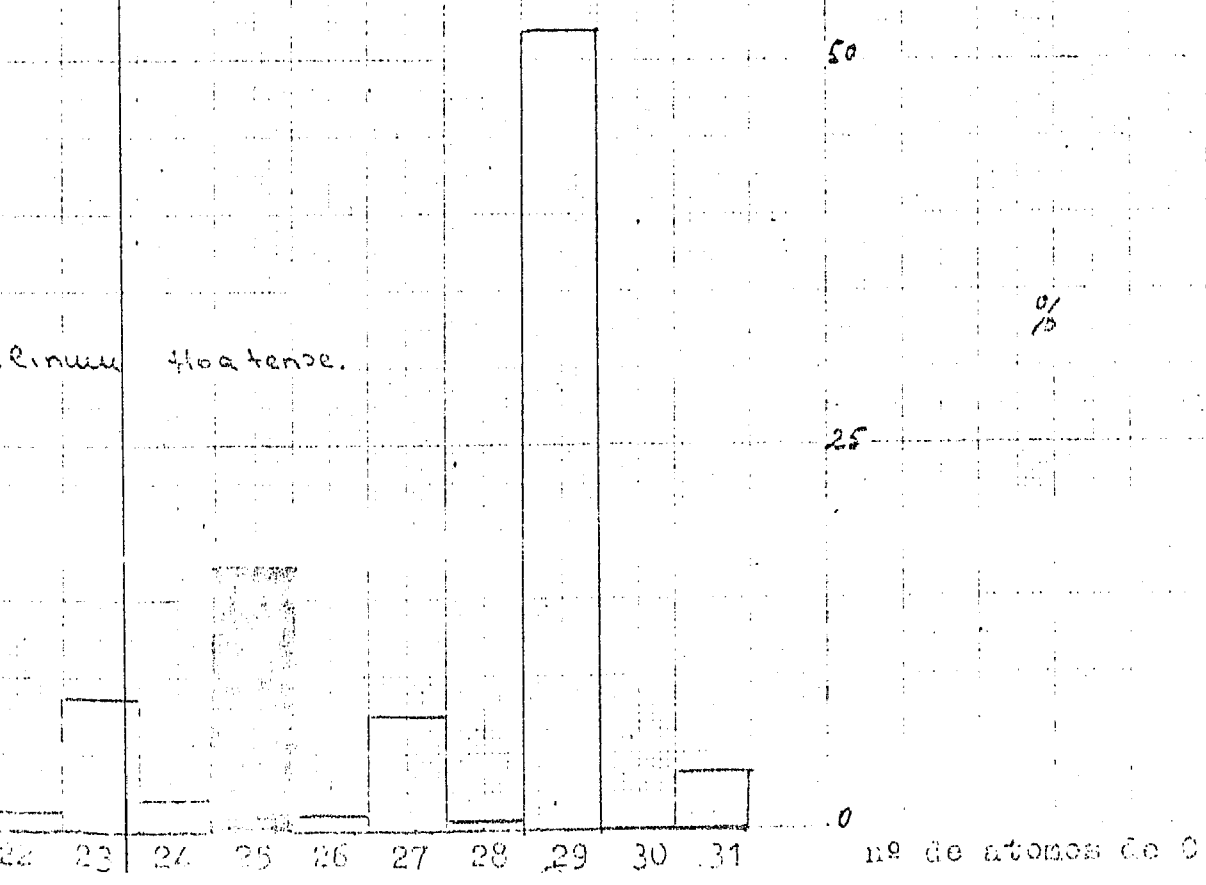
llanta Caballos



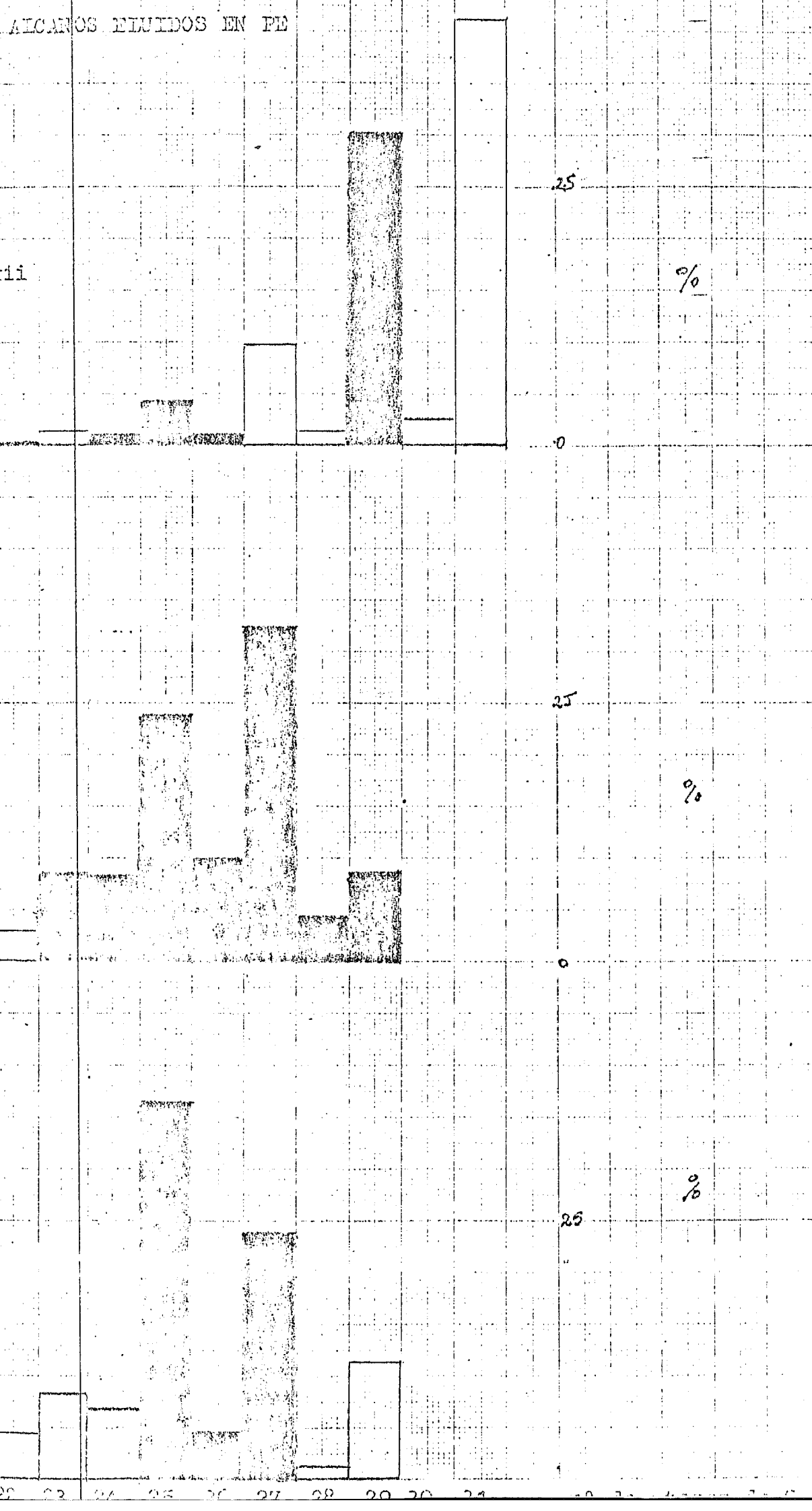
25

%

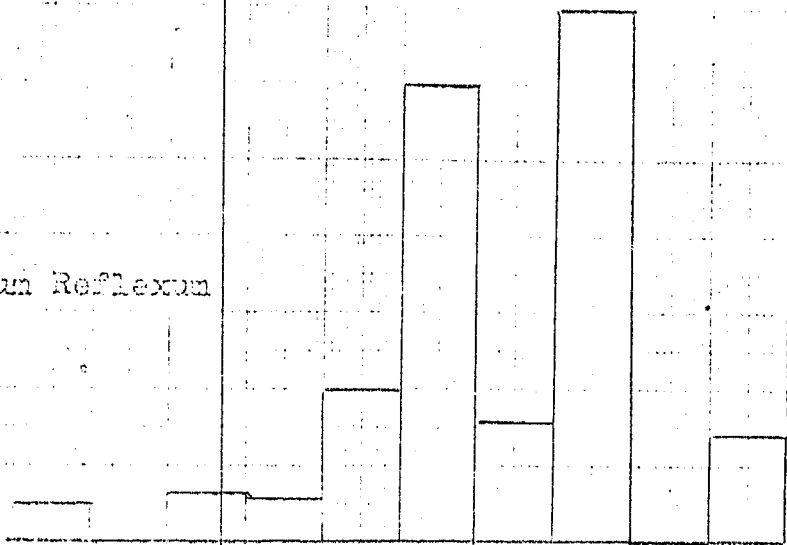
23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 nº átomos de C



ii



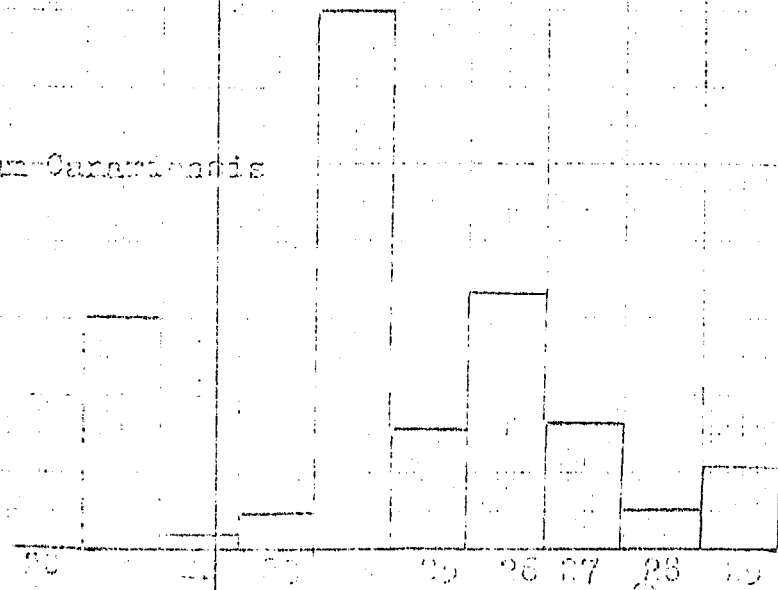
oun Reflexum



25

%

oun Caradivaris

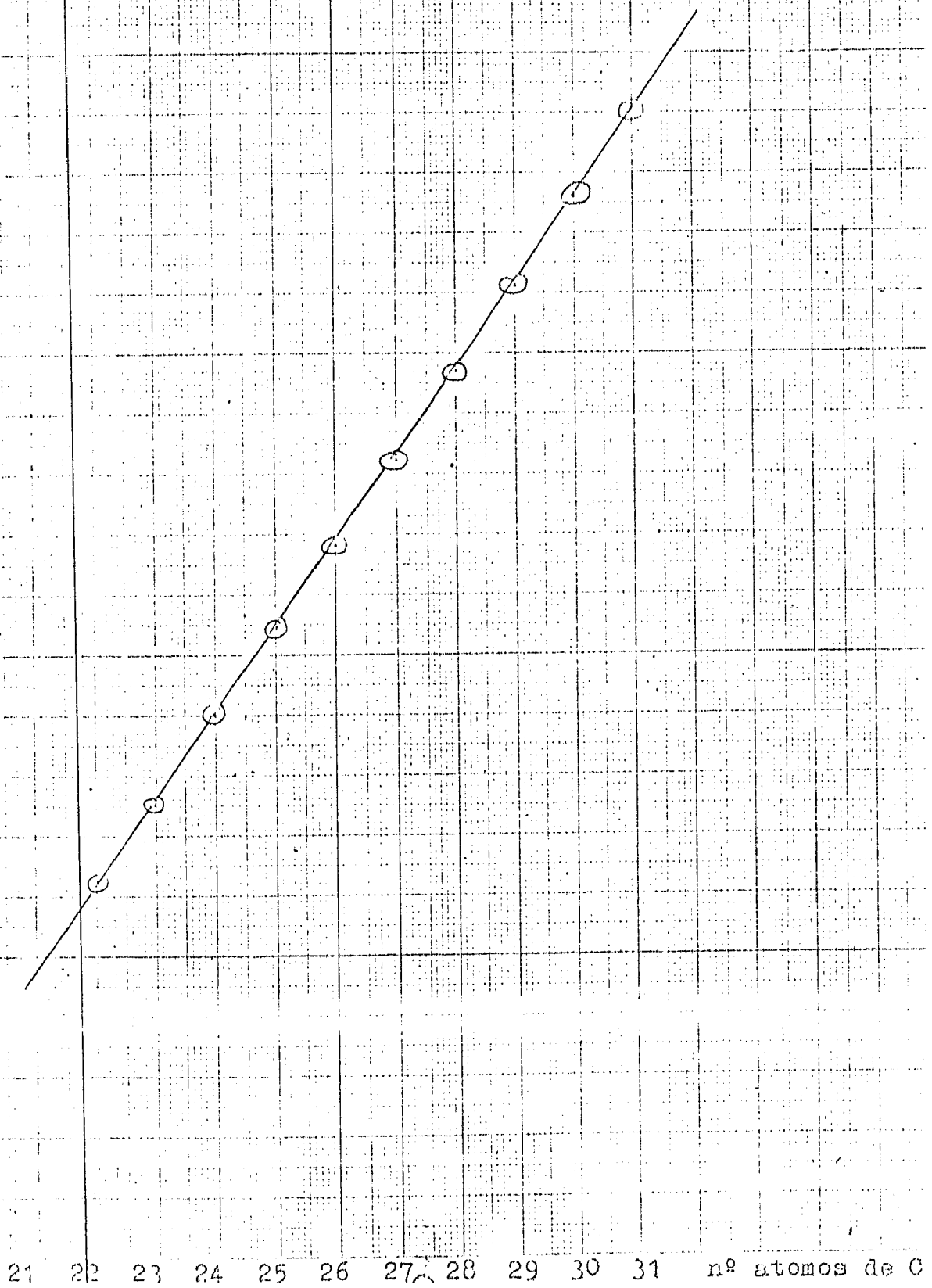


25

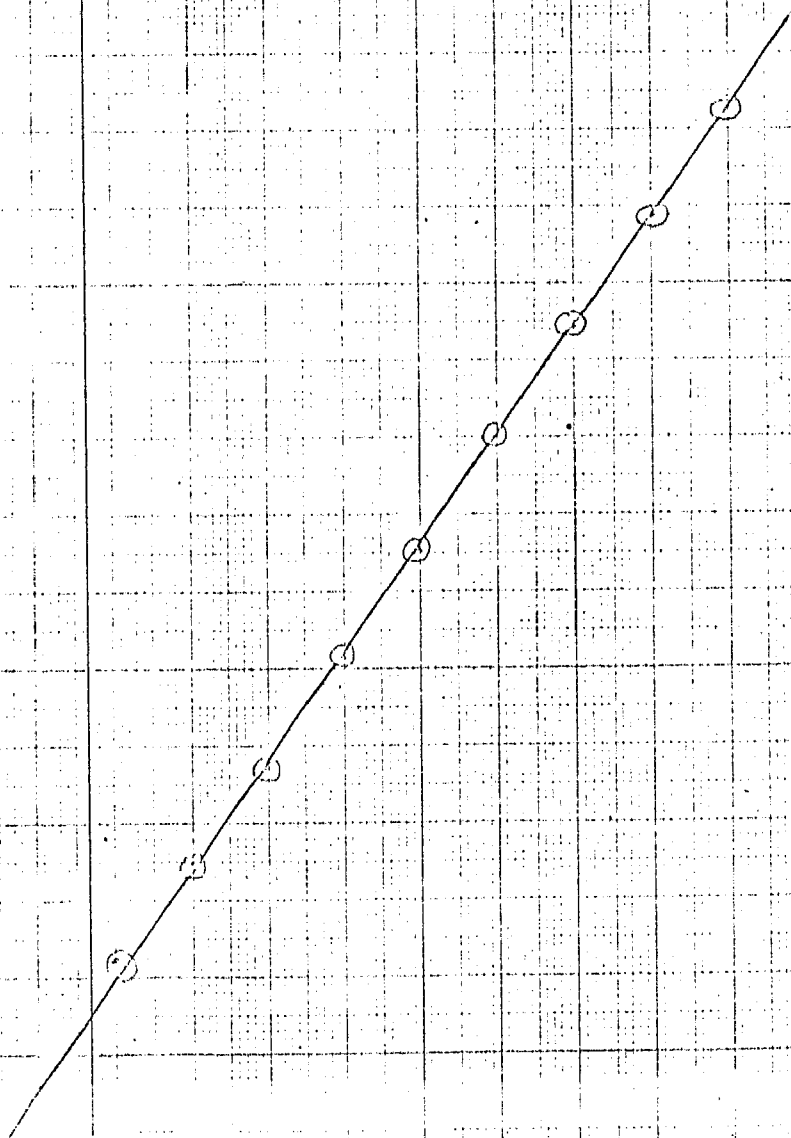
%

nº de rechos de C

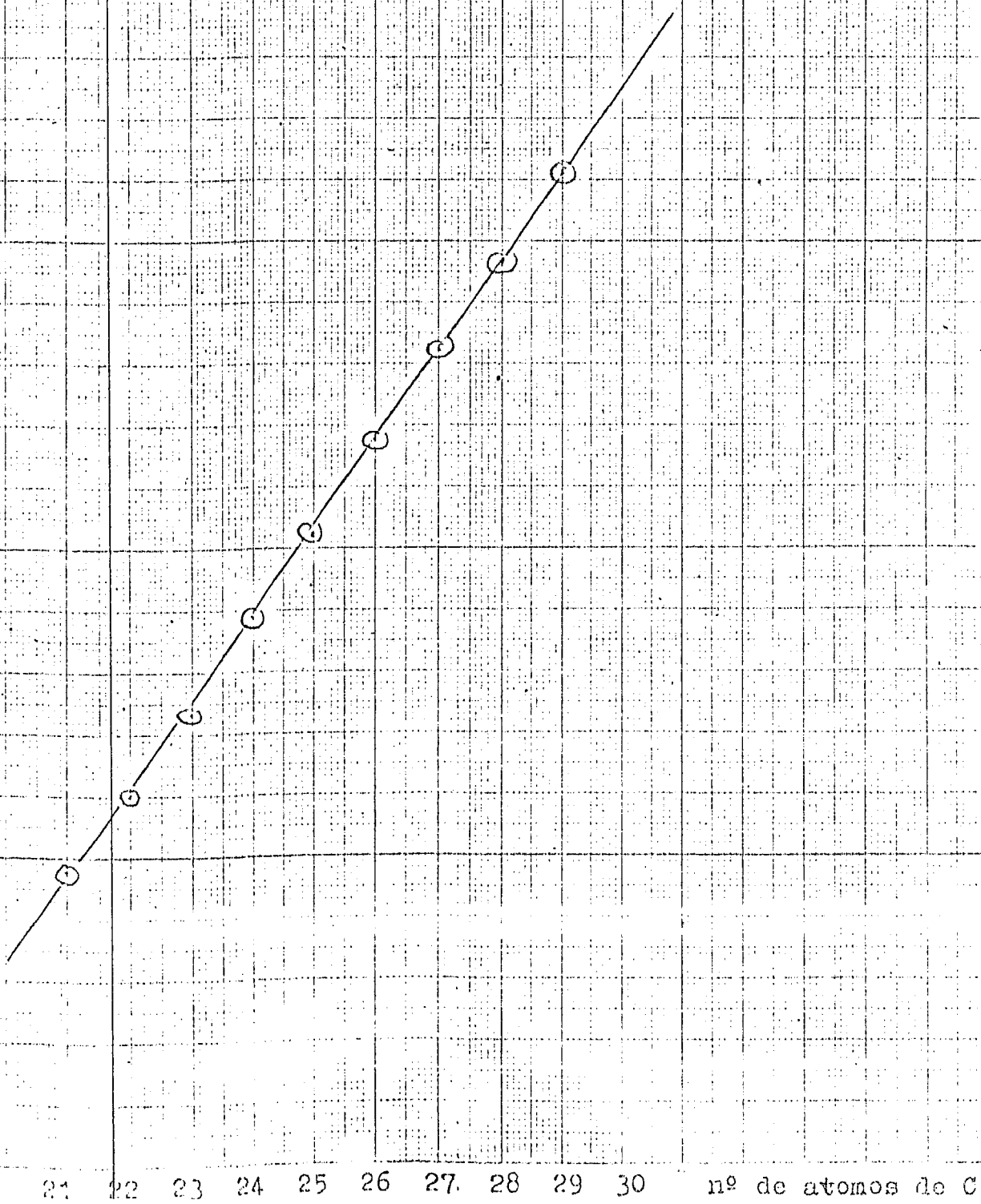
aurus Canariensis F: Po/BE 5 %



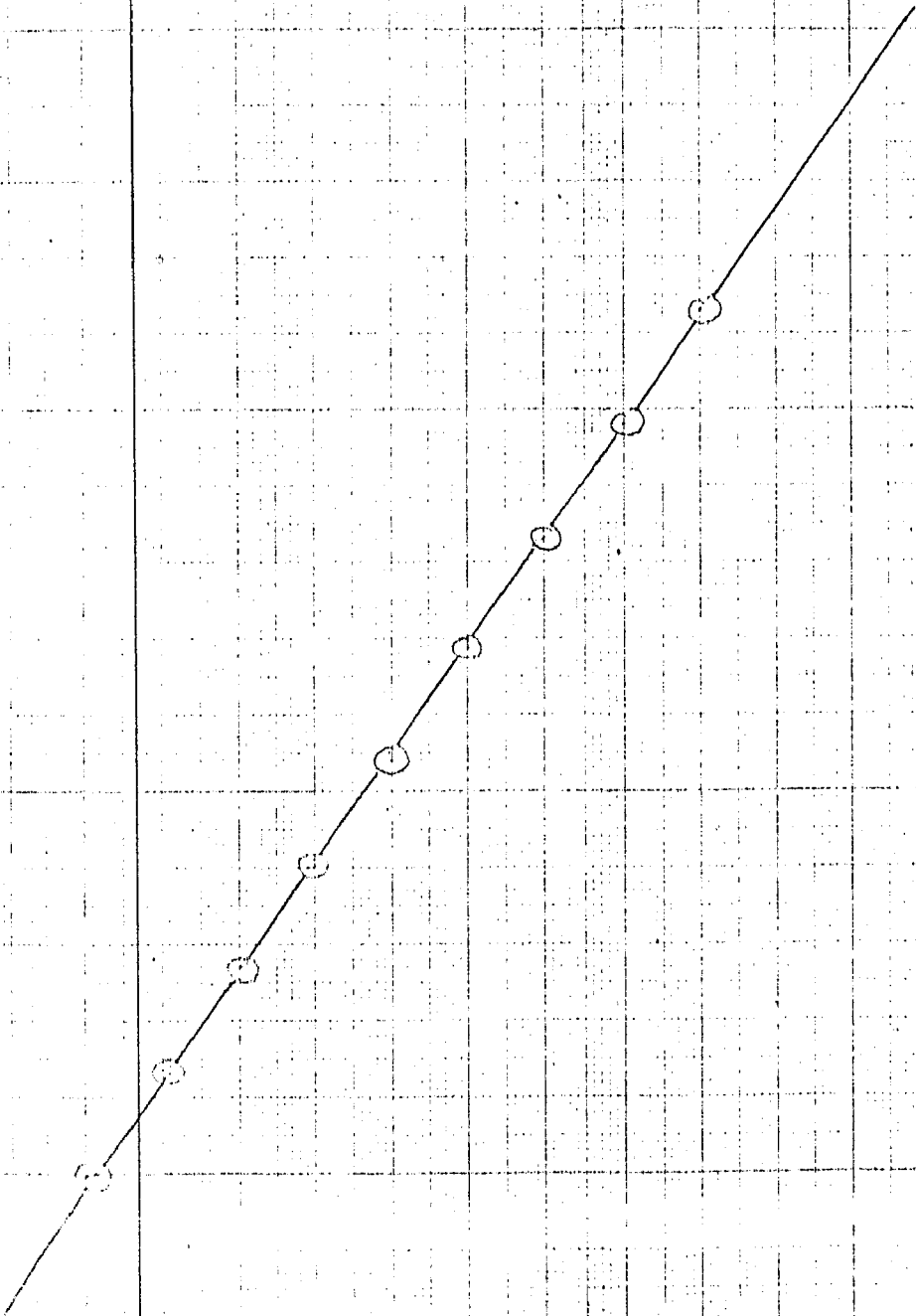
rsca. Indica F: Pe/Be 5 %



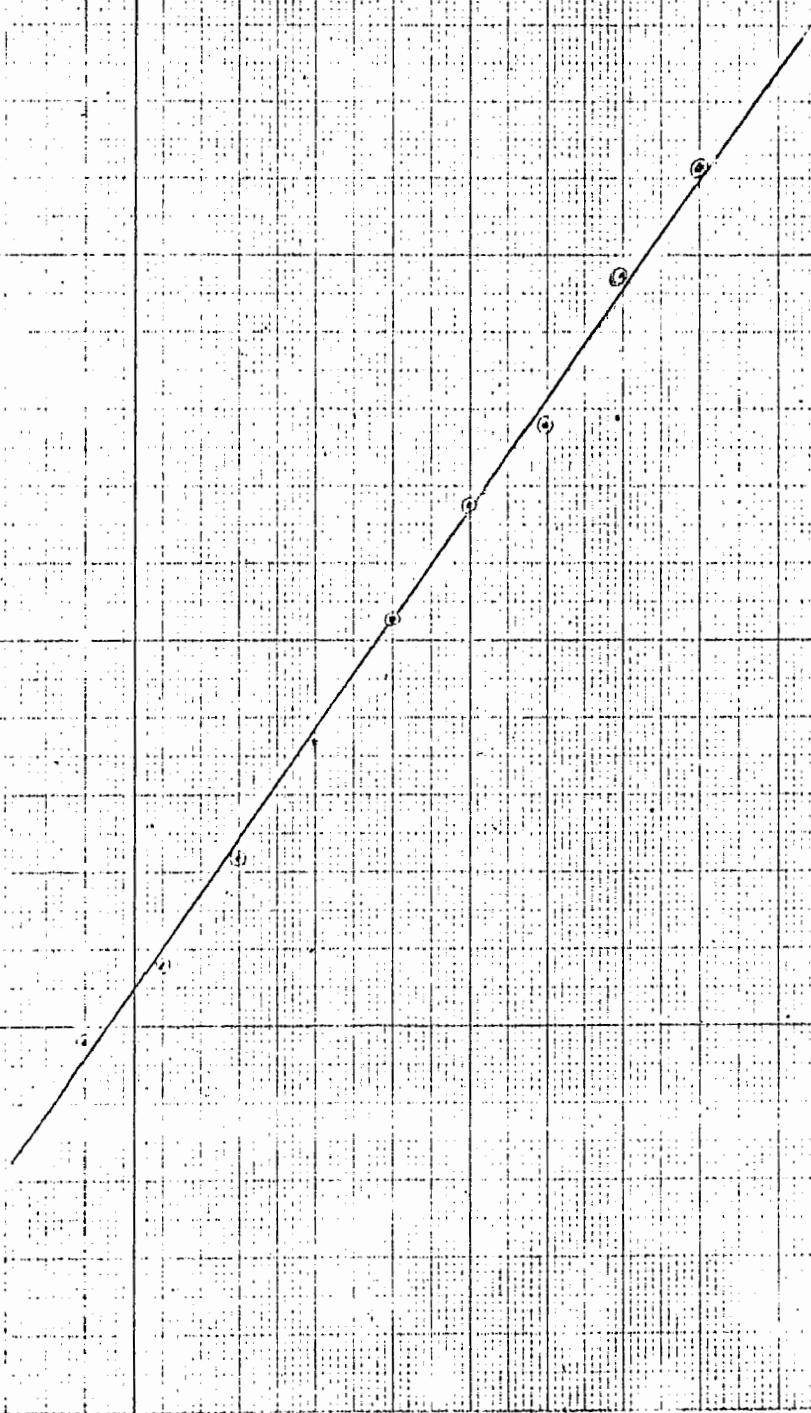
Apollonia F: Fe/Be 5%



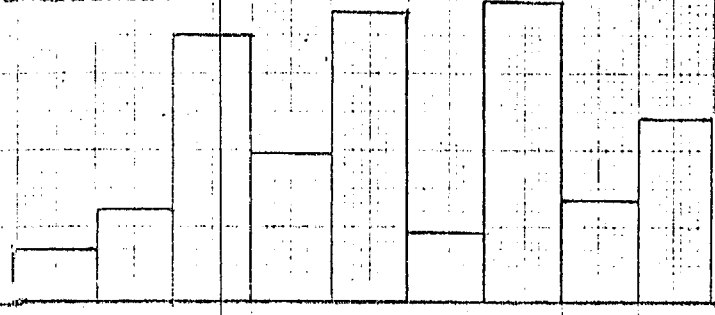
ceram S. P: Po/Be 5.%



PETROSELINUM HORTENSE Pe 15t 5%

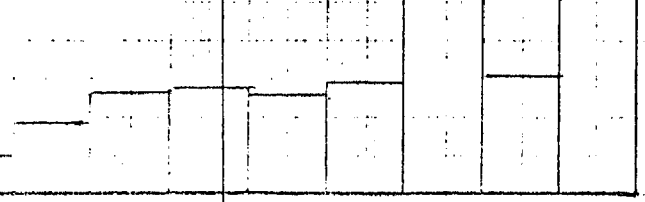


Urus Canariensis



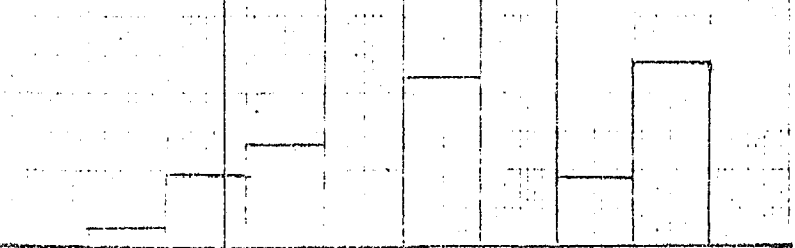
25
%

Ullonia Ceballos



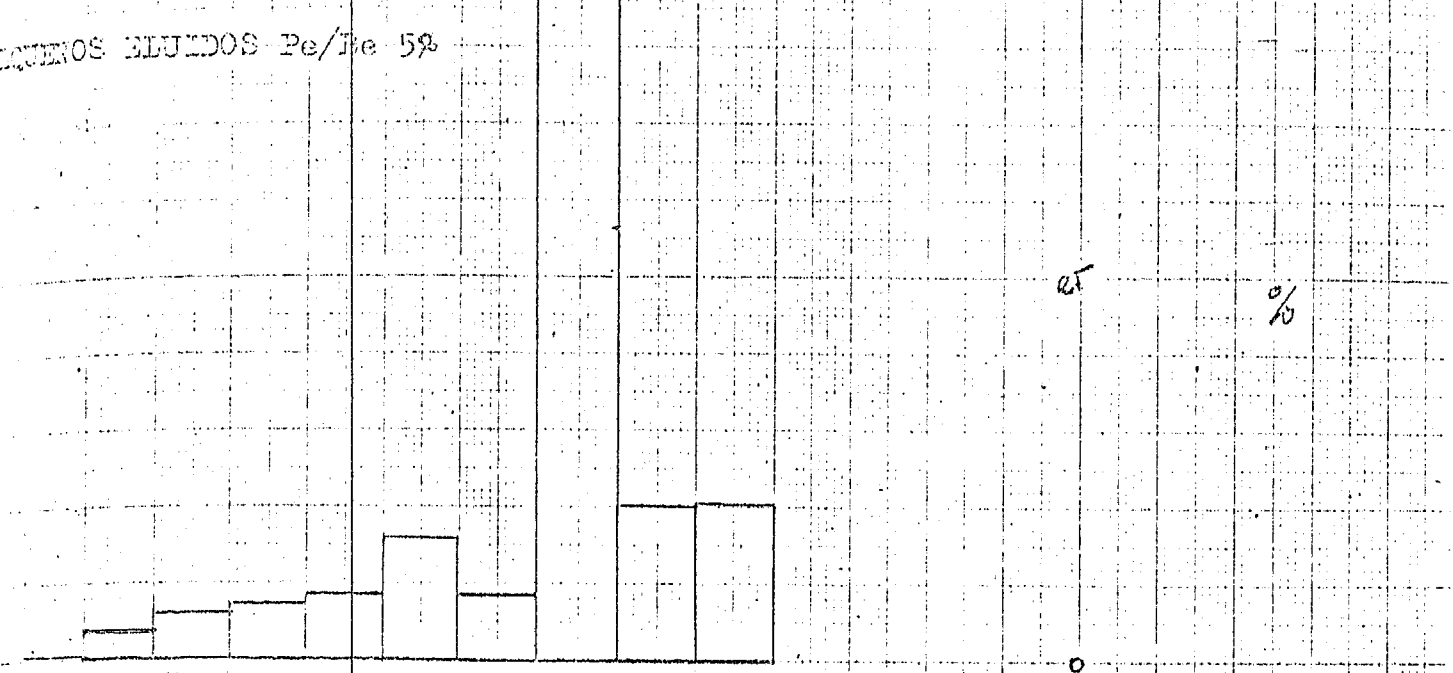
25
%

Ulla Indica



25
%

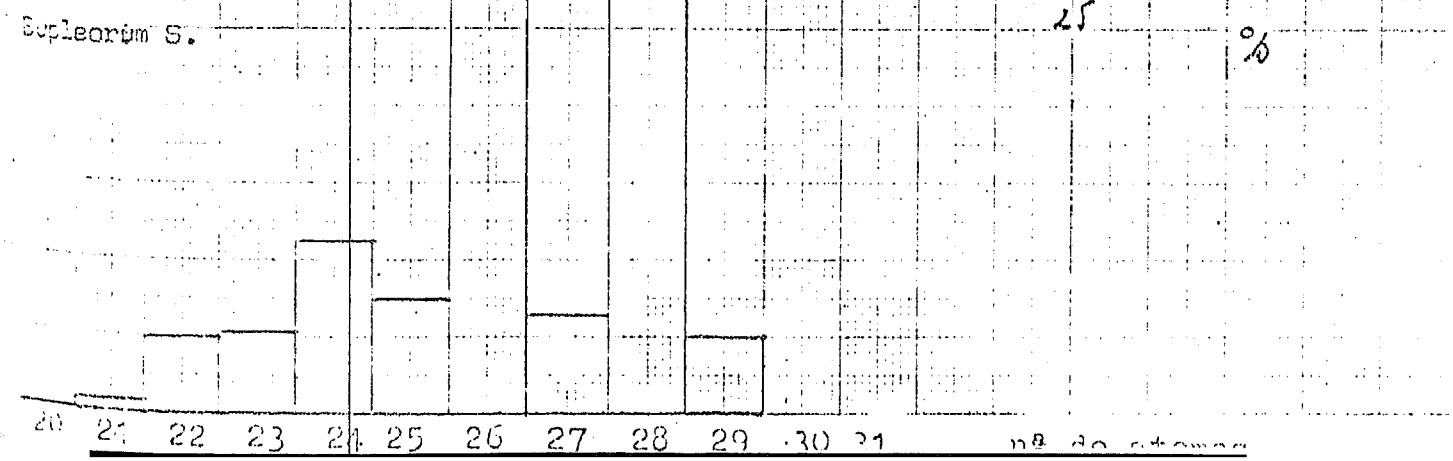
nº de átomos de C



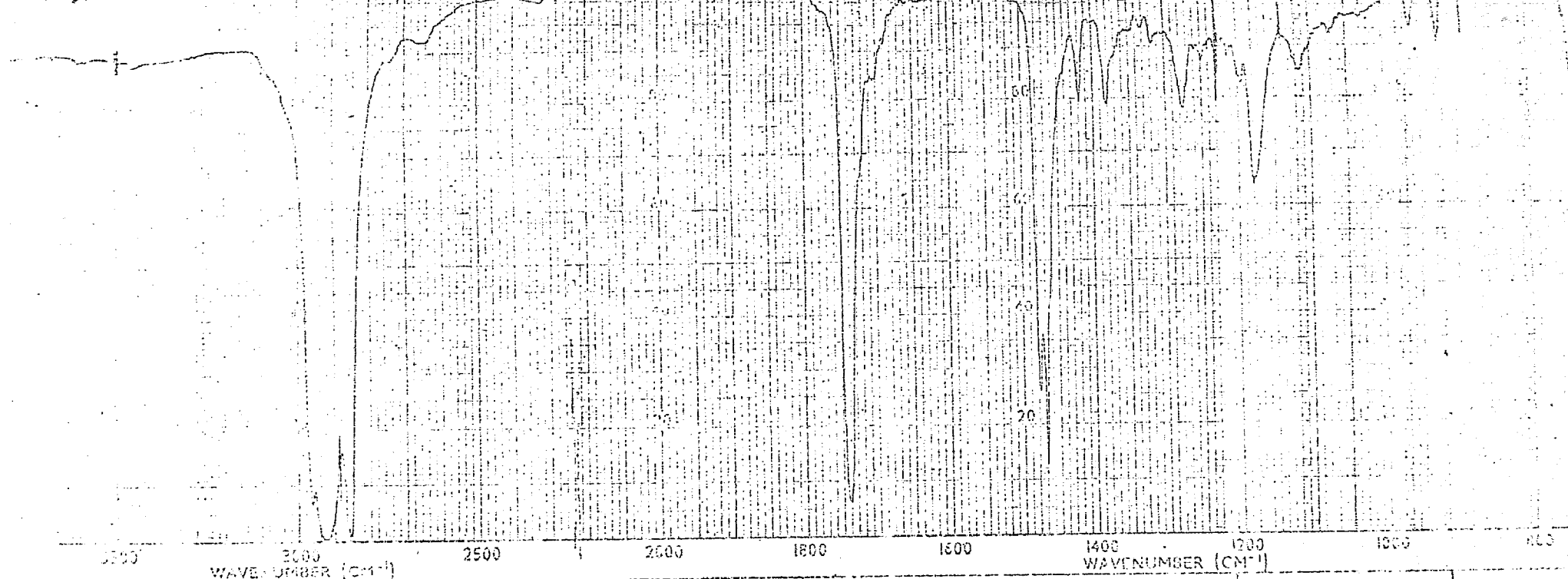
Ferula Linkii



Eupatorium S.



ESPECTROS



Alquil

SOLVENT Film
 CONCENTRATION Suplemento S.
 CELL PATH Wav. 2.00 mm
2-5-10

REMARKS fraccion DE-BE 20%

SCAN SPEED _____
 slit _____
 PIRKIN-ELMER
 PART NO. 472-8030

OPERATOR _____
 DATE _____
 REF. NO. _____