

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA  
FACULTAD DE CIENCIAS. UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESTUDIO FITOQUIMICO DE *JUNIPERUS OXYCEDRUS*  
L. subsp. *MACROCARPA*

A. F. Barrero, A. Ramírez y S. Salido

RESUMEN

Se han estudiado los componentes ácidos de las arcísticas de *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa*, encontrándose fundamentalmente ácidos diterpénicos de esqueleto labdano; *trans*-comúnico (mayoritario), mirceocomúnico, *cis*-comúnico, junicédrico, 15-metil-imbricatálico, 12(R)-hidroximirceocomúnico, imbricatólico e isocuprésico. También se han identificado los ácidos sandaracopimárico e isopimárico, con esqueleto pimarano y el abietano, éter metílico de sugiol. Este estudio ha permitido establecer las analogías y diferencias fitoquímicas con la subespecie *oxycedrus*, así como su quimiotaxonomía dentro del género *Juniperus*.

SUMMARY

Acid components from berries of *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa*, have been studied. They mainly contain diterpenes with labdane skeleton: *trans*-communic, myrceocommunic, *cis*-communic, junicedric, 15-methyl-imbricatalic, 12(R)-hydroxy-myrceocommunic, imbricatolic and isocupressic acids. We have also identified sandaracopimaric and isopimaric acids (pimarane skeleton), and sugiyl methyl ether (abietane skeleton).

This work have established the phytochemical analogies and differences with the subspecie *oxycedrus*, and its chemotaxonomy in the genus *Juniperus*.

## INTRODUCCION

*Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa* es un arbusto postrado o erecto de hasta 3 m. de altura, muy ramoso y de copa amplia. cuyas hojas de 20-25 × 2-2,5 mm son atenuadas desde la base hasta un ápice punzante; el tamaño de las arcísticas es de 12 a 15 mm, presentando color glauco de joven y castaño purpúreo al madurar. Se encuentra en las dunas y arenales del litoral, a veces en lugares rocosos, región mediterránea, oeste de Asia, suroeste y este de la península y Mallorca.

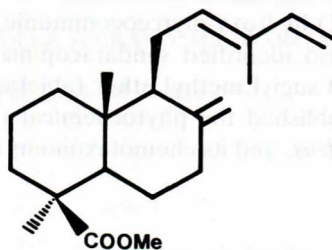
La subespecie en estudio presenta marcadas diferencias morfológicas y de ubicación geográfica con la subespecie *oxycedrus*, siendo esta última un arbusto de mayor altura, con hojas y arcísticas de menor tamaño, además de ser típica de zonas más interiores y xerofíticas dentro del área de la especie.

No existen referencias bibliográficas de estudios acerca de la composición química de la subespecie *macrocarpa*. Este trabajo continúa la investigación que se viene desarrollando en el campo de la quimiotaxonomía de las especies del género *Juniperus* presentes en la Península Ibérica, y trata de establecer unos resultados comparativos entre los componentes químicos de la subespecie tratada y los de *J. oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* [1-3].

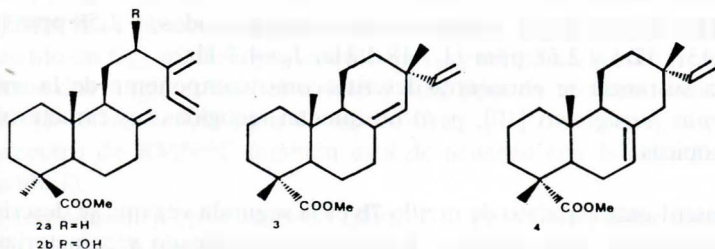
## RESULTADOS Y DISCUSION.-

Las bayas trituradas se extrajeron con hexano en sistema Soxhlet. Después de descerar con metanol en frío y formación de clatratos de urea, resulta un extracto (5,8% de peso de bayas) que se fracciona con disolución acuosa de hidróxido sódico, constituyendo el estudio de la fracción ácida el objeto de este trabajo. Para facilitar la separación cromatográfica de los componentes ácidos, previamente se esterifican con diazometano.

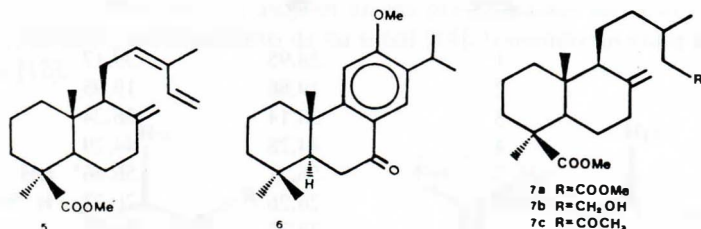
De la agrupación menos polar y por cristalización en metanol se separa el ácido mayoritario (52,7% de la fracción ácida), que se ha identificado como *trans*-comunato de metilo **1** al contrastar sus propiedades físicas y sus valores espectroscópicos con los datos bibliográficos [4-6].



En las aguas madres de cristalización de **1**, se identifican mediante espectroscopía de RMN<sup>1</sup>H los siguientes compuestos: mirceocomunato de metilo **2a** (7,9%), sandaracopimarato de metilo **3** (3,2%) e isopimarato de metilo **4** (3,2%), con ayuda de espectros de sustancias patrón [3,6-8].



Entre las sustancias de polaridad intermedia del extracto se aíslan, tras varias cromatografías sobre SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> como soporte, otros componentes minoritarios (porcentajes inferiores al 1%) que se identificaron por sus propiedades físicas y espectroscópicas: *cis*-comunato de metilo **5** [1-4], éter metílico de sugiol **6**, junicedrato de metilo **7a** [2,3], 15-metil-imbricatalato de metilo **7b** y 12(R)-hidroximirceocomunato de metilo **2b**.



El éter metílico de sugiol **6** es un producto cristalino de  $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ . Su espectro de masas presenta ión molecular a  $m/e = 314$  (74%), concordante con la fórmula C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> de un derivado diterpénico metilado.

En el espectro IR, se observan absorciones de anillo aromático a 1602 y 1563 cm<sup>-1</sup>, además de una banda adicional a 1497 cm<sup>-1</sup> debida a la conjugación con cetona, la cual absorbe fuertemente a 1669 cm<sup>-1</sup>, y otras bandas a 1277, 1263, 1246, 1065, 1053 y 1039 cm<sup>-1</sup> propias de metoxilo.

El espectro de RMN<sup>1</sup>H pone de manifiesto la presencia de esqueleto abietano. Se observan tres señales singlete, a 0,92 y 0,98 ppm de metilos geminales en C<sub>4</sub> (correspondiendo el valor más desapantallado al que presenta disposición ecuatorial) y a 1,24 ppm de metilo en C<sub>10</sub>; el conjunto de señales formado por dos dobles a 1,18 y 1,21 ppm y un heptuplete a 3,23 ppm con iguales constantes de acoplamiento es indicativo de la agrupación isopropilo. Otras se-

ñales significativas son: un singlete a 3,88 ppm, de metoxilo sobre anillo aromático, que junto con dos singletes más, de dos protones aromáticos a 6,74 y 7,88 ppm, ubica un grupo cetónico conjugado con el sistema aromático en la posición C<sub>7</sub> [9], además, un sistema ABX, cuya parte X (H-5) queda a 1,86 ppm como doble doblete ( $J_1=13,1$  Hz,  $J_2=4,7$  Hz) y los dos protones H-6 y H-6' (dos dobles dobletes) que resuenan más desapantallados, a 2,58 ppm ( $J_1=18,1$  Hz,  $J_2=13,1$  Hz) y 2,68 ppm ( $J_1=18,1$  Hz,  $J_2=4,7$  Hz).

Esta sustancia se encuentra descrita como componente de la corteza de *Podocarpus ferrugineus* [10], pero no quedan recogidas sus características espectroscópicas.

15-metil-imbricatalato de metilo **7b** es la segunda vez que se describe como producto natural, anteriormente había sido identificado y caracterizado parcialmente en el estudio sobre la composición química de las arcéstidas de *J. phoenicea* [6]. Este producto es un aceite viscoso de  $[\alpha]_D=+35^\circ$ . En su espec-

**TABLA I**

Desplazamientos químicos de <sup>13</sup>C expresados en ppm, empleando TMS como referencia interna.

<u>n.º C</u>	<u>2b</u>	<u>7b</u>
1	38,95	39,17
2	19,86	19,95
3	38,14	38,24
4	44,28	44,29
5	56,21	56,46*
6	26,26	26,23
7	38,72	38,76
8	148,75	148,20
9	51,73	56,35*
10	39,88	40,33
11	31,23	21,19
12	69,84	36,11
13	150,51	30,35
14	136,01	51,02
15	113,15*	209,07
15a		29,98
16	114,65*	20,00
17	106,39	106,30
18	28,76	28,80
19	177,72	177,74
20	12,63	12,54
21	51,09	51,08

\* Asignaciones intercambiables.

tro de masas está presente el ión molecular a  $m/e=348(2\%)$ , concordante con una fórmula  $C_{22}H_{36}O_3$  y pico base a  $m/e=121$  característico de diterpeno de tipo labdano [11]. En el espectro de IR aparecen absorciones propias de grupo vinilideno a 3080, 1643 y  $887\text{ cm}^{-1}$  y de éster metílico axial a 1721, 1227 y  $1154\text{ cm}^{-1}$ .

En  $\text{RMN}^1\text{H}$  se observan cuatro señales singlete a 0,48, 2,10, 1,16 y 3,60 ppm de metilo en  $C_{10}$ , metilcetona, metilo en  $C_4$  y metoxicarbonilo, respectivamente, otros dos singletes anchos a 4,46 y 4,82 ppm de metileno exocíclico y un doblete ( $J=6\text{ Hz}$ ) a 0,88 ppm de metilo  $C_{13}$ .

El espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  también está de acuerdo con la estructura propuesta (tabla I).

La estereoquímica en el carbono quiral  $C_{12}$ , para 12(R)-hidroximirceocomunato de metilo **2b**, se establece en base a los desplazamientos químicos de la señales singlete ancho del metileno exocíclico  $\delta(17)$ , observadas en el espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  a 4,55 y 4,90 ppm y que indican una configuración R [12].

Del estudio conformacional de la cadena lateral en 12-hidroxilados [13] se deduce que ésta adopta, para una configuración 12 R (**2b**), la disposición en la que el grupo hidroxilo queda alejado del metileno exocíclico  $\delta(17)$  (fig. 1), no modificando así apreciablemente los desplazamientos químicos observados para H-17 y H-17' en mirceocomunato de metilo (4,57 y 4,83). Sin embargo, cuando se trata del epímero 12 S, la conformación preferida para la cadena lateral (fig. 2) sitúa la función alcohol en las proximidades de H-17 endo, lo cual origina el desapantallamiento de su señal [14], tomando un valor próximo a 4,7 ppm [12].

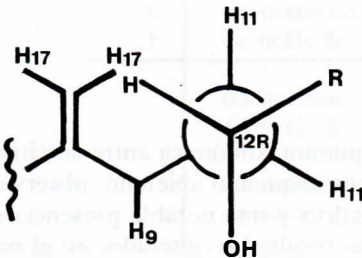


Figura 1

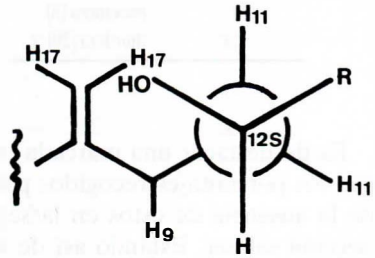
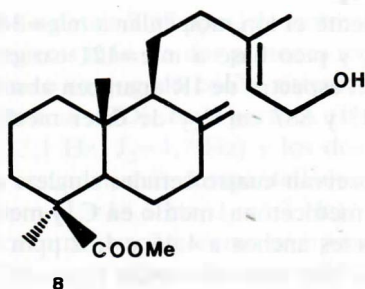


Figura 2

La fracción más polar está constituida por una mezcla de imbricatolato de metilo **7c** (3,4%) e isocupresato de metilo **8** (3,4%) identificados con ayuda de los espectros descritos [6, 15-18].



De otras especies del género *Juníperus* existentes en España, hemos revisado los antecedentes sobre la composición de las fracciones ácidas de los extractos hexánicos de arcéstidas [1-3,6,8,19,20], observando que los ácidos presentan esqueleto labdano, pimarano y/o abietano y sus proporciones relativas quedan reflejadas en la tabla II.

**TABLA II**

Sección	Especie	LABDANO	PIMARANO	ABIETANO
OXYCEDRUS	<i>oxycedrus</i> [1,2,3]	84	16	—
	<i>communis</i> [8]	90	10	—
SABINA	<i>sabina</i> [19]	88	2	10
	<i>phoenicea</i> [6]	81	16	3
	<i>thurifera</i> [20]	82	17	1

Es de destacar una marcada diferencia quimiotaxonómica entre secciones según los porcentajes recogidos para ácidos con esqueleto abietano, observándose la ausencia de estos en la sección *oxycedrus* y una notable presencia en la sección *sabina*. Estando así de acuerdo, los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre la subespecie *macrocarpa*, con la clasificación de dicha subespecie dentro de la sección *oxycedrus*.

Desde la perspectiva del estudio fitoquímico comparativo que se establece entre las subespecies *oxycedrus* y *macrocarpa* (tabla III), resaltamos que si bien desde el punto de vista cualitativo, hay notables coincidencias entre los componentes descritos, existen marcadas diferencias en el aspecto cuantitativo, siendo el ácido mirceocomúnico mayoritario en la subespecie *oxycedrus* (98%), mientras que en la subespecie *macrocarpa*, el porcentaje de éste es un 13%, resultando como componente mayoritario el ácido *trans*-comúnico (86%). Estos resultados refuerzan su diferenciación en subespecies.

TABLA III

## JUNIPERUS OXYCEDRUS

Esqueleto	Compuesto	Subsp. oxycedrus	Subsp. macrocarpa
LABDANO	<i>trans</i> -comunato de metilo <b>1</b>	1 *	86
	mirceocomunato de metilo <b>2a</b>	98	13
	<i>cis</i> -comunato de metilo <b>5</b>	1	1
	junicedrato de metilo <b>7a</b>	X**	X
	15-metil- imbricalato de metilo <b>7b</b>	—	X
	12 R -hidroxi mirceocomunato de metilo <b>2b</b>	—	X
	imbricolato de metilo <b>7c</b>	X	X
	isocupresato de metilo <b>8</b>	—	X
	imbricalato de metilo	X	—
	dimero de mirceocomunato de metilo	X	—
PIMARANO	sandaracopimarato de metilo <b>3</b>	X	X
	isopimarato de metilo <b>4</b>	—	X

\* Proporciones relativas de ácidos comúnes.

\*\* Presencia (X) o ausencia (—) de tales componentes.



## PARTE EXPERIMENTAL.-

Los puntos de fusión están sin corregir y han sido determinados en un microscopio de platina caliente REICHERT y en un aparato BUCHI, tipo TOTTO-LI. Los poderes rotatorios se midieron en un polarímetro PERKIN-ELMER mod. 141, en disolución de  $\text{CHCl}_3$ . Los espectros UV se realizaron en un espectrofotómetro UV-VIS PERKIN-ELMER mod. LAMBDA 5, en etanol. Los espectros IR fueron realizados en un espectrómetro PYE UNICAM SP 1000 y en un PERKIN-ELMER mod. 782, en película. Los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  se realizaron en un BRUKER WP 80 SY de 80 MHz y en un BRUCKER AM 300 de 300 MHz en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  se realizaron en un BRUKER AM 300 de 75 MHz en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros de masas se han realizado en un espectrómetro HEWLETT-PACKARD 5980 A, trabajando a 70 eV.

*Extracción, fraccionamiento e identificación.*

1,30 Kg de baya triturada se extrae en Soxhlet con hexano durante 24 horas. El tratamiento del extracto hexánico (101,11 g) disuelto en 160 ml de  $\text{CHCl}_3$  con metanol en caliente, conduce a la separación por insolubilización en frío de 5,23 g de "ceras" (5,2% en peso respecto del extracto). La disolución metanólica se satura con 79,6 g de urea en caliente, separándose en frío y mediante formación de clatratos 16,12 g (15,9% de extracto) de componentes lineales. El extracto descerado se evapora a sequedad, suspende en agua acidulada con HCl 2N, extrae con éter y después con NaOH 4%, quedando en la fase etérea los compuestos neutros. La fracción resultante de la extracción alcalina se acidula con HCl concentrado hasta  $\text{pH}=1$  y se extrae con éter, lavando a continuación las fases etéreas con agua hasta  $\text{pH}$  neutro. La fracción ácida se esterifica con diazometano, resultando 54,08 g de ésteres metílicos que se cromatografía sobre 300 g de gel de sílice (CROMATOGRAFIA A).

De las fracciones eluidas con hexano en la cromatografía A y por cristalización en metanol se separan 28,54 g de *trans-comunato de metilo* (**1**). P. f. 105-6°C,  $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$  (c. 1,5  $\text{CHCl}_3$ ). UV  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH)=232 nm ( $\epsilon=25000$ ).  $\text{IR}_{\text{v}_{\text{max}}}$ : 3090, 3038, 1720, 1640, 1605, 1225, 1200, 1150, 985 y 885  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{RMN}^1\text{H}$  (80 MHz) ( $\delta$  ppm): 0,55 (3H, s, Me—10); 1,17 (3H, s, Me-4); 1,75 (3H, s, Me-13); 3,62 (3H, s, OMe); 4,47 y 4,83 (2H, 2 sa, H-17); 4,87 (1H, da,  $J=10\text{Hz}$ , H—15); 5,04 (1H, da,  $J=17\text{Hz}$ , H—15'); 5,41 (1H, t,  $J=7\text{ Hz}$ , H-12); 6,34 (1H, dd,  $J_1=17\text{ Hz}$ ,  $J_2=10\text{ Hz}$ , H-14).

En las aguas madres de cristalización de la sustancia **1** (8,52 g) se identifica mirceocomunato de metilo **2a**, sandaracopimarato de metilo **3** e isopimarato de metilo **4**, según los desplazamientos químicos de las siguientes señales en el espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (60 MHz) y en las proporciones relativas 2,5:1:1, respectivamente. Valores asignables a *mirceocomunato de metilo* (**2a**) (ppm): 0,50 (s, Me-10); 4,58 y 4,85 (2 sa, H-17); 4,90 (sa, H-16); 6,35 (dd,  $J_1=17\text{ Hz}$ ,  $J_2=10\text{ Hz}$ , H-14). Valores asignables a *sandaracopimarato de metilo* (**3**) (ppm): 1,03



(s, Me-13); 5,20 (sa, H-14); 5,70 (q, H-15). Valores asignables a *isopimarato de metilo* (**4**) (ppm): 0,90 (s, Me-13); 5,30 (sa, H-7); 5,75 (q, H-15). La señal a 0,85 ppm (s, Me-10) es asignable a **3** y **4**, y las tres sustancias presentan dos singletes a 1,20 ppm de metilo en C<sub>4</sub> y a 3,60 ppm de OMe.

La agrupación de fracciones eluidas en la cromatografía A con hexano: éter (98:2, 95:5, 92:8) (3,02 g) se ponen en columna con 150 g de silicagel como soporte (CROMATOGRAFIA B).

De la cromatografía B, con polaridad hexano: éter (9:1) se separan 20 mg de *cis-comunato de metilo* (**5**). P. f. 42-3°C,  $[\alpha]_D^{20} = +48$  (c. 1,0, CHCl<sub>3</sub>). UV  $\lambda_{\max}$ . (EtOH)=236 nm ( $\epsilon=21300$ ). IR  $\nu_{\max}$ : 3080, 1728, 1642, 1595, 1225, 1152, 990 y 895 cm<sup>-1</sup>. RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) ( $\delta$  ppm): 0,57 (3H, s, Me-10); 1,20 (3H, s, Me-4); 1,78 (3H, s, Me-13); 3,62 (3H, s, OMe); 4,51 y 4,87 (2H, 2 sa, H-17); 4,84-5,30 (2H, m, H-15); 5,32 (1H, t, J=7 Hz, H-12); 6,80 (1H, dd, J<sub>1</sub>=18 Hz, J<sub>2</sub>=10 Hz, H-14).

En las fracciones de la cromatografía B eluidas con hexano: éter (8:2) se detecta una mezcla de los productos **6** y **7a**, que consiguen separarse en columna con 4,5 g de SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> al 20% (CROMATOGRAFIA C).

*Eter metílico de sugiol* (**6**). Eluido con hexano: éter (98:2) (7 mg).  $[\alpha]_D^{20} = +24$  (c. 0,6, CHCl<sub>3</sub>). EM (m/e, intensidad relativa): 314 (74) (M<sup>+</sup>), 299 (99) (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 257 (17), 231 (29), 229 (25), 128 (27), 83 (100), IR  $\nu_{\max}$ : 1669, 1602, 1563, 1497, 1277, 1263, 1246, 1065, 1053, 1039, 905, 869 y 854 cm<sup>-1</sup>. RMN<sup>1</sup>H (300 MHz) ( $\delta$  ppm): 0,92 (3H, s, Me-4 axial); 0,98 (3H, s, Me-4 ecuatorial); 1,18 y 1,21 (6H, 2d, J=7 Hz, 2 Me-15); 1,24 (3H, s, Me-10); 1,86 (1H, dd, J<sub>1</sub>=13,0 Hz, J<sub>2</sub>=4,7 Hz, H-5); 2,29 (1H, da, H-3 ecuatorial); 2,58 (1H, dd, J<sub>1</sub>=18,1 Hz, J<sub>2</sub>=13,1 Hz, H-6); 2,68 (1H, dd, J<sub>1</sub>=18,1 Hz, J<sub>2</sub>=4,7 Hz, H-6'); 3,23 (1H, h, J=7 Hz, H-15); 3,88 (3H, s, OMe); 6,74 (1H, s, H-11); 7,88 (1H, s, H-14).

*Junicedrato de dimetilo (labd-8(17)-en-15,19-dioato de dimetilo)* (**7a**). Se obtienen 15 mg por elución con hexano: éter (94:6). RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) ( $\delta$  ppm): 0,50 (3H, s, Me-10); 0,93 (3H, d, J=6 Hz, Me-13); 1,17 (3H, s, Me-4); 3,62 (3H, s, MeO-19); 3,67 (3H, s, MeO-15); 4,50 y 4,85 (2H, 2 sa, H-17).

*15-metil-imbricatolato de metilo* (**7b**). Eluido con hexano: éter (8:2) de la cromatografía B (240 mg).  $[\alpha]_D^{20} = +63$  (c. 1,0, CHCl<sub>3</sub>). EM (m/e, intensidad relativa): 332 (1) (M<sup>+</sup>), 289 (2), 189 (13), 121 (100). IR  $\nu_{\max}$ : 3430, 3080, 1722, 1641, 1591, 1229, 1155, 1092, 988 y 891 cm<sup>-1</sup>. RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) ( $\delta$  ppm): 0,50 (3H, s, Me-10); 1,18 (3H, s, Me-4); 3,60 (3H, s, OMe); 4,39 (1H, dd, J<sub>1</sub>=7 Hz, J<sub>2</sub>=4 Hz, H-12); 4,55 y 4,90 (2H, sa, H-17); 5,12 (1H, da, J=10 Hz, H-15); 5,14 y 5,19 (2H, 2 sa, H-16); 5,39 (1H, da, J=17 Hz, H-15'); 6,35 (1H, dd, J<sub>1</sub>=17 Hz, J<sub>2</sub>=10 Hz, H-14).

De la cromatografía A y por elución con hexano: éter (7:3) y éter se separan 3,73 g de una mezcla de *imbricatolato de metilo* (**7c**) e *isocupresato de metilo* (**8**) en una proporción 7:3 respectivamente. RMN<sup>1</sup>H (80 MHz) ( $\delta$  ppm): valores asignables a ambas sustancias: 0,50 (s, Me-10); 1,20 (s, Me-4); 3,62 (s,

OMe); 4,55 y 4,88 (2 sa, H-17); valores asignables a imbricatolato de metilo (**7c**): 0,90 (d, Me-13); hacia 3,7 (H-15, solapado con la señal de OMe); valor asignable a isocupresato de metilo (**8**): 4,05 (d, J=6,0 Hz, H-15).

## AGRADECIMIENTOS.-

Agradecemos a la Junta de Andalucía la ayuda concedida (Proyecto 2/11) para la realización de este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A. y Miguel del Corral, M.J.; *An. Quim.* **68**, 1061 (1972).
- (2) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A. y Miguel del Corral, M.J.; *An. Quim.* **69**, 129 (1973).
- (3) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A. y Miguel del Corral, M.J.; *An. Quim.* **70**, 1015 (1974).
- (4) Norin, T.; *Acta Chem. Scand.* **19**, 1020 (1965).
- (5) Arya, V.P.; *J. Sci. Ind. Res.* **218**, 236 (1962).
- (6) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A.; Tabernerero, M.L.; Barrero, A.F.; *An. Quim.* **74**, 459 (1978).
- (7) Carman, R.M. y Deeth, H.C.; *Aust. J. Chem.* **24**, 353 (1971).
- (8) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A. y Barrero, A.F.; *An. Quim.* **69**, 1065 (1973).
- (9) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J. y Simón, W. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Ed. Alhambra, Madrid, 1985.
- (10) Ernest Wenkert; Jayr de Paiva Campello y col.; *Phytochemistry*, **13**, 2549 (1974).
- (11) Enzell, C.R. y Ryhager, R.; *Arkiv Kemi*, **23**, 367 (1964).
- (12) Sundaram, P. y Herz, W.; *J. Org. Chem.*, **42**, 806 (1977).
- (13) Bell, R.A.; Gravestock, M.B. y Taguchi, V.Y.; *Can. J. Chem.* **53**, 2869 (1975).
- (14) Jackman, L.M. y Sternhell, S. en "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry". Ed. Pergamon Press, Oxford, 1969, 80.
- (15) Mangoni, L. y Belardini, M.; *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 1108 (1964).
- (16) Arya, V.P.; Erdtman, M. y Kubota, T.; *Tetrahedron* **16**, 255 (1961).
- (17) Weissman, G.; Bruns, K. y Grutzmancher, H. Fr.; *Tetrahedron Letters* 4623 (1965).
- (18) Spalding, B.P.; Zinkel, D.F. y Roberts, D.R.; *Phytochemistry* **10**, 3298 (1971).
- (19) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A.; Miguel del Corral, M.J. y Barrero, A.F.; *Phytochemistry*, **22**, 300 (1983).
- (20) Pascual Teresa, J. de; San Feliciano, A. y Egido, T.; *An. Quim.* **72**, 865 (1976).