

PRODUCTOS NATURALES DE VARIAS ESPECIES DE COMPUESTAS. NEOHELENALINA

J. Romo, A. Romo de Vivar y M. Aguilar

Contribución No. 301 del Instituto de Química.
Recibido, septiembre 30, 1969.

La neohelenalina 1a, también denominada mexicanina D,¹ se ha aislado del *Helenium flexuosum* Raf., *H. ooclínium*, *H. mexicanum* H. B. K. y de la *Balduina angustifolia* Pursch.¹ Hasta ahora no se había establecido con seguridad si esta lactona era un producto natural o un artefacto, producido durante el proceso, en el que sus precursores podrían ser la helenalina 2,² la mexicanina A 3³ o alguna otra lactona sesquiterpénica.

Al analizar la *Hymenoxis linearis* T. G., se obtuvo neohelenalina 1a² y mexicanina I 4a³. El hecho de que del extracto de esta planta no se hubieran aislado, ni en cantidades pequeñas, helenalina 2 o mexicanina A 3 que por tratamiento ácido o alcalino² producen neohelenalina 1a, pero que, al mismo tiempo, se aislara mexicanina I, que en condiciones básicas se convierte en neomexicanina I 5,³ la cual estuvo ausente en el extracto de la planta, parecen confirmar que la neohelenalina es, en efecto, un producto natural.

En un trabajo anterior se describió que, de la *Hymenoxis odorata*, se había aislado el pseudoguayanólido odoratina 6.^{4*} Ya que tanto este pseudoguayanólido como los que se aislaron de la *Hymenoxis linearis* tienen la misma estereoquímica que la de los pseudoguayanólidos aislados del género *Helenium*, debe suponerse que hay una estrecha relación botánica entre ambos géneros.

* Sugerimos aquí el cambio de nombre de este pseudoguayanólido por el de *himenoratina*, ya que recientemente se hizo notar que el nombre "odoratina" se había utilizado para un triterpenoide aislado de *Cedreta odorata* L. [W. R. Chan y D. R. Taylor, *Chem. Commun.* 576 (1966)].

Se ha podido convertir a la neomexicanina I en desacetilneotenulina 7,⁵ lo cual comprueba que la estructura 5 tiene la misma estereoquímica que la desacetilneotenulina. Por otro lado, al estudiar nuevamente dos muestras de *Helenium mexicanum*, procedentes de dos regiones distintas de México, se aislaron, solamente, helenalina 2, mexicanina A 3 y neohelenalina 1a,⁴ en comparación con los resultados obtenidos anteriormente, que habían mostrado una composición más compleja.⁶

Del *H. scorzoneraefolium* se obtuvo helenalina 2 y acetato de mexicanina I 4b;⁴ del *H. amphibolum*, se obtuvo solamente tenulina 8.

Ya se ha descrito que la hidrogenación del acetato de neohelenalina 1b, produce el derivado dihidro 9b.² La saponificación de este producto dio la lactona 9a, que difiere en el centro asimétrico en 11 con respecto a la dihidrohelenalina que se obtiene directamente por hidrogenación de neohelenalina.² La saponificación no produjo la reorientación del grupo lactónico ya que, al acetilarlo, se obtuvo nuevamente el producto original. 9b.

La neohelenalina reacciona con toluentiol y el aducto resultante, si se desulfura con NiR, produce la lactona 9a, que presenta λ máx. 237 m μ , ϵ , 18 000; ν máx. 3 500 (oxhidrilo), 1 770 y 1 700 (carbonilos de γ -lactona y ciclopentanona) y 1 640 cm⁻¹ (doble ligadura). La rnm, (Fig. 1) muestra una señal múltiple, centrada en 4.96 (hi-

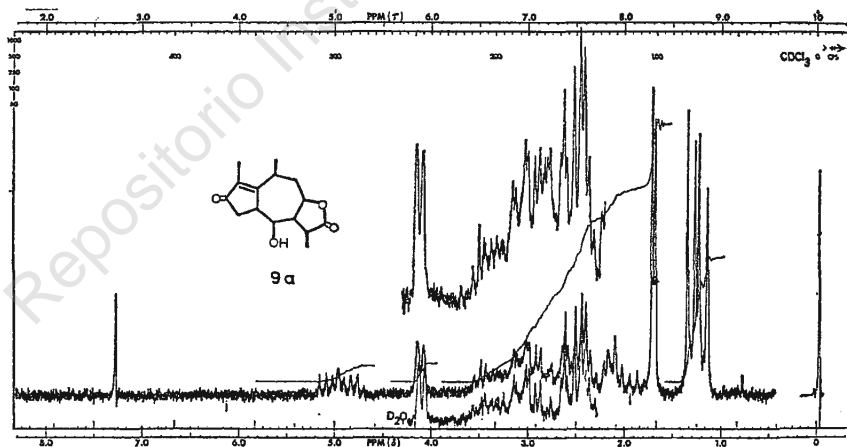


Figura 1

drógeno en 8); una doble, centrada en 4.10 (hidrógeno en 6), cuyos picos muestran una escisión debida a acoplamiento a larga distancia; una doble ($J = 2$ Hz) en 1.70 (metilo vinílico); dos dobles ($J = 7$ Hz), parcialmente superpuestas, en 1.28 y 1.22 (dos metilos secundarios).

Por tratamiento prolongado con zinc y ácido acético, el acetato **9b** formó, con bajo rendimiento, el derivado desacetoxi **10** (λ máx. 237 m μ , ϵ , 15 700). Esta reacción anómala solamente se podía explicar suponiendo que, en las condiciones de la reacción, hubiera habido un equilibrio en que se produjera una ciclopentenona, con la doble ligadura en 4, para que este intermediario fuera el responsable de la eliminación del grupo acetoxi. El producto **10** no muestra la banda a 1 750 cm^{-1} que posee el acetato original **9b**. Se observan máximos en 1 775, 1 700 y 1 640 cm^{-1} (γ -lactona y ciclopentenona). La rnm (Fig. 2) no muestra la señal doble, ancha, en 5.48 que correspondería al hidrógeno en 6, ni la señal simple en 1.95 del metilo del acetato de **9b** (Fig. 3). Muestra, en cambio, una señal múltiple, centrada en 4.85 (hidrógeno en 8); una doble en 1.70 ($J = 7$ Hz), parcialmente superpuestas, en 1.22 y 1.18.

La hidrogenación a alta presión con Pd/C de la neohelenalina **1a** saturó las dos dobles ligaduras olefínicas, formando tetrahidroneohe-

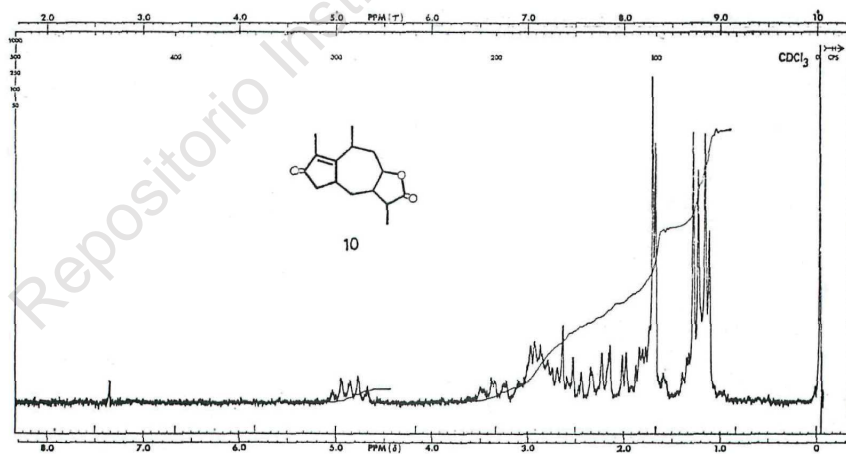


Figura 2

lenalina 11 (ν máx. 1740 cm^{-1} , ciclopentanona); rmn, (Fig. 4) (tres señales dobles en 1.18, 1.12 y 1.06 correspondientes a tres metilos secundarios).

La ozonólisis del acetato de dihidroneohelenalina 9b dio una tri-cetona cristalina 12, cuyo sistema de α -dicetona no se encuentra

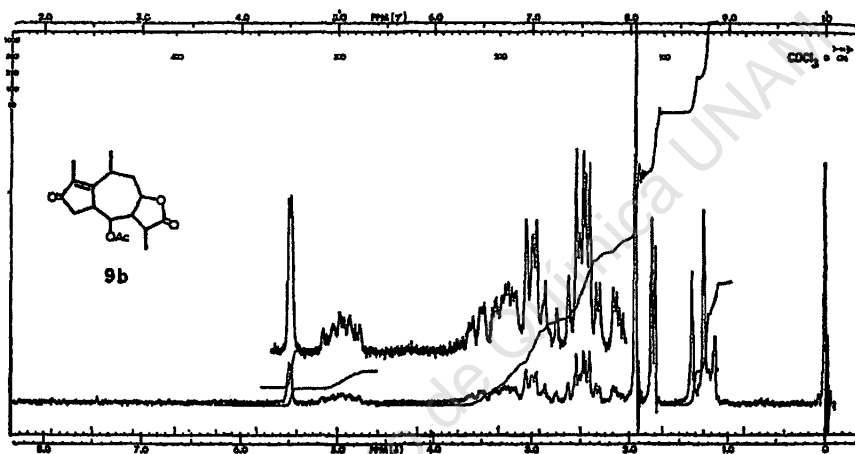


Figura 3

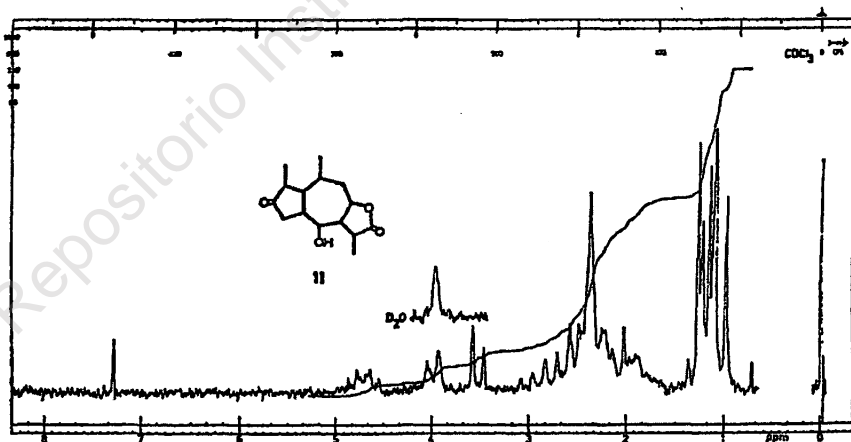


Figura 4

enolizado, puesto que no da reacción con cloruro férrico ni muestra bandas de enol en el infrarrojo. En cambio, muestra bandas de carbonilo en 1760, 1740 y 1700 cm^{-1} (γ -lactona, cicloheptanona, acetato y α -dicetonas). En la rnm (Fig. 5), se observa una señal ancha, doble ($J = 2.5$ Hz) en 5.18 (hidrógeno en 6); una múltiple, centrada en 4.83 (hidrógeno en 8); una simple en 2.37 (metilcetona); una simple, en 1.96 (acetato) y dos dobles ($J = 7$ Hz), parcialmente superpuestas en 1.18 y 1.10 (metilos secundarios).

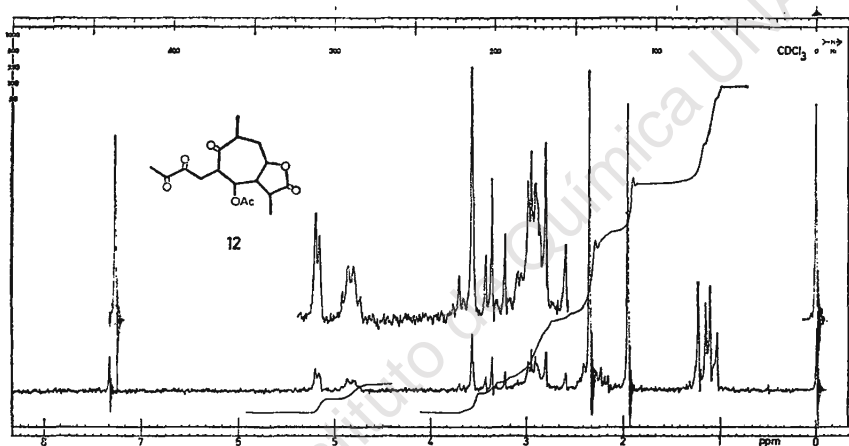


Figura 5

La oxidación con ácido peryódico de la tricetona 12 formó el ácido 13; ν máx. 3450, ancha (oxhidrilo); 1740 y 1700 cm^{-1} , anchas (γ -lactona, carboxilo, acetato y cetona). Se comprobó la presencia de la cicloheptanona y su posición respecto al carboxilo, por reducción con NaBH_4 , en que se obtuvo, con buen rendimiento, la dilactona 14; ν máx. 1765, intensa (2 lactonas de 5 miembros) y 1730 cm^{-1} (acetato). En la rnm (Fig. 6), aparece una señal doble en 5.27 y dos complejas, centradas en 4.68 y 4.27, correspondientes a los hidrógenos de la base del acetato y de los cierres de las lactonas; una simple en 2.03 y dos dobles ($J = 7$ Hz), parcialmente sobrepuestas, en 1.19 y 1.11, correspondientes al metilo del acetato y a dos metilos secundarios, respectivamente.

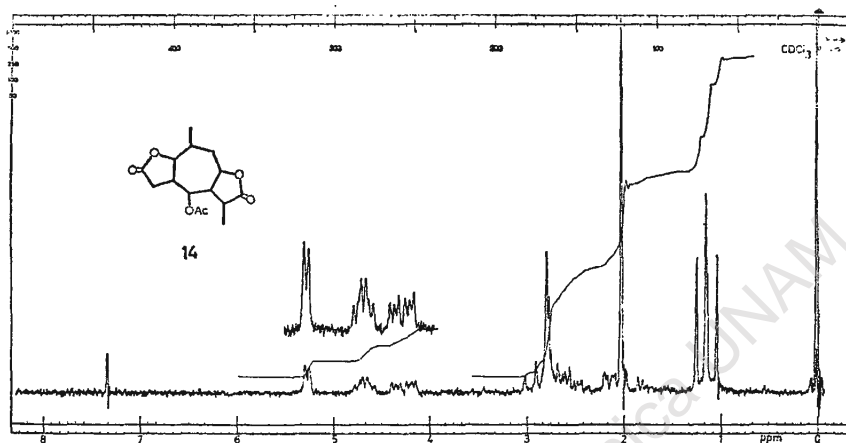


Figura 6

Al saponificar con bicarbonato de potasio el ácido 13, se obtuvo un producto al que se le atribuyó la estructura 15a debido a las constantes de su éster 15b. El espectro de masas da M^+ , 266, que corresponde a $C_{14}H_{18}O_5$ (PM, 266.28); en el IR muestra bandas en 3 580 y 3 450 (oxhidrilo libre y asociado) y 1 760, 1 710 cm^{-1} (γ -lactona y éster). De la rmn (Fig. 7) se ve que el OH es terciario ya que no se observa la señal que debiera dar un H en la base del OH. La señal simple del OH en 3.70 desaparece al agregar D_2O ; la señal doble ($J = 4$ Hz) en 5.78, cuyos picos se encuentran escindidos debido a acoplamiento alílico, se debe al protón vinílico. En 4.55 se encuentra centrada la señal múltiple del H en 8; la simple, en 3.74, se debe al metilo del éster; la señal centrada en 4.78, doble, escindida por acoplamiento alílico, se debe al hidrógeno vinílico; la múltiple, centrada en 4.55, se debe al H en 8; el metilo del éster aparece en 3.74; el metileno en α al grupo éster produce una señal cuádruple ($J = 4$ Hz), centrada en 3.26, con picos escindidos por acoplamiento alílico (lo cual se observa mejor en el espectro a 100 MHz; dos señales complejas, centradas en 2.08 y 1.61 se deben a los hidrógenos en 9 y 10 y, finalmente, el metilo terciario da una señal simple en 1.31 y el secundario, una doble ($J = 6.5$ Hz) en 0.97.

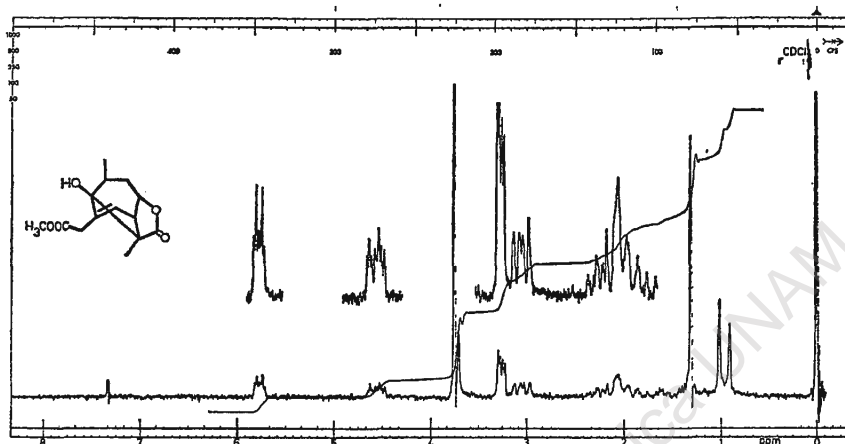


Figura 7

Al tratar a la neohelenalina Ia con HCl en metanol, se produce el compuesto 16a, λ máx. 241 m μ , ϵ , 10 500 que indica que contiene aún el grupo de la ciclopentenona; ν máx. 1 750 (γ -lactona); 1 685 y 1 640 (ciclopentenona); 3,475 y 3 300 cm^{-1} , oxhidrilo.

El grupo alcohólico de 16a se acetila fácilmente para dar el acetato 16b, que muestra una banda adicional en el IR a 1 740 (acetato). La rmn de 16b (Fig. 8), no exhibe las señales dobles correspondientes al metileno cíclico conjugado con la lactona, que aparece en el espectro de la neohelenalina Ia. La señal en 2.16 es del acetato; una doble en 1.65 ($J = 2.5$ Hz) es la del metilo vinílico, otra en 1.31 ($J = 7$ Hz), la del metilo secundario y otra en 5.53, con picos escindidos debido a acoplamiento a larga distancia; por último, la señal múltiple centrada en 5.0 se debe al hidrógeno en 8.

Por oxidación de 16a, se obtiene una dicetona 17, ν máx. 1 725 (cetona tensionada en anillo de 6); 1 770 (γ -lactona); 1 710 y 1 640 cm^{-1} (ciclopentenona). En la rmn (Fig. 9) no aparecen las señales del metileno exocíclico. Se observan dos dobles, en 1.72 ($J = 2.5$ Hz, metilo vinílico) y en 1.19 ($J = 7$ Hz, metilo secundario); hay una señal compleja, centrada en 4.95, debida al H en 8.

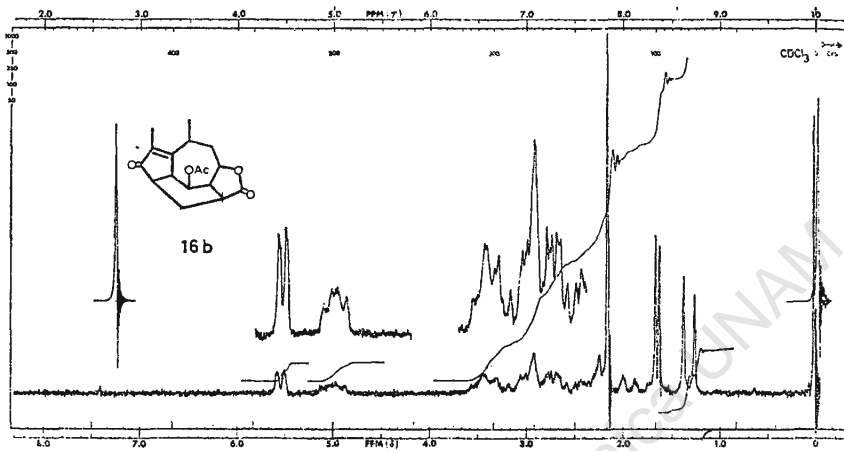


Figura 8

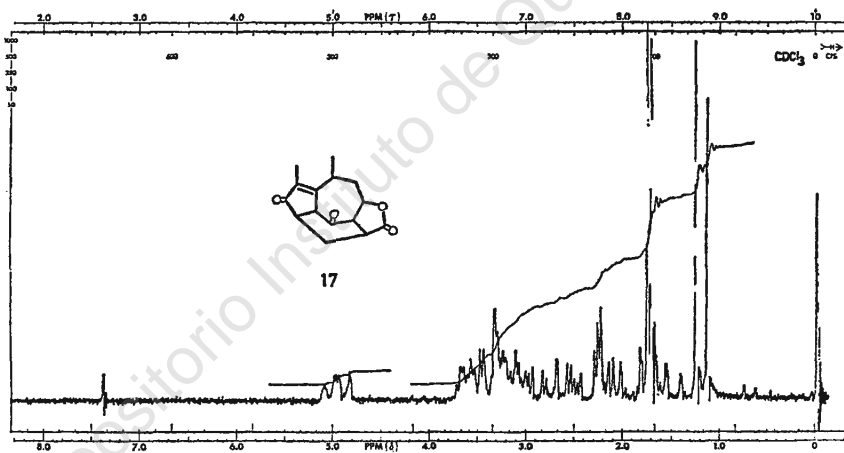


Figura 9

No se pudo aislar ningún producto puro cuando se oxidó con CrO₃ a la neohelenalina 1a o a la dihidro neohelenalina 9a. Al tratar a la neohelenalina 1a disuelta en sulfóxido de dimetilo con Ac₂O, ácido trifluoroacético y piridina, se obtuvo 18; EM, M⁺, 302. (Análiza para C₁₇H₁₈O₅) PM 302.31; ν máx. 1750 (γ-lactona y tal

vez metilcetona); 1 695 (ciclopentenona y cicloheptenona α,β -no saturada; 1 640 y 1 570⁻¹ (dobles ligaduras olefínicas).

La rnmn de 18 (Fig. 10), muestra una señal doble, centrada en 5.26, ancha debida al acoplamiento homoalílico con el hidrógeno en 8; otra doble en 3.91 (2 H en 4); dos simples en 2.28 y 1.90 (metilcetona y metilo vinílico en 2) y dos dobles, en 1.98 ($J = 2$ Hz) y otra en 1.38 ($J = 7$ Hz) debidas al metilo vinílico en 11 y al metilo secundario en 10, respectivamente; λ máx. 247 (ciclopentenona, cicloheptanona conjugada a una doble ligadura, y γ -lactona).

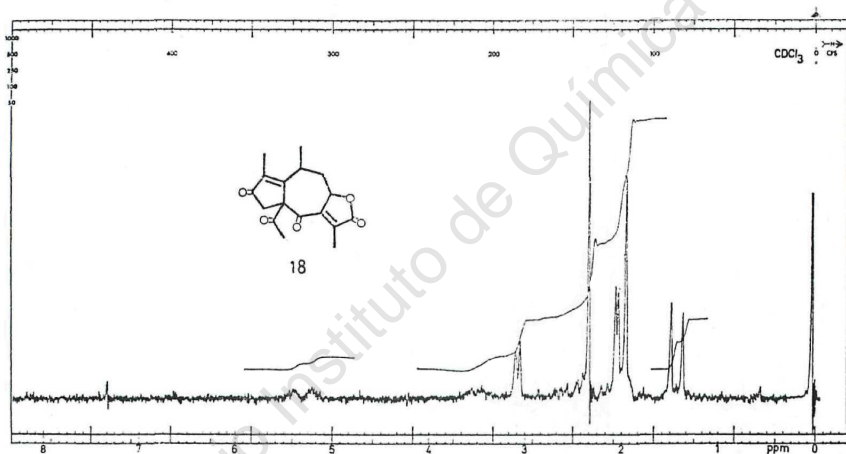


Figura 10

Es interesante hacer notar que la extinción de este máximo (ϵ . 3 550) es muy baja al contrario* de lo esperado, ya que se suman en él las absorciones de los dos cromóforos ya citados. Se observa además otro máximo en 326 $m\mu$ con muy alta extinción (ϵ , 27 500) que se atribuye a la absorción que corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$ que está exaltada debido al sistema de cromóforos disimétricos que posee la tricetolactona 18.

PARTE EXPERIMENTAL*

Extracción de Helenium mexicanum H. B. K. La planta recolectada en marzo del año de 1967 en Nochistlán (Estado de Oaxaca) (5 Kg de planta fresca cortada en trozos pequeños) se extrajo con etanol y se procedió como en casos anteriores. Se obtuvieron 1.25 g de mexicanina A 3, p. f. 122-125° que, por repetidas cristalizaciones de acetona-hexano mostró p. f. 136-138°. Se identificó con una muestra auténtica² por los métodos usuales. En las fracciones más polares de la cromatografía se obtuvieron 2.60 g de neohelenalina 1a, p. f. 237-239°. No da depresión en p. f. de la mezcla con una muestra auténtica y los espectros en el infrarrojo fueron idénticos.

Otro lote de la misma planta, recolectada en mayo de 1967 al norte de la ciudad de Querétaro, se trabajó en forma idéntica al caso anterior. Se obtuvieron 3.55 g de neohelenalina 1a, y 0.67 g de mexicanina F, identificada con una muestra auténtica por los métodos usuales.

Extracción de Hymenoxis linearis T. G. La planta fue recolectada en junio de 1968 en la Sierra de Arteaga (Estado de Coahuila). La planta seca y molida (2.5 Kg), se extrajo con etanol y se trabajó en la forma usual.

De la cromatografía en alúmina se obtuvieron, en las fracciones menos polares, 360 mg de mexicanina I 4a, p. f. 256-258°. No da depresión en su p. f. al mezclarla con una muestra auténtica y los espectros en el infrarrojo fueron idénticos.

Las fracciones más polares, dieron 840 mg de neohelenalina 1a, p. f. 236-239°, que se identificó con una muestra auténtica por los métodos usuales.

Extracción de Helenium scorzoneraefolium. El extracto de la planta seca y molida (200 g) recolectada en el Desierto de los Leones (al poniente de la ciudad de México) en junio de 1967 dio 70 mg de acetato de mexicanina I 4b, p. f. 205-206°. De las fracciones más polares, cristalizaron 35 mg de helenalina, p. f. 175°, identificada con una muestra auténtica por los métodos usuales.

Extracción del Helenium amphibolum. De 5 Kg de la planta seca y molida se obtuvieron 5.215 g de tenulina 8, p. f. 185-195°,

* Ver nota en la página 40.

identificada con una muestra auténtica. De las aguas madres de la cristalización de la tenulina, se aislaron 10 mg de mexicanina I 4a, p. f. 254-255°.

Neotenulina 7 a partir de neomexicanina I 5. A una solución de neomexicanina I 5 (70 mg) en benceno (30 ml) se le agregaron 0.3 ml de toluentol y 0.4 ml de piperidina y la mezcla se calentó a ebullición durante 6 horas. Se lavó con solución de ácido clorhídrico diluido, agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en etanol (40 ml), se agregó níquel Raney (1 g), se hirvió 6 horas y luego se filtró y evaporó a sequedad. Por cristalización de acetona-éter se obtuvo la desacetilneotenulina 7 (35 mg), p. f. 239-241° (reportado, p. f. 239-242°). No da depresión en el p. f. de la mezcla con una muestra auténtica (preparada por tratamiento alcalino de la tenulina). Los espectros en el infrarrojo fueron idénticos.

Saponificación del acetato de dihidroneohelenalina 9. A una solución de 9b (600 mg) en metanol (30 ml), se le agregó una solución de bicarbonato de potasio (1 g) en agua (10 ml), se calentó a ebullición durante 30 minutos; se aciduló con ácido acético y se evaporó al vacío a volumen reducido. El producto obtenido 9a, se recristalizó de acetona-éter; p. f. 218-220°; $[\alpha]_D -28^\circ$; λ máx. 237 (18 000) y 304 μ ; (80); ν máx. 3 500 (oxhidrilo); 1 770 (γ -lactona), 1 700 (ciclopentenona) y 1 640 cm^{-1} (doble ligadura olefínica). Analiza para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

La desulfuración con níquel Raney del aducto de la neohelenalina (300 mg) con toluentol dio la dihidroneohelenalina 9a (110 mg), 215-218° que se identificó por los métodos usuales con el producto obtenido en el experimento anterior.

La acetilación de la dihidroneohelenalina 8a formó el acetato 8b, obtenido anteriormente por hidrogenación del acetato de neohelenalina 1a.

Tratamiento del acetato de dihidroneohelenalina 9b con zinc. Una solución de 700 mg del acetato 9b en 30 ml de ácido acético se trató con 1.5 g de zinc en polvo y se hirvió durante 9 horas; se agregaron 1.5 g más de zinc y se continuó la ebullición durante 9 horas más. Se decantó la solución y se concentró a volumen reducido al vacío. Se agregó cloroformo y se lavó con agua. El resi-

duo del extracto clorofórmico disuelto en benceno-hexano 1:1 se pasó por alúmina (10 g). Después de varias cristalizaciones de acetona-hexano se obtuvieron 80 mg de la lactona 10, p. f. 160°; $[\alpha]_D -13^\circ$; λ máx. 237 $m\mu$; ϵ , 15 700. Analiza para $C_{15}H_{20}O_3$.

Tetrahidroneohelenalina 11. Una solución de neohelenalina la (1.4 g) en metanol (100 ml) con paladio en carbón al 5% (1.4 g) se hidrogenó durante 30 horas a 800 libras y 60°. Se filtró el catalizador y la solución se evaporó a sequedad. El residuo se cristalizó de acetona-éter isopropílico, dando 550 mg, p. f. 225°; $[\alpha]_D -70^\circ$; ν máx. 3 620 y 3 450 (oxhidrilo); 1 765 (γ -lactona) y 1 740 cm^{-1} (ciclopentanona). Analiza para $C_{15}H_{22}O_4$.

Ozonización del acetato de dihidroneohelenalina 9b. Se pasó una corriente de ozono durante 15 minutos a una solución del acetato 9b (730 mg) en acetato de etilo (60 ml) a -70° después se hidrogenó con paladio en carbón al 5% (180 mg) hasta que no absorbió más hidrógeno. Se filtró y evaporó a sequedad. El residuo sólido se cristalizó de acetona-éter dando la tricetona 12. Prismas amarillos (525 mg) con p. f. 170-172°; $[\alpha]_D -100^\circ$; λ máx. 203 $m\mu$; ϵ , 1 100; inflexión a 225 $m\mu$; ϵ , 970. Analiza para $C_{17}H_{22}O_7$.

Oxidación con ácido peryódico de la tricetona 12. A la tricetona 12 (200 mg) en metanol (10 ml) se le agregó una solución de ácido peryódico (200 mg) en agua (2 ml) y la mezcla se reflujó 5 minutos. La solución se concentró a la mitad de su volumen y se agregó agua. Cristalizó el ácido 13 (155 mg); p. f. 218-220°; $[\alpha]_D -81^\circ$ en etanol. Analiza para $C_{15}H_{20}O_7$.

Dicetona 14. Una solución del ácido 13 (310 mg) en metanol (15 ml) a 5° se trató con hidruro doble de boro y sodio (400 mg) a los 15 minutos se aciduló con ácido acético, se evaporó a sequedad y se agregó agua. El producto sólido se filtró y cristalizó de acetona-éter isopropílico dando la dilactona 14 (115 mg), p. f. 238-240°; $[\alpha]_D -60^\circ$. Analiza para $C_{15}H_{20}O_6$.

Saponificación del ácido 13. El ácido 13 (760 mg) en metanol se mezcló con una solución de bicarbonato de potasio (760 mg) en agua (15 ml) y se reflujó durante 30 minutos. Se aciduló con ácido acético, se evaporó al vacío a volumen reducido y se extrajo con acetato de etilo. El extracto orgánico se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo só-

lido cristalizó de acetato de etilo-éter dando el ácido 15a (130 mg) p. f. 216-217°; $[\alpha]_D +140^\circ$ (etanol). Analiza para $C_{13}H_{16}O_5$.

Ester metílico 15b. Se trató con exceso de solución etérea de diazometano una solución en metanol (5 ml) del ácido 15a (110 mg) después de 30 minutos a temperatura ambiente se destruyó el exceso de diazometano con ácido acético, se lavó con solución de bicarbonato de sodio, con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo cristalizó de acetona-éter isopropílico dando 80 mg del éter 15b, p. f. 134°; $[\alpha]_D +79^\circ$. Analiza para $C_{14}H_{18}O_5$.

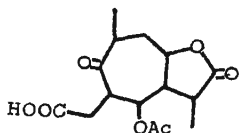
Tratamiento con ácido clorhídrico de neohelenalina 1a. Se trató con ácido clorhídrico concentrado (10 ml) una solución de neohelenalina (1a) (1 g) en etanol (15 ml) y se calentó a ebullición durante 30 minutos. Se concentró después al vacío a volumen reducido y se agregó agua. Los cristales que se formaron se recrystalizaron de metanol-éter dando el derivado 16a (410 mg). Agujas prismáticas con p. f. 245° $[\alpha]_D -94^\circ$. Analiza para $C_{15}H_{18}O_4$.

El acetato 16b se preparó por acetilación del alcohol 16a con anhídrido acético y piridina. Mostró p. f. 163°; $[\alpha]_D -96^\circ$; λ máx. 242 (10 000), 317 $m\mu$ (80); ν máx.; 1 770 cm^{-1} (γ -lactona); 1 740 cm^{-1} (acetato); 1 705 y 1 640 cm^{-1} (cromóforo de la ciclopentenona). Analiza para $C_{17}H_{20}O_5$.

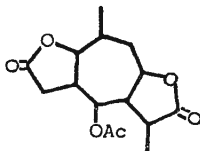
Dicetona 17. Una solución en acetona (20 ml) de derivado 16a (150 mg) a 5° se trató con reactivo de Jones hasta color anaranjado persistente. Se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo cristalizó de acetona-éter (70 mg), p. f. 239-240°; $[\alpha]_D -259^\circ$; λ máx. 244 (10 000), 292 $m\mu$ (80); Analiza para $C_{15}H_{16}O_4$.

Tricetona 18. Se disolvió neohelenalina 1a (1 g) en dimetilsulfóxido (4 ml) se agregó piridina (0.5 ml), ácido trifluoroacético (0.1 ml) y anhídrido acético (0.6 ml). La mezcla se dejó a temperatura ambiente 24 horas, se diluyó con acetato de etilo y se lavó con ácido clorhídrico diluido, con agua y solución de bicarbonato de sodio, se evaporó a sequedad y el residuo se pasó por alúmina disuelto en benceno. Las fracciones cristalinas se combinaron y se cristalizaron de acetona-éter isopropílico dando 255 mg de tricetona 18 con p. f. 228-230°. La muestra analítica mostró p. f. 233-235°;

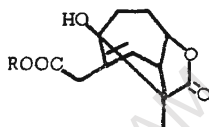
$[\alpha]_D +307^\circ$; λ máx. 207, 247, 326; ϵ 770, 3 550, 27 500; ν máx. 1 750, 1 695 cm^{-1} (γ -lactona, metil cetona, ciclopentenona y cicloheptanona α,β -no saturada); 1640 y 1570 cm^{-1} (dobles ligaduras olefínicas). Análiza para $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$.



13



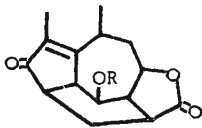
14



15

a, R = H

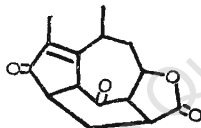
b, R = Me



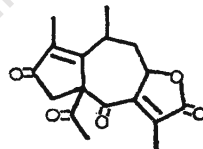
16

a, R = H

b, R = Ac



17



18

RESUMEN

Dos muestras nuevas de *Helenium mexicanum* mostraron una composición distinta de las muestras anteriores. Al hidrogenar el acetato de neohelenalina se obtuvo el derivado dihidro **9b**, el cual, por saponificación dio **9a**, diferente en el carbón asimétrico en C-11, de la dihidrohelenalina que se obtiene directamente por hidrogenación de la neohelenalina. La saponificación no produce reorientación del grupo lactónico. La lactona **9a** se obtiene también por reducción con NiR del aducto de tolueniol de la neohelenalina. Por tratamiento con zinc y AcOH de **9b**, se obtiene el derivado desacetoxi **10**. Al hidrogenar **1a** con Pd/C a alta presión se saturan todos los centros olefínicos. La ozonización del acetato **9a** da un producto con un agrupamiento α -dicetona no enolizable. La oxidación con

* Por un error de dibujo se omitió en la fórmula **15** el metilo de la posición C_{10} .

ácido peryódico de la cetona 12 produce el ácido 13, que por reducción con NaBH_4 conduce a la lactona 14. La saponificación de 13 con bicarbonato produce 15 cuya estructura fue demostrada a través de su éster metílico 15b. Se incluyen los espectros en los que se basan las asignaciones estructurales.

ABSTRACT

Two new samples of *Helenium mexicanum* appear to be of different composition than previous samples. On hydrogenation of neohelenalin acetate 1b, the dihydro derivate 9b was obtained. This was saponified to 9a, differing at the C-11 asymmetric center from the dihydrohelenalin which results directly from hydrogenation of neohelenalin. The saponification procedure produced no reorientation of the lactone grouping. The lactone 9a was also formed by Raney nickel reduction of the toluenethiol adduct of neohelenalin. Treatment of 9b with zinc and acetic acid gave rise to the deacetylated derivative 10. High pressure hydrogenation of 1a over Pd/C saturated all the olefinic centers. Ozonolysis of the acetate of 9a resulted in a product containing a non-enolizable α -diketone grouping. Periodic acid oxidation of the triketone 12 yielded the acid 13. Sodium borohydride reduction led to the dilactone 14. Saponification of 13 with bicarbonate produced 15 whose structure was established by the physical constants of its methylester 15b. Full spectroscopic data are presented in support of all structural assignments.

BIBLIOGRAFIA

1. The Pseudoguaianolides. J. Romo y A. Romo de Vivar en Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe, 1967. Editor L. Zechmeister, Springer Verlag, Viena, Nueva York.
2. W. Herz, A. Romo de Vivar, J. Romo y N. Viswanathan. *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 19 (1963).
3. E. Domínguez y J. Romo. *Tetrahedron* 19, 1415 (1963).
4. A. Ortega, A. Romo de Vivar y J. Romo. *Can. J. Chem.* 46, 1539 (1968).
5. D. H. R. Barton y P. de Mayo, *J. Chem. Soc.*, 142 (1956).
6. Romo de Vivar y J. Romo. *Chem. & Ind.* 882, (1959); *Ciencia (Méx.)* 21, 33 (1961).