

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Facultad de Químicas

Departamento de Química Orgánica

Escuela Universitaria Politécnica

de las Palmas de G.º C.º

Cátedra de Química

“Iniciación a la quimiotaxonomía de las rosaceas canarias”

MEMORIA

presentada para aspirar al

Grado de Licenciado en

Ciencias Químicas por:

Mariana López Sánchez

La Laguna, Junio de 1979

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Facultad de Químicas

Escuela Universitaria Politécnica de Las Palmas de Gá Ca.

Departamento de Química Orgánica

Cátedra de Química

" INICIACION A LA QUIMIOTAXONOMIA DE LA ROSACEAS CANARIAS "

MEMORIA

que , para aspirar al
Grado de Licenciado
en Ciencias Químicas
presenta

Mariara López Sánchez

La Laguna, Junio de 1979

" INICIACION A LA QUIMIOTAXONOMIA DE LAS ROSACEAS CANARIAS "

El uso de los constituyentes químicos de las plantas ha supuesto, en muchos casos, una notable ayuda en la clasificación botánica, habiendo sido utilizados alcaloides, flavonoides, terpenoides, azúcares, ácidos grados, alcanos, etc. (1)

El uso de la cera de la cutícula de las hojas como un criterio taxonómico ventajoso fué impulsado por Eglinton y col. (2)(3), principalmente la distribución de los alcanos (4)(5), ya que se hallan presentes en la cubierta de todas las plantas pudiendo extraerse y purificarse fácilmente, permitiendo un rápido y eficiente análisis por cromatografía gas líquido (2)(6).

Stransky y Streibl (7) estudiaron las diferentes partes hojas, flores, sépalos, etc. de nueve papaveráceas y encontraron que la composición de los alcanos era distinta en cada parte de la misma planta. Estos mismos autores estudiaron mas de ochenta especies y hallaron que la distribución de los hidrocarburos en las ceras depende de los niveles evolutivos de las plantas, si el nivel es bajo hay grandes cantidades de n-alcanos de C_{15} a C_{23} átomos de carbono, siendo la razón $C_{impares}/C_{pares}$ aproximadamente igual a la unidad, en contraste con las plantas de alto nivel evolutivo (8); asimismo encuentran que durante el desarrollo de algunas plantas se producen variaciones sustanciales en las ceras, que la composición depende de la situación geográfica y que existen diferencias entre la parte dorsal y la ventral de las hojas. En las hojas frescas de la Spinacia oleracea (9), se

encontraron notables diferencias entre la parte externa y la interna, en la primera los alcanos alcanzan el 10 % con predominio de los impares C_{27} y C_{23} y en el interior llegan al 0'1 % sin preferencia impar apareciendo los n-alcanos C_{16} a C_{26} , sugiriendo que es debido a diferentes sistemas enzimáticos.

Se ha encontrado que durante la evolución de la Nicotiana tabacum⁽¹⁰⁾, el contenido epicuticular en alcanos es altamente influenciado por la luz y la temperatura.

La quimiotaxonomía de los alcanos y alquenos de las ceras de la cutícula de las especies del género Aloe (liliaceae) ha sido estudiada por Henking y Robin⁽¹¹⁾, y la de los cítricos, especialmente los frutos y sus jugos, Nagy y col.⁽¹²⁻²¹⁾

De las plantas canarias ha sido estudiada la distribución de los alcanos en las Crassuláceas⁽²⁾, y en la cera de las hojas de la Ruta pinnata L.fil.⁽²²⁾.

Con este trabajo se inicia el estudio de las Rosáceas, endémicas de las Islas Canarias, en las que se encuentran especies de los géneros Bencomia, Dendriopoterium y Marcketella, con el estudio de la cera de la cutícula de las hojas y de las especies de Marcketella los frutos, con la finalidad de contribuir en lo posible a la clasificación de las nuevas especies, especialmente la Marcketella conocida como de Guayadeque, por su lugar de origen, clasificada por los taxonomistas como M.moquiniana Svent. (Var. microcarpa), y el Dendriopoterium de San Nicolás.

Todas las especies fueron colectadas en el mismo lugar, Jardín Canario "Viera y Clavijo", donde crecen en condiciones de temperatura, humedad, luz solar, etc., similares.

Las hojas frescas fueron extraídas por lavados con cloroformo, el mejor de los disolventes para la extracción de

los lípidos de las plantas⁽²³⁾, obteniendo los resultados dados en la TABLA I. Los porcentajes de productos círeos varian desde 0'90 % para el *Dendripoterium pulidoi* Svent, anormalmente bajo, o 1'25 % en la *Bencomia spharcocarpa* hasta 2'42 % para el *Dendripoterium mendezzeii* (tipo). De las dos muestras de hojas de *Marcetella moquiniana* Svent. (var. *microcarpa*), la de planta joven dio un rendimiento menor, 1'45 %, que las hojas de la planta mas madura, 1'74 %. Los frutos de esta especie también dieron un rendimiento menor, 1'34 %, que los frutos de la *Marcetella moquiniana*, 1'95%.

Los extractos de cloroformo fueron fraccionados cromatografiándolos a través de columnas de óxido de aluminio poco activo, con diez por ciento de agua, eluyendo sucesivamente con éter de petróleo, éter de petróleo/benceno (1:1), etc., obteniendo los resultados de la TABLA II. Con éter de petróleo se eluye, en las *Bencomias* un 11-12 %, de los productos círeos, en las *Dendripterium* de 8 a 11 %, con la excepción del *D. pulidoi* Svent. 6'6 %; en las *Marcetellas* el porcentaje es mayor, 16'8 % en la *M. moquiniana* y 14'5 % (planta joven) y 27'0 % (planta vieja) de la *M. moquiniana* Svent. (var. *microcarpa*). En los frutos la diferencia es notable, 13'8 % para los de la *M. moquiniana* y 3'3 % para los de la variedad *microcarpa*.

Con relación a las hojas frescas, el porcentaje de sustancias círeas eluidas con éter de petróleo oscila entre 0'14 %, B. Valsequillo, y 0'32 %, B. Valsendero, con la excepción del *D. pulidoi* Svent que solo alcanza el 0'06 %. Quedan igualadas los de la planta tierna y madura de la *M. moquiniana* var. *microcarpa*; en los frutos la diferencia es apreciable, 0'27 en la *M. moquiniana* y 0'10 en los de la var. *microcarpa*.

Los especíos infra-rojo de todas las fracciones eluidas con éter de petróleo mostraron las bandas de absorción ca-

racterísticas de los alkanos y otras poco intensas a 1738 cm^{-1} de grupos carbonilo, 1690 cm^{-1} de dobles enlaces $\text{C} = \text{C}$, 1180 cm^{-1} de enlaces sencillo $\text{C} - \text{O}$, etc.

En las cromatografías en capa fina de gel de sílice, todas los productos fueron arrastrados por el frente, pero en las de gel de sílice con 20 % de nitrato de plata⁽²⁴⁾, revelando con solución acuosa de Rodamina 6G, los chromatogramas se resuelven con separación de alkanos y dos tipos de alquenos (Ver Figura 1).

Los extractos de éter de petróleo se chromatografiaron en columnas de gel de sílice con 20 % de nitrato de plata, eluyendo con éter de petróleo los alkanos, con éter de petróleo/benceno (95:5) los alquenos de mayor número de átomos de carbono, los de Rf alto en las chromatografías en capa fina, y con éter de petróleo/benceno (4:1) los alquenos de cadena más corta. Los resultados cuantitativos se dan en la TABLA III; solamente se encontraron alquenos de cadena larga en la Bencomia Valschdero, B. la Palma, Dendripoterium menendezei (viridis) y D. pulidoi Svent. Los porcentajes relativos a las hojas, ver TABLA IV, indican que los alkanos se hallan en una proporción que va desde 0'07 en la B. sphærocarpa a 0'24 % en la B. Vlaseñdero, exceptuándose el D. pulidoi Svent, 0'04 %. La planta tierna y madura de M. moquiniana (var. microcarpa) dieron igual porcentaje de alkanos, 0'18 %.

Los espectros infra-rojo de todas las fracciones que contienen los alkanos dieron solamente las bandas de absorción correspondientes a enlaces C-C y C-H. Asimismo los espectros RMN solo mostraron una señal muy intensa, como singulete, a 8'76 τ debida a grupos CH_2 en largas cadenas hidrocarbonadas y un triplete poco intenso a 9'06 τ originado por CH_3 terminales.

Los alkanos, componentes de las mezclas eluidas con éter de petróleo, fueron identificados por cromatografía de gases⁽⁶⁾ utilizando muestras conocidas de alkanos o por los tiempos de retención, haciendo uso de la relación lineal existente entre el número de átomos de carbono y los log. de los tiempos de retención (25)(26). Los resultados se dan en la TABLA V, observándose un gran predominio de los alkanos de átomos de carbonos C₃₁ y C₃₃ sobre los demás, pues la suma de sus porcentajes en moles por ciento se encuentra entre el 87 % en la *B.sphareocarpa* y 95 % en la *D.menendezii* (tipo), *M.moquiniana* (hojas) y *M.moquiniana* var.*microcarpa* planta joven (la planta vieja dio un 92 %); el *D.pulidoi* Svent. solo llegó al 42 %, pero ha de tenerse en cuenta que a diferencia de todas las demás especies tiene el n-ácano C₃₅ en gran proporción, 50 %, otra de las singularidades de esta especie. Es de resaltar también que las hojas de la *M.moquiniana* y de la var.*microcarpa* (planta joven) tienen igual porcentaje de C₃₁+C₃₃.

En los frutos la proporción de C₃₁+C₃₃ baja hasta un 55 % en la *M.moq.var.microcarpa* y 65 % en la *M.moquiniana*.

La relación C₃₃/C₃₁ oscila entre 1 , *B.sphareocarpa* y *B.brachistaquia*, hasta 1'9 en el *D.menendezii* (tipo), llegando hasta 9'4 en el *D.pulidoi* Svent, indicando un mayor desarrollo evolutivo⁽²⁷⁾. En los frutos de la *M.moquiniana* vale 1 y en la variedad *microcarpa* 3'2. Algo parecido ocurre con la relación C₃₁/C₂₉ , entre 8'2 (*B.Valsequillo*) y 15'0 (*B.sphareocarpa*), mientras el *D.pulidoi* da 1'1.

Menos en la Boncomia La Palma, en la que solo se caracterizaron n-alkanos, en las demás muestras se encontraron iso-alkanos, en gran proporción en algunas como en la *B.Valisadero*, 99 %, o la *B.caudata*, 44 %, sin embargo el hecho de la presencia de iso-alkanos no debe tener significación taxonómica, pues parece

depender de las condiciones evolutivas de la planta, pues, mientras en las hojas de plantas jóvenes de *M. moquiniana* var. *microcarpa* tiene un 5 % de iso-alcaños, en la planta vieja alcanzan un 44 %.

En los frutos de la *M. moq.*, var. *microcarpa*, los isoalcaños alcanzan un 4 % correspondiente al isoC₂₅, los de la *M. moquiniana* también dieron un 4 % pero como suma de C₂₇ 2·5, C₃₁ 0·1, C₃₃ 1·0 % y C₃₅ 0·7 %.

Los alquenos eluidos con éter de petróleo/benceno (95:5), dan en el infra-rojo los picos de las grandes cadenas hidrocarbonadas y otros de poca intensidad a 3040, 1690, 1640 y 915 cm⁻¹ deben corresponder a alquenos, en el RMN multipletes de muy poca intensidad entre 4 y 6 τ atribuibles a protones olefinicos junto con los picos a 8·76τ, muy intenso, y el triplete poco intenso a 9·06τ de largas cadenas hidrocarbo-nadas.

= Estos alquenos se encuentran en una proporción en pesos por ciento referidos a las hojas próximo a 0·01 bajando al 0·004 en el *D. pulidoi* Svent.

Fueron utilizados por cromatografía de gases, utilizando muestras auténticas de monoalquenos o los log de los tiempos de retención, dada la relación lineal entre los log de los tiempos de retención y el nº de átomos de carbono. Los resultados, TABLA VI, muestran que los porcentajes de isoalquenos son muy pequeños 3 % como valor máximo, el predominio C₃₁+C₃₃ es menor que en los alcaños, alcanzando 53 % en el *D. pulidoi*, 30 % en la *B. Valsendero*, 37 % en *B. La Balma* y 19 % en el *D. menendezei* (*viridis*), habiendo crecido los porcentajes de los pares, así, C₂₈+C₃₀ alcanzó un 24 % en *B. Valsendero* y C₂₄+C₂₆ 35 % en la *D. menendezei* (*viridis*).

Los productos eluidos con éter de petróleo/benceno (4:1) constituyen una mezcla mas compleja que las anteriores. Los espectros infra-rojo dan bañeras de absorción que se corresponden

con las que dan los ésteres a $\gamma_{\text{max}}^{'} 1732 \text{ cm}^{-1}$, C=O, y 1178 cm^{-1} C-O, y otras atribuibles a olefinas a $\gamma_{\text{max}}^{'} 1693, 1640, 960$ y 921 cm^{-1} . Los espectros RMN muestran un triplete de base anhida centrado a $5^{\circ}95\tau$ que pudiera corresponder al agrupamiento CH_2-O y un multiplete con apariencia de triplete centrado a $7^{\circ}8\tau$ que puede asignarse al grupo $\text{CH}_2-\text{C=O}$, asignaciones compatibles con las del agrupamiento éster.

Por cromatografía gas líquido los distintos extractos muestran estar constituidos por mezclas complejas, diferiendo las de *D. pulidoi* Svent, ver TABLA VII.

Se continua el estudio de estas mezclas con la finalidad de separar y luego identificar los alquenos y ésteres de cada una de las fracciones.

La conclusión en cuanto al valor taxonómico de los resultados obtenidos es que, en el estudio de la cutícula de las hojas, en todas las especies estudiadas existe concordancia con la clasificación establecida menos en el *Dendriopoterium* de San Nicolás (*D. pulidoi* Svent.).

Morfologicamente la *M. moquiniana* es muy parecida a la *M. moquiniana* de Guayadeque, lo mismo ocurre en la cubierta círea de las hojas, pero difieren claramente en la composición de los frutos, por lo que la segunda podría ser una variedad de la primera.

En cuanto al *Dendriopoterium* de San Nicolás, aunque ha sido clasificada y nombrada como *D. pulidoi* Svent⁽²⁸⁾, los resultados obtenidos no confirman su clasificación en este género, sugiriendo podría tratarse de una especie de otro género, de evolución más avanzada.

PARTY INDEPENDENT

PARTES ESTUDIADAS

Los espectros IR fueron realizados en un espectrómetro PE mod. 2197 en film y con velocidad media., los RMN en un PE mod. T-24 B las muestras disueltas en CDCl₃ usando TMS como referencia interna. Las cromatografías de gases fueron hechas en un cromatógrafo PE mod. F-11, a temperatura fija, velocidad de carta 5 cm/min., a temperatura constante. Las plantas fueron colectadas en la Sierra Nieve, en la zona de Tafira, Jardín Canario "Viera y Clavijo".

Muestras estudiadas.-

Familia: Rosaceae

Nombre	Especie	Partes estudiadas
MYRSINAE		
	syphaerocarpa	Mojas
	cudata	"
	brachystaquia	"
	Valsendero	"
	Vallartillo	"
	La Palma	"
D. MERICOPHYLLAE	menendezcii (viridis)	"
	menendezcii (tipo)	"
	pulidoi Svent	"
MELIACEAE	m. quinina	Todas las partes
	m. quinina Svent (var. microcarpa)	"

Algunas partes mencionadas tienen

fracciones de las especies:

tratadas por lavados sucesivos, y maceración final de 24 horas, con cloroformo destilado.

Desfiltrado el disolvente sobre baño maría, se obtuvieron los correspondientes extractos de cada especie, cuyos datos se dan en la TABLA I.

TABLA I

<u>Extracciones con cloroformo</u>			
Especie	Peso de hojas o frutos extr.	Peso del extracto	Porcentaje extr. refer. a hojas o
<i>Bencomia sphaerocarpa</i>	320 gr.	4'003 gr	1'25
<i>B.caudata</i>	250	4'412	1'77
<i>B.brachistaquia</i>	250	4'461	1'78
<i>B.Valsendero</i>	260	7'010	3'69
<i>B.Valsequillo</i>	190	2'972	1'56
<i>B.La Palma</i>	270	4'000	1'48
<i>Dendriopoterium menendezceii (viridiss.)</i>	375	6'982	1'86
<i>D.menendezceii (tipo)</i>	220	5'330	2'42
<i>D.pulidoi Svent.</i>	260	2'541	0'98
<i>Marcetella moquiniana</i> hojas	173	2'340	1'35
" " frutos	15	0'293	1'95
<i>M.moquiniana</i> Svent (var. <i>microcarpa</i>), planta joven	65	0'971	1'49
" " , planta vieja	100	1'741	1'74
" " , frutos	60	0'805	1'34

Cromatografía en columna de los extractos de clorof

Cada uno de los extractos de cloroformo citados en TABLA I fue cromatografiado a través de una columna de sílice

alumínio con 10% de agua (actividad IV) seca. Previamente se prepararon los círculos de cada columna con los corchos endientes extractos y aluminio inerte.

Relación producto / óxido de aluminio = 1 : 40

Los cromatogramas se eluyeron sucesivamente con éter de petróleo de p.eh. 50-70%

" " " /benceno (1:1)

Benceno

" /cloroformo (1:1)

cloroformo

acetona

etanol

agua

En la TABLA II se dan resultados parciales de la cromatografía.

TABLA II

Resultados de la cromatografía de los extractos de CHCl₃

Especie	Extr. de éter de petr.		Extr. de et. petr./benc(1:1)			
	Peso (gr)	% relati- tivo al tivo a ext.de CHCl ₃	% relati- tivo al tivo a ext. de las ho- jas o fr.	Peso (gr)	% relati- vo al ext. de CHCl ₃	% relati- vo a las hojas o frutos.
A. gauchoarpa	0'509	12'71	0'16	0'477	11'91	0'13
A. caucatal	0'503	11'41	0'20	0'424	9'60	0'17
A. tr. chilacaña	0'562	12'59	0'23	0'403	9'02	0'10
A. tr. madero	0'827	11'80	0'32	0'304	11'14	0'12
A. tr. madero	0'272	9'24	0'09	0'136	2'61	0'03
A. tr. madero	0'145	4'24	0'04	0'087	1'92	0'02
A. tr. madero	0'752	12'71	0'23	0'570	7'57	0'13
A. tr. madero	0'251	9'24	0'08	0'120	2'40	0'02
A. tr. madero	0'251	9'24	0'08	0'120	2'40	0'02

D.pulidoi	Svent.	0'167	6'58	0'06	0'123	4'84	0'05
M.moquiniana (hojas)		0'394	16'82	0'23	0'281	11'99	0'16
M.moquiniana (frutos)		0'040	13'79	0'27	0'027	9'28	0'18
M.moquiniana Svent. (planta joven)		0'141	14'52	0'22	0'130	13'39	0'20
idem (planta vieja)		0'218	27'02	0'22	0'278	34'48	0'28
idem (frutos)		0'057	3'30	0'10	0'124	7'15	0'21

Estudio de las fracciones del cromatograma eluidas con éter de petróleo.-

Espectros IR.-Los espectros IR de todas las fracciones muestran las bandas de absorción características de los alcanos, ν_{max} . 2060, 2830, 1468, 1380 y el doblete con picos a 720 y 730 cm^{-1} , así como otros picos poco intensos a 1738, 1690, 1180 cm^{-1} , etc.

Cromatografías en capa fina.- Utilizando placas de gel de sílice normales, eluyendo con éter de petróleo o n-hexano, las sustancias de todas las fracciones son arrastradas con el frente, no ocurriendo lo mismo cuando se usaron placas de gel de sílice con 20 por ciento de nitrato de plata. Estas placas se prepararon formando una mezcla homogénea de 30 gr de gel de sílice para cromatografía en capa fina y una disolución de 6 gr de NO_3Ag en 60 ml de agua destilada, extendiéndola en las placas con 0'25 mm de espesor, se activaron en una estufa a 110° durante 24 horas. Las placas se guardaron en la oscuridad.

Como reactivo revelador de los cromatogramas se empleó solución acuosa de Rodamina 6G al 0'06 % con el que los hidrocarburos originan manchas coloreadas de rosa a marrón.

Se ensayaron diversos eluyentes, pues mientras con n-hexano arrastra a los alkanos con el frente, los alquenos quedan muy retorcidos casi junto al start, el n-hexano/benceno (1'5:1) ya resultó muy polar pues arrastró con el frente tanto a los alkanos como a los alquenos. El eluyente que dió mejores resultados fué hexano/benceno (4:1) con el que los alquenos dan valores de Rf próximos a 0'5 y los alkanos 1.

Los resultados obtenidos se muestran graficamente en la Figura 1

Cromatografía en columna de los extractos de éter de petróleo.

Los extractos se pasaron por columnas secas de gel de sílice 0'063-0'2 mm con 20 % de nitrato de plata, el cual se preparó añadiendo lentamente una disolución de 20 gr de NO_3Ag en 100 ml de agua destilada sobre 100 gr de gel de sílice con agitación continua, después se activó durante 24 horas en una estufa a 120°C, siendo utilizada una hora después de sacada de la estufa.

Cada uno de los extractos de éter de petróleo fué disuelto en 10 ml de petróleo y pasado por la correspondiente columna, eluyendo el chromatograma con dicho disolvente, luego con éter de petróleo / benceno (95:5) y por último con éter de petróleo / benceno (4:1).

Tal chromatografía en capa fina de gel de sílice con 20 % de nitrato de plata indican que con éter de petróleo solamente se obtiene alquenos, con éter de petr./benceno (95:5) alquenos de algunos alcos. y con éter de petr./ benceno (4:1) los alquenos más retorcidos (de cadena más corta o bien polialquenos).

En la Tabla III se presentan los resultados obtenidos.

Figura 1.-Resultados de las cromatografías en capa fina con NO₃AG
al 20 %, de los extractos cluidos con éter de petróleo.
Fluyente n-hexano/benceno (4:1).

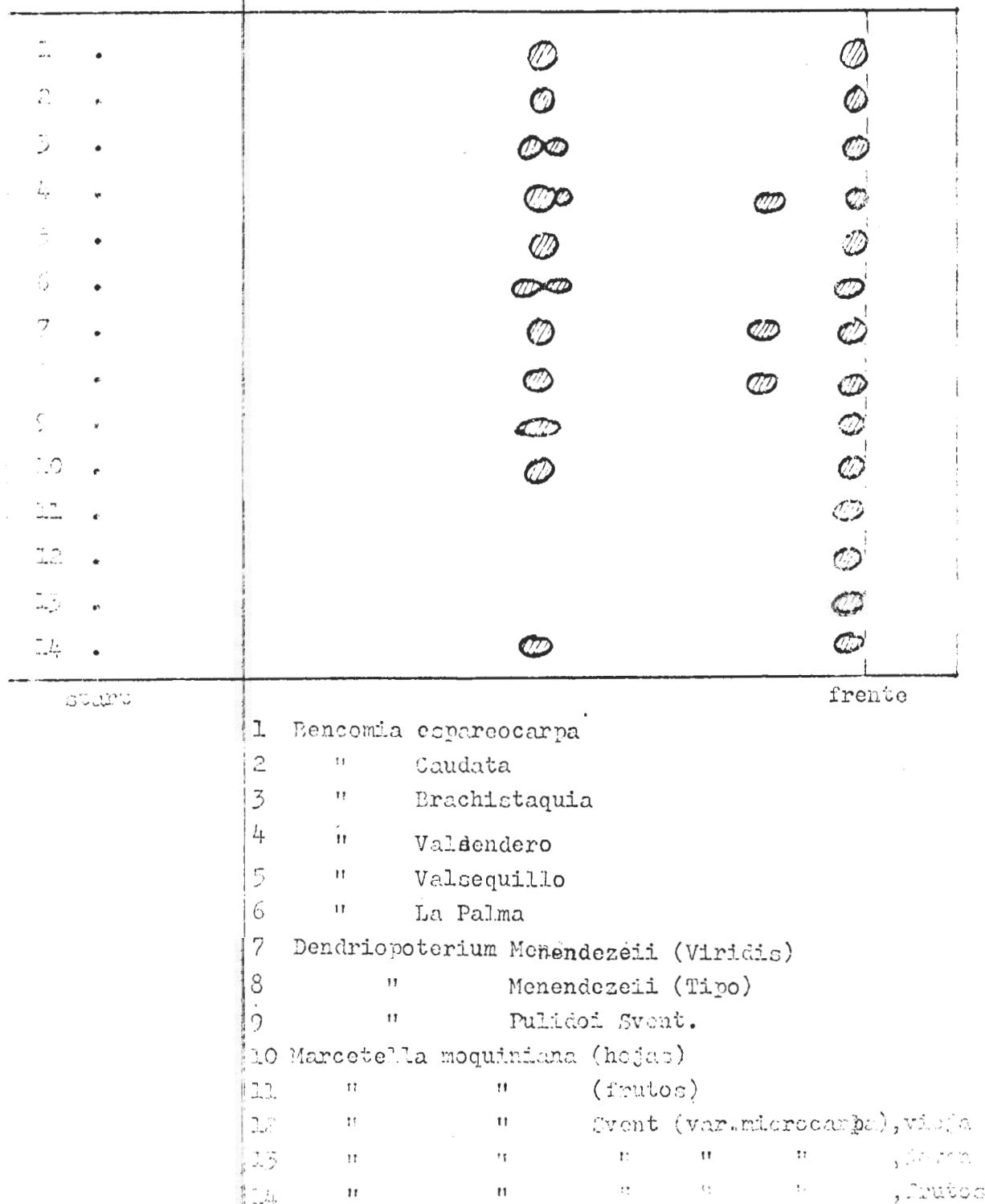


TABLA III

Cromatografía en columna de gel de silice + NO₃Ag de los extractos de éter de petróleo.

Especie	Cantidad Gel de cromatog silice (gr)	Gel de usada	Eluado con Éter pet. / benc (95 benc (4:1) :5)	Pet. éter petr./ benc (95 benc (4:1) :5)	
L. anchareocarpa	0'497	60	0'2245	-	0'1615
L. curvata	0'493	60	0'2897	-	0'0913
L. leucostachys	0'503	60	0'2657	-	0'2092
L. Valsoniana	0'8104	70	0'6212	0'0198	0'1120
L. palmeri	0'2633	50	0'1440	-	0'0988
R. La Palma	0'762	60	0'3069	0'0022	0'0976
L. menendezii (var. sp.)	0'7328	98	0'5624	0'0355	0'2530
D. mucronata (var. sp.)	0'4245	60	0'3317	-	0'0576
D. pulnieri Svent.	0'1977	40	0'1033	0'0115	0'0366
X. maculiflora, hojas	0'3637	70	0'2703	-	0'2373
" , frutos	0'0300	20	0'0300	-	-
M. acuminata Svent (var. macrocarpa), planta vieja	0'2077	50	0'1060	-	0'0944
T. leu., planta joven	0'1310	70	0'1138	-	0'0361
Idem, florífera	0'0526	25	0'0212	-	0'0273

En la TABLA IV se dan los porcentajes de eluatos con relación a las hojas y frutos.

TABLA IV

Porcentajes de cloreno, clorofeno y algunos ésteres

Nombre	Porcentaje relativo a las hojas o frutos		
	Fluido con	Eter de pet.	Eter pet./ C_6H_6 (95:5)
<i>B. sphaerocarpa</i>	0'07	0	0'05
<i>B. caudata</i>	0'12	0	0'04
<i>B. brevistylis</i>	0'11	0	0'03
<i>B. Valdenegro</i>	0'24	0'008	0'04
<i>B. Valdequillo</i>	0'08	0	0'05
<i>B. la. Polna</i>	0'11	0'008	0'04
<i>B. zonalefolia</i> (viridis)	0'15	0'010	0'07
<i>B. monspeliensis</i> (tipo)	0'15	0	0'07
Arbolado, event.	0'04	0'004	0'01
Mueq. arborea hojas	0'16	0	0'07
" " , frutos	0'20	0	0'07
<i>B. monspeliensis</i> Went(var. mic.) (var. viridis)	0'18	0	0'07
<i>B. monspeliensis</i> joven	0'18	0	0'07
<i>B. monspeliensis</i>	0'02	0	0'01

Esteros

Tanto en el fluido como en el etero se han detectado los siguientes:

1) Cloreno, que aparece en todos los casos, tanto en el fluido como en el etero. La cantidad es menor en el etero que en el fluido, pero es considerable.

2) Clorofeno, que aparece en casi todos los casos, tanto en el fluido como en el etero. La cantidad es menor en el etero que en el fluido.

3) Esteros, que aparecen en casi todos los casos, tanto en el fluido como en el etero. La cantidad es menor en el etero que en el fluido.

intenso a $8'76 \tau$ ($-\text{CH}_2-$) y un triplete de poca intensidad, no siempre bien definido, con el pico central a $9'06 \tau$ (CH_3 terminal).

Identificación de los alkanos por cromatografía gas-líquido.- Condiciones experimentales :

Temperatura, 240°

Columna 3% OV-11 sobre cromosorb

Flujo de gas, 5 ml / minuto

Sensibilidad, 2×10^2

La identificación se realizó utilizando muestras conocidas de n-alcanos. El tanto por ciento en moles de cada alcano se halló como cociente entre el área del pico correspondiente y la suma de las áreas de todos los picos, multiplicando por 100. En la TABLA V se dan los porcentajes en moles de cada alcano en cada una de las especies.

TABLA V

Resultados de la cromatografía gas-líquido de los alkanos.

	Porcentaje en moles													
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
B.Sphaer.	-	tr	tr	0'9	-	2'0	-	3'1	-	45'5	1'0	4'3	2'0	-
				<u>1'2</u>										
B.caudat.	-	tr	-	tr	tr	-	-	2'7	-	38'2	0'45	0'10	0'15	-
				<u>0'1</u>										
B.brach.	tr	0'1	0'1	tr	-	2'4	-	5'0	0'1	41'1	1'0	43'7	1'2	-
						<u>4'0</u>	<u>0'2</u>							
B.Vals.	-	0'1	tr	-	0'1	-	-	0'1	-	0'1	42'0	0'3	-	0'7
						<u>1'5</u>	<u>4'0</u>							
B.Valsq.	-	-	tr	tr	-	-	-	-	0'2	47'3	0'5	51'3	0'1	-
						<u>1'0</u>	<u>3'7</u>	<u>4'2</u>						
B.La Pal.	tr	0'3	tr	0'7	0'1	2'9	0'2	4'5	0'3	42'8	0'9	47'1		
D.N.vir.	tr	tr	0'1	0'2	0'9	0'2	-	0'2	3'3	0'2	37'2	0'6	55'6	<u>1'5</u>

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
D.M.tipo	tr	tr	tr	tr	0'1 0'9	- 1'1	0'1 2'2	- 2'2	0'2 32'9	-	0'2	62'0			
D.P.Sv.	-	tr	tr	tr	- 0'1	- 0'1	- 2'9	- 0'4	- 3'6	0'1 4'0	-	0'3 50't	37'6	0'7	
M.mq. hojas	tr	tr	0'4	0'1	- 0'7	0'1 1'2	- 2'8	- 2'8	- 35'5	-	-	59'0 0'2			
M.mq. frutos	0'5	0'2	5'3	0'4	- 4'0	0'5	7'3	0'8	3'4	1'3	32'5	1'1	32'7		
M.mic vieja	-	0'1	0'2	0'1	1'5	0'1 1'5	-	tr 4'2	- 37'2	tr 37'2	-	0'4	54'0		
M.mic joven	-	tr	0'1	0'1	- 1'1	0'1 3'0	0'9 3'0	- 3'0	- 0'5	- 0'5	37'4 0'8	-	56'0 0'8		
M.mic frutos	-	-	0'1	0'1	0'8	0'4 2'5	- 0'1	3'0 13'0	- 0'1	- 1'0	41'0 1'0	-	33'0 0'1		
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35

Nº de átomos de C

- significa que no se encontró

tr trazas

215 sub-rayado iso-alcano

Alquenos cluidos con éter de petr./benceno (95:5).-

En los espectros IR dan las bandas de absorción de las grandes cadenas hidrocarbonadas con mucha intensidad tales como el doblete a $720-730 \text{ cm}^{-1}$, y otras de poca intensidad a 3040, 1690, 1640 y 915 cm^{-1} que se corresponden con las de los alquenos. En RMN también dan los picos muy intensos de las ceras a 0'76 ($=\text{CH}_2-$), un triplete muy poco intenso a 8'76 ($\tau(\text{CH}_3 \text{ terminal})$), y multirpletos de muy poca intensidad entre 4 y 6 τ que pueden atribuirse a la presencia de protones olefinicos.

En las cromatografías en capa fina de gel de sílice con 20% de sulfato de plato, los chromatogramas dan manchas de color rojo anaranjado si les pulveriza solución de Rodamina 6 G, con un R_f solo algo mas bajo que los alcanos pero superior al de los alquenos por tener más átomos de carbono.

Cromatografía gas-líquido de los alquenos.-

Condiciones experimentales:

Columna, Dexil

Temperatura, 210°

Flujo de gas , 10 ml/min.

Sensibilidad, 1×10^2

Los resultados se dan en la TABLA VI

TABLA VI

E.S.P.	<u>Resultados de la cromatografía gas-líquido de los alquenos</u>														
	<u>Porcentajes en moles</u>														
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
E.Vale.	-	0'5	0'5	1'0	1'5	3'4	3'8	6'9	8'4	11'8	16'3	11'0	14'4	1'6	1'7
B.La. Pal.	1'6	2'0	4'3	5'4	5'6	4'5	5'1	5'7	6'0	9'7	10'6	4'1	-	1'2	1'7
B.vir.	-	-	-	-	5'3	3'2	4'3	6'1	20'3	5'3	7'2	9'2	2'0	5'1	4'5
B.mol.	-	-	0'2	1'4	2'0	3'1	4'1	4'1	5'1	7'5	10'0	7'9	25'2	3'7	2'2
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
<u>No de átomos de C</u>															

FracCIÓN de alquenos eluidos con éter de petróleo/benceno (E.P.B.).-

Especetros IR.- Aparte de los picos correspondientes a largas cadenas hidrocarbonadas también dan bandas a máxima absorción ≈ 1737 ($C=O$), 1178 ($C-O$), y $1693, 1640$ (débil), 960 y 920 cm^{-1} ($-C=C-H$).

Especetros RMN.- Los espectros RMN muestran un anillo intenso $\approx 8'76\tau$ ($-CH_2-$), un triplete poco intenso $\approx 9'05\tau$ ($=CH$ terminal), y también las señales muy débiles de δ .

triplete de base ancha centrado a $5'95\tau$, $J = 7$ cps ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$), y un multiplete, con apariencia de triplete, a $7'3\tau$, $J = 7$ cps ($-\text{CH}_2-\text{C=O}$).

Cromatografía gas - líquido.-

Condiciones experimentales:

Columna: Dexil

Temperatura, 210°,

Flujo de gas, 10 ml/min.

Sensibilidad, 1×10^2

Los resultados se dan en la TABLA VII.

TABLA VII

Picos. Porcentaje en moles

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
B.apt	tr	1'1	1'4	3'2	1'9	1'2	2'4	3'7	6'0	6'8	29'6	1'1	4'1
D.aceit.	-	1'6	tr	3'8	1'5	4'2	2'5	5'9	5'4	10'0	10'2	4'7	4'1
D.bra	-	3'6	2'5	21'0	5'1	17'3	4'1	13'0	6'5	16'6	3'3	1'2	3'3
B.Valo	-	4'0	2'5	9'6	5'4	8'6	10'7	11'8	21'4	7'4	17'2	-	1'2
R.Valo	0'6	5'9	0'8	6'5	4'1	8'0	7'3	11'4	15'6	9'7	19'0	4'1	9'2
T.La. P	tr	2'0	5'5	6'6	5'6	8'8	7'3	0'6	14'4	tr	23'5	2'1	1'1
D.m.vd	-	3'6	1'2	tr	4'5	5'7	5'1	7'4	11'1	4'0	3'7	17'7	-
D.m.vd G	-	1'5	3'4	5'1	13'0	6'7	7'5	5'8	7'2	28'3	4'8	13'9	-
D.gull	2'1	2'2	0'6	3'0	12'1	9'6	3'7	18'1	10'0	24'0	-	-	-
N.m.vd G	0'7	1'0	1'1	4'3	7'9	7'4	10'0	17'2	18'2	16'1	1'6	-	-
N.m.vd G d.ven	tr	1'7	1'6	2'1	5'5	10'5	21'4	12'1	2'7	6'2	-	-	-
N.m.vd	-	-	4'4	3'3	tr	12'6	9'9	6'1	10'2	4'2	21'7	9'2	6'1
Grasa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr.D.Bronwell, Director del Jardín Botánico "Viera y Clavijo", la clasificación de las plantas, las facilidades dadas para su colecta y el interés sobre este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

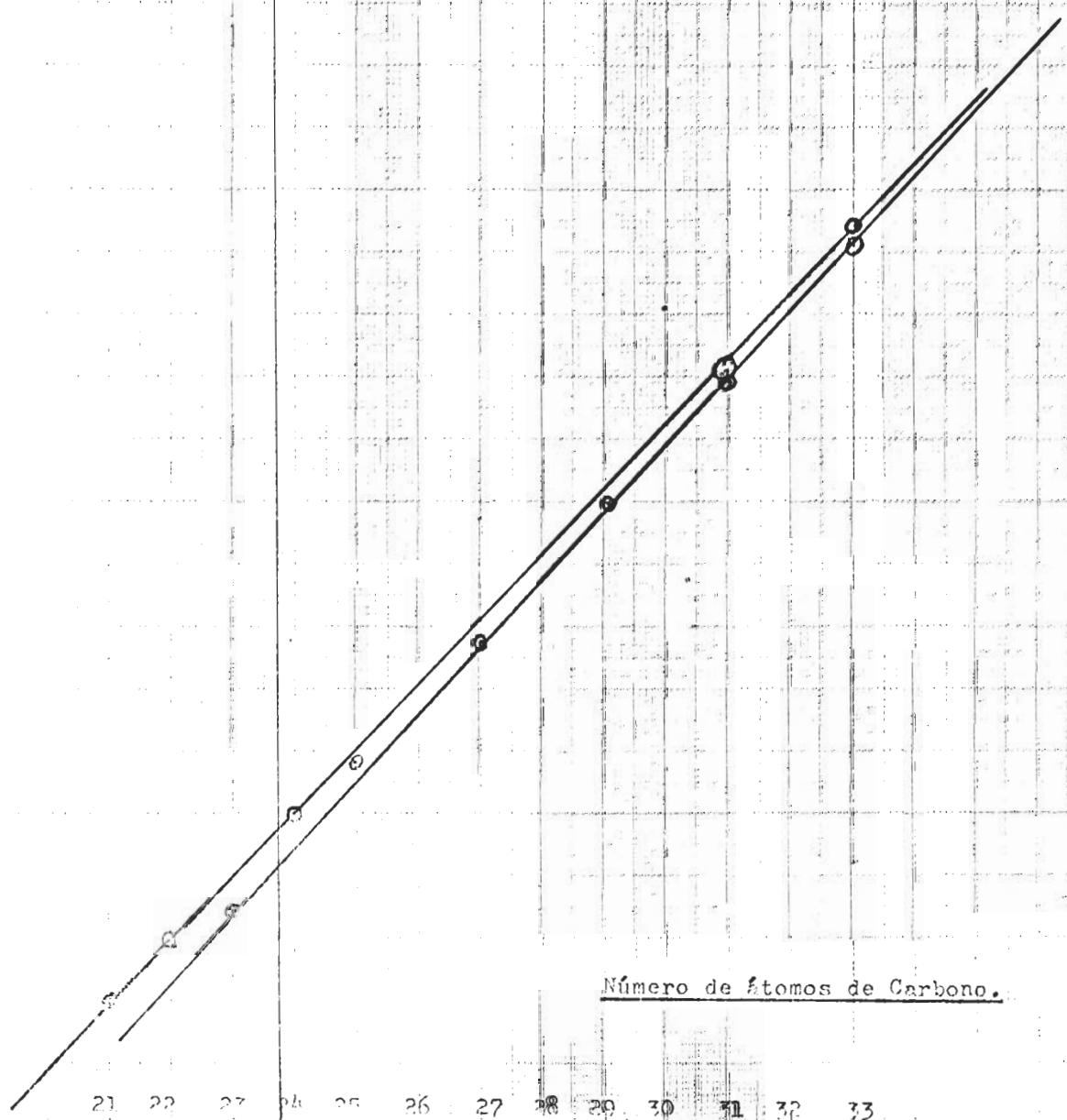
BIBLIOGRAFIA

- (1) Progress in Phytochemistry, vol.1, pna 546 (1968), Ed.J.Wiley.
- (2) G.Eglinton, A.G.González, R.J.Hamilton y R.A.Raphael; PHYTOCHEMISTRY, 1, 89 (1962).
- (3) J.Borges del Castillo, J.C.Brooks, R.C.Cambie, G.Eglinton, R.J. Hamilton y P.Pellitt: PHYTOCHEMISTRY, 6, 391 (1967).
- (4) Chemical Plant Taxonomic, pag.188 (1963), Edit T.Swain, Acad.Pres.
- (5) Comparative Phytochemistry, pag.58 (1966), Edit.T.Swain, Acad Pres.
- (6) E.J.Levý, R.R.Doyle, R.A.Brown y F.W.Melpolder: Anal.Chem., 33, 698 (1961).
- (7) K.Stransky y M.Streibl: Coll.Czech.Chem.Com., 34, 103 (1969).
- (8) K.Stransky, M.Streibl y V.Herout: Coll.Czech.Chem.Com., 32, 3213 (1967).
- (9) T.Kaneda: PHYTOCHEMISTRY, 8, 2039 (1969).
- (10) R.E.Wilkinsn y M.J.Kasperbauer: PHYTOCHEMISTRY, 11, 2439 (1972).
- (11) G.A.Herban y P.A.Robins: PHYTOCHEMISTRY, 7, 239 (1968).
- (12) S.Nagy y H.E.Norby: PHYTOCHEMISTRY, 11, 2789 (1972).
- (13) S.Nagy y H.E.Norby: PHYTOCHEMISTRY, 11, 2875 (1972).
- (14) H.E.Nordby y S.Nagy: PHYTOCHEMISTRY, 11, 3249 (1972).
- (15) S.Nagy y N.E.Nordby: Lipids, 7, 666 (1972).
- (16) S.Nagy y H.E.Nordby: Lipids, 7, 722 (1972).
- (17) S.Nagy y H.E.Nordby: PHYTOCHEMISTRY, 12, 801 (1973).
- (18) H.E.Nordby y S.Nagy: PHYTOCHEMISTRY, 14, 183 (1975).
- (19) H.E.Nordby y S.Nagy: PHYTOCHEMISTRY, 14, 1777 (1975).
- (20) S.Nagy, H.E.Nordby y J.C.Lastinger: PHYTOCHEMISTRY, 14, 2443 (1975).
- (21) H.E.Nordby y S.Nagy: J.Agric.Food Chem., 25, 224 (1977).
- (22) J.Bermejo, R.Estévez y A.González: Anales Real Soc.Esp. Fis.y Quím., 60(B), 601 (1964).
- (23) J.T.Martin: J.Sci.Food Agric., 11, 635 (1960).

- (24) A.Berg y J.Lam:J.Chrom.16,157 (1964).
- (25) P.Jarolimek,V.Wollrab y M.Streibl:Coll.Cz.Chem.Comm.,29, 2528 (1964).
- (26) P.Jarolimek,V.Wollrab,M.Streibl y F.Sorm:Chem.& Ind.,237 (1964).
- (27) W.G.Dyson y G.A.Herbin:PHYTOCHEMISTRY,7,1339 (1968).
- (28) D.Branwell,Comunicación privada.

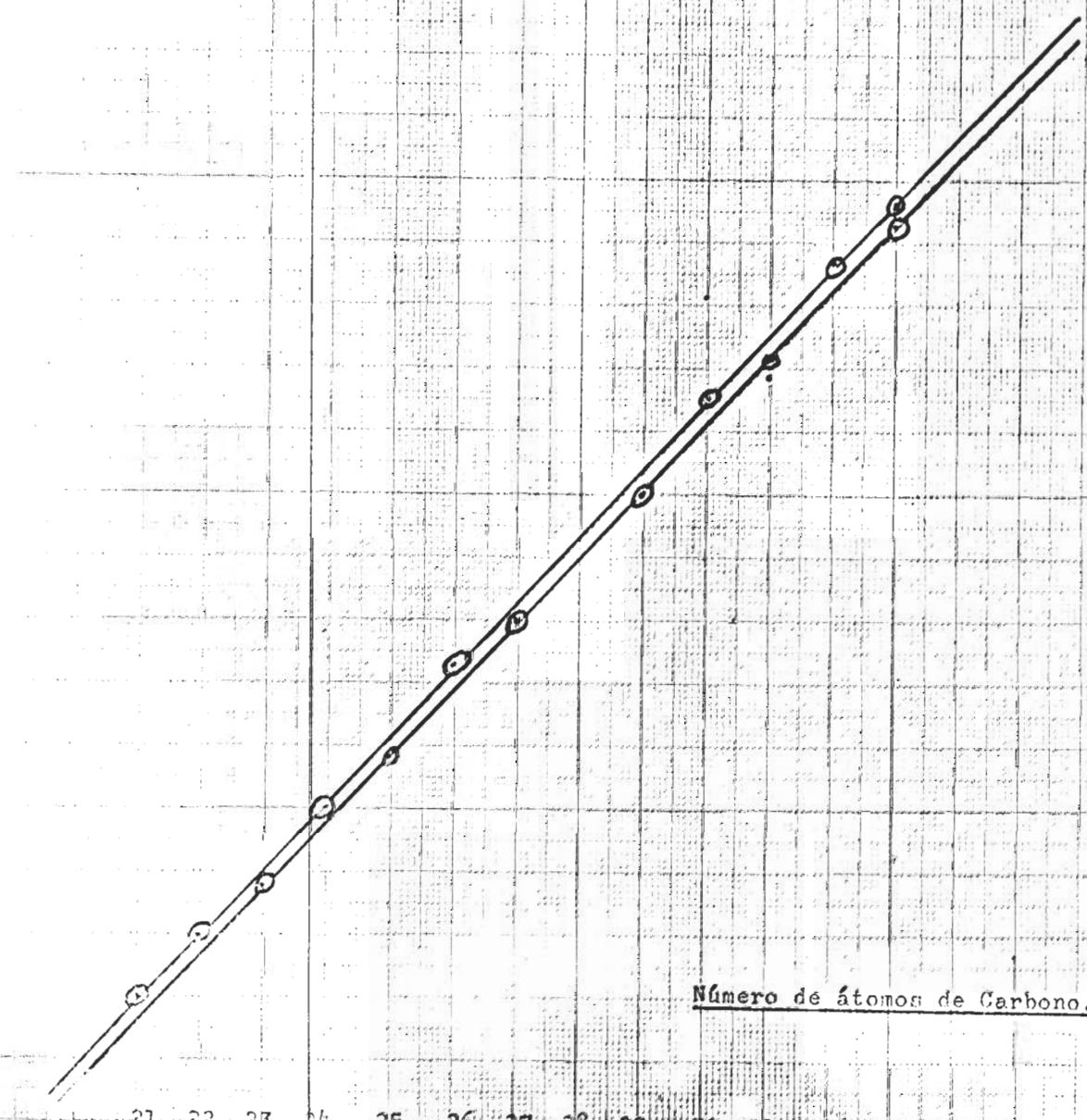
GRAFICAS

Alcanos.- B. Sphareocarpa.



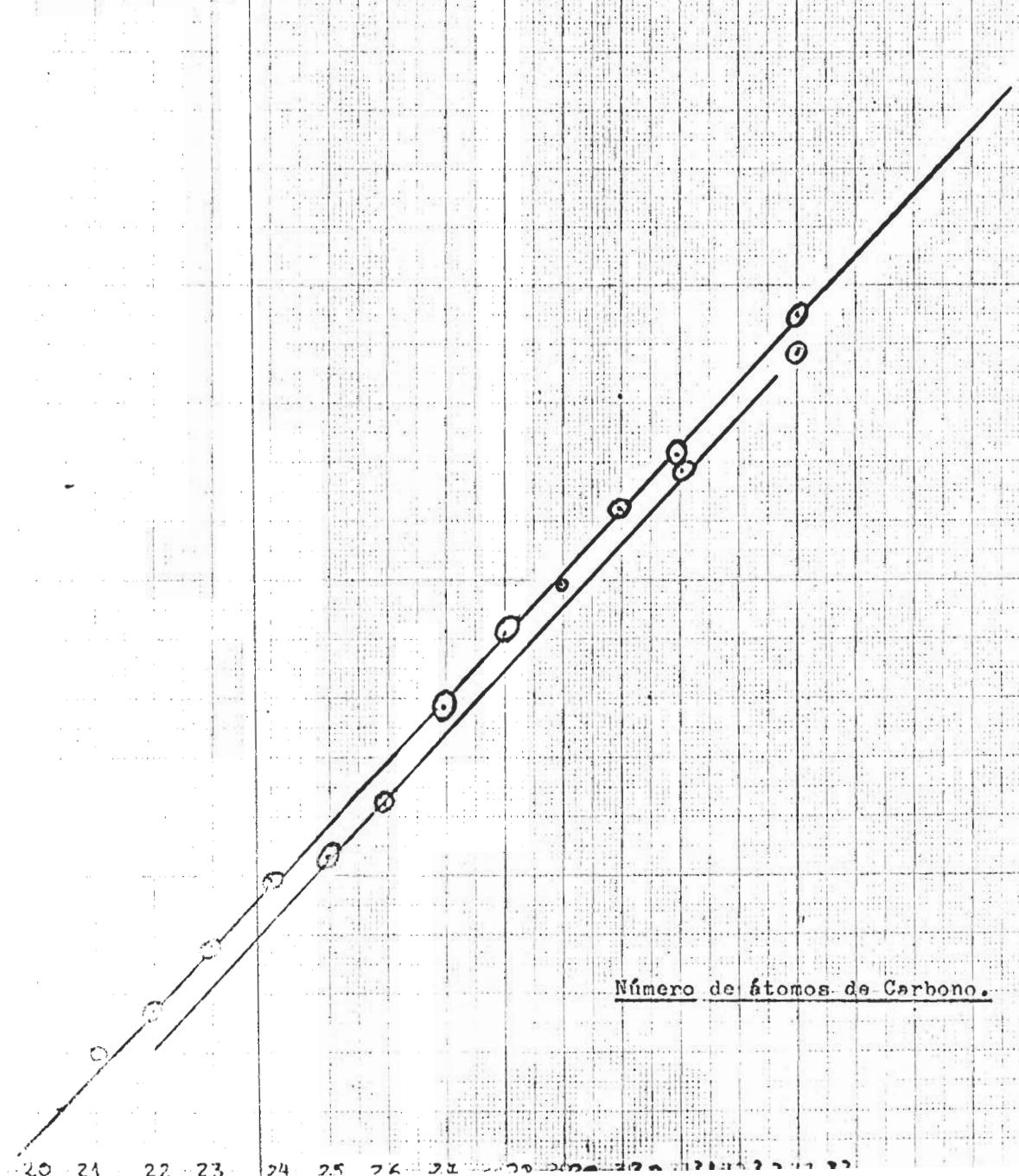
Número de Átomos de Carbono.

Alcinos.- Bencomia Caudata.

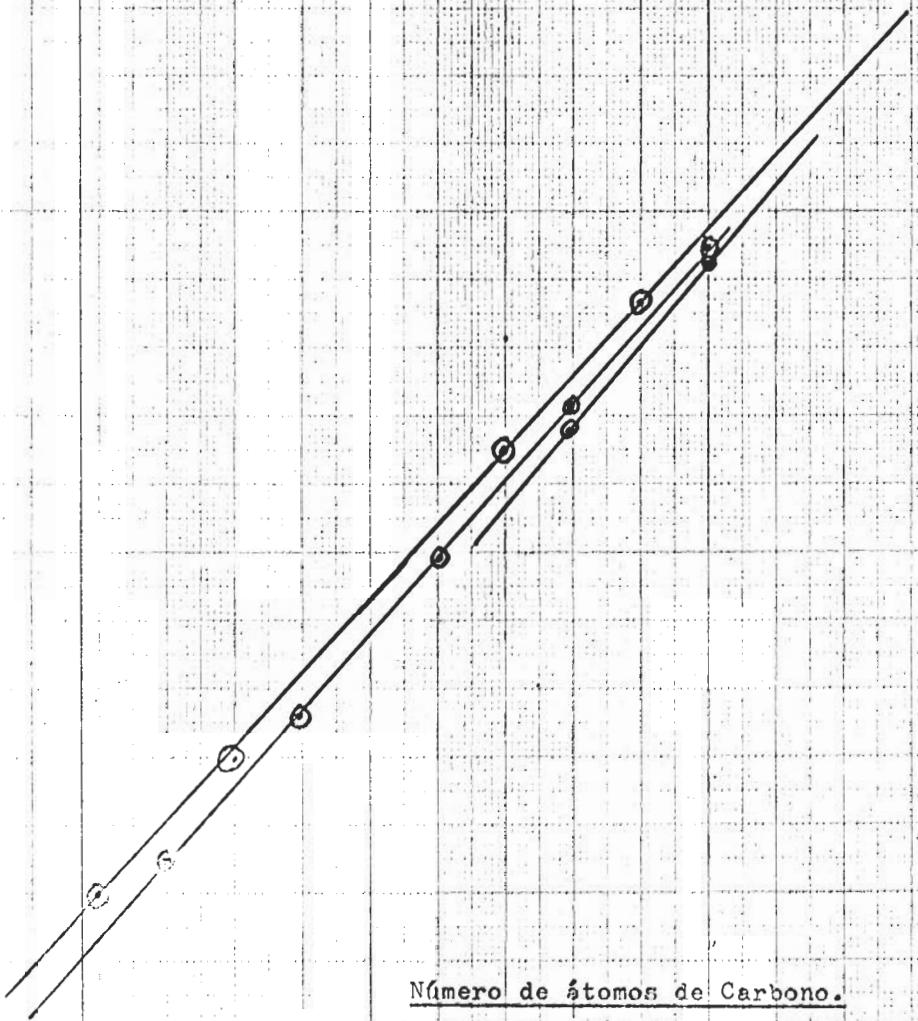


Número de átomos de Carbono.

Alcanos.- Bencomia Brachistaquea.

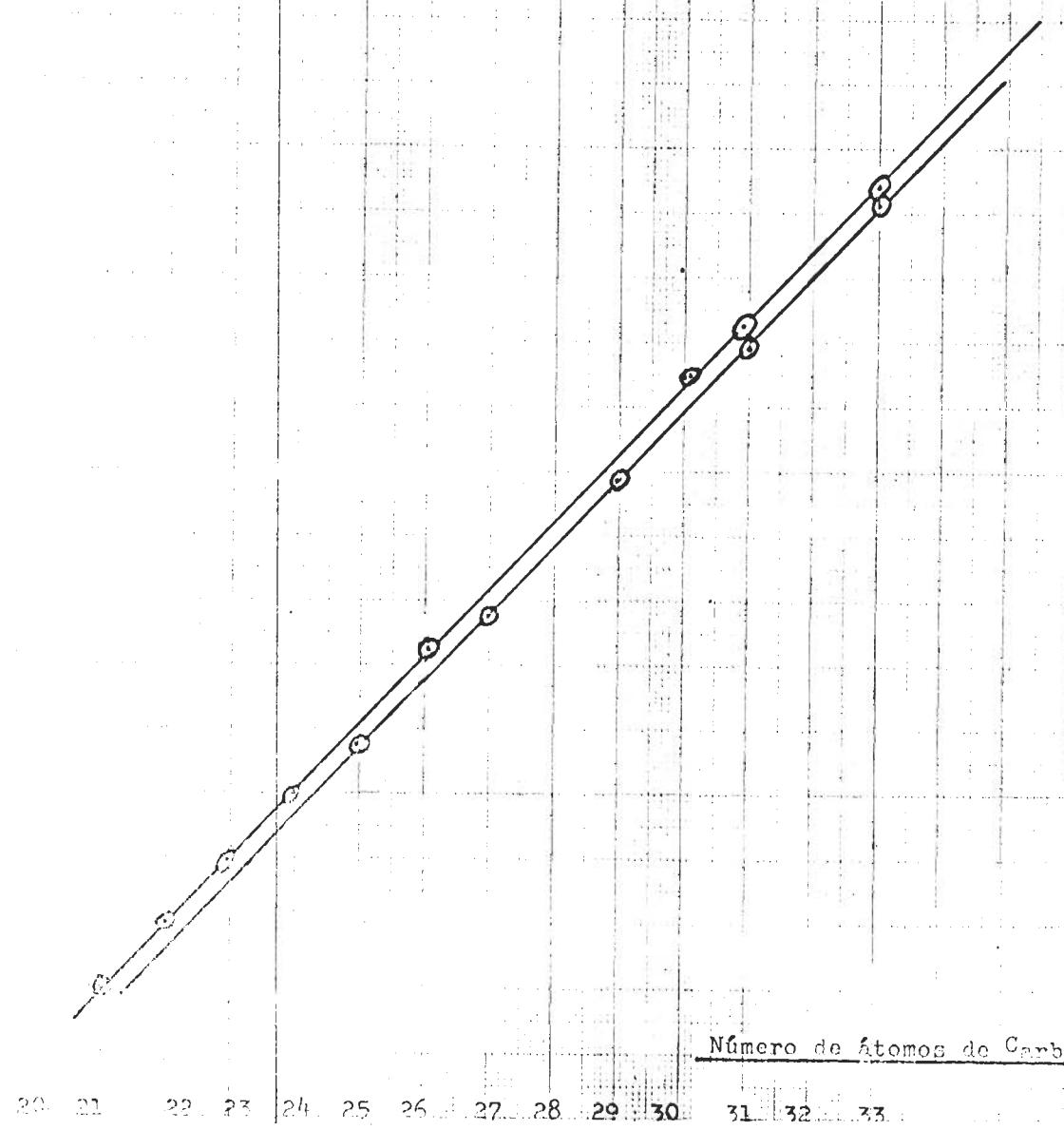


Alcornos.- Bencomia Valsendero.

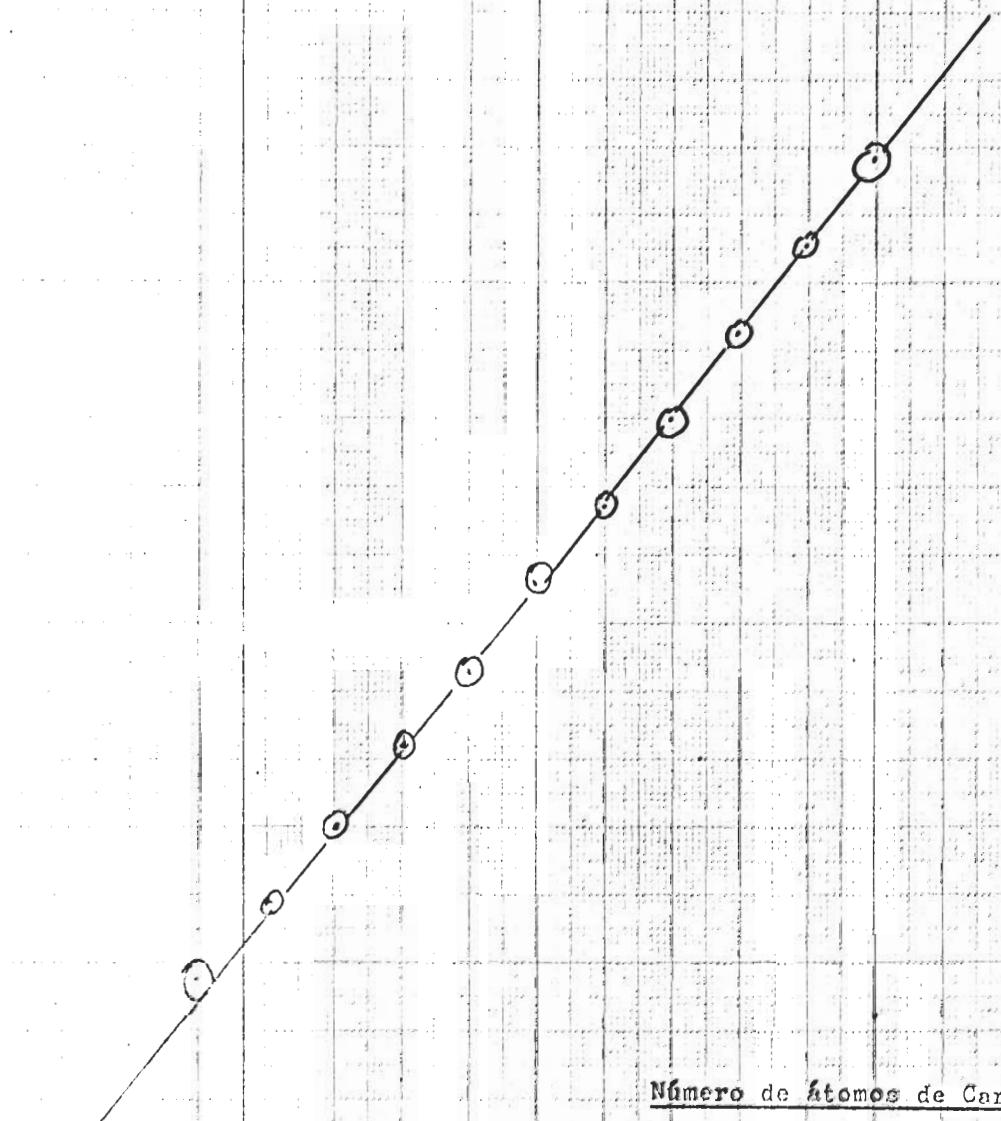


Número de átomos de Carbono.

Alcanos.- Bencomia Valsequillo.

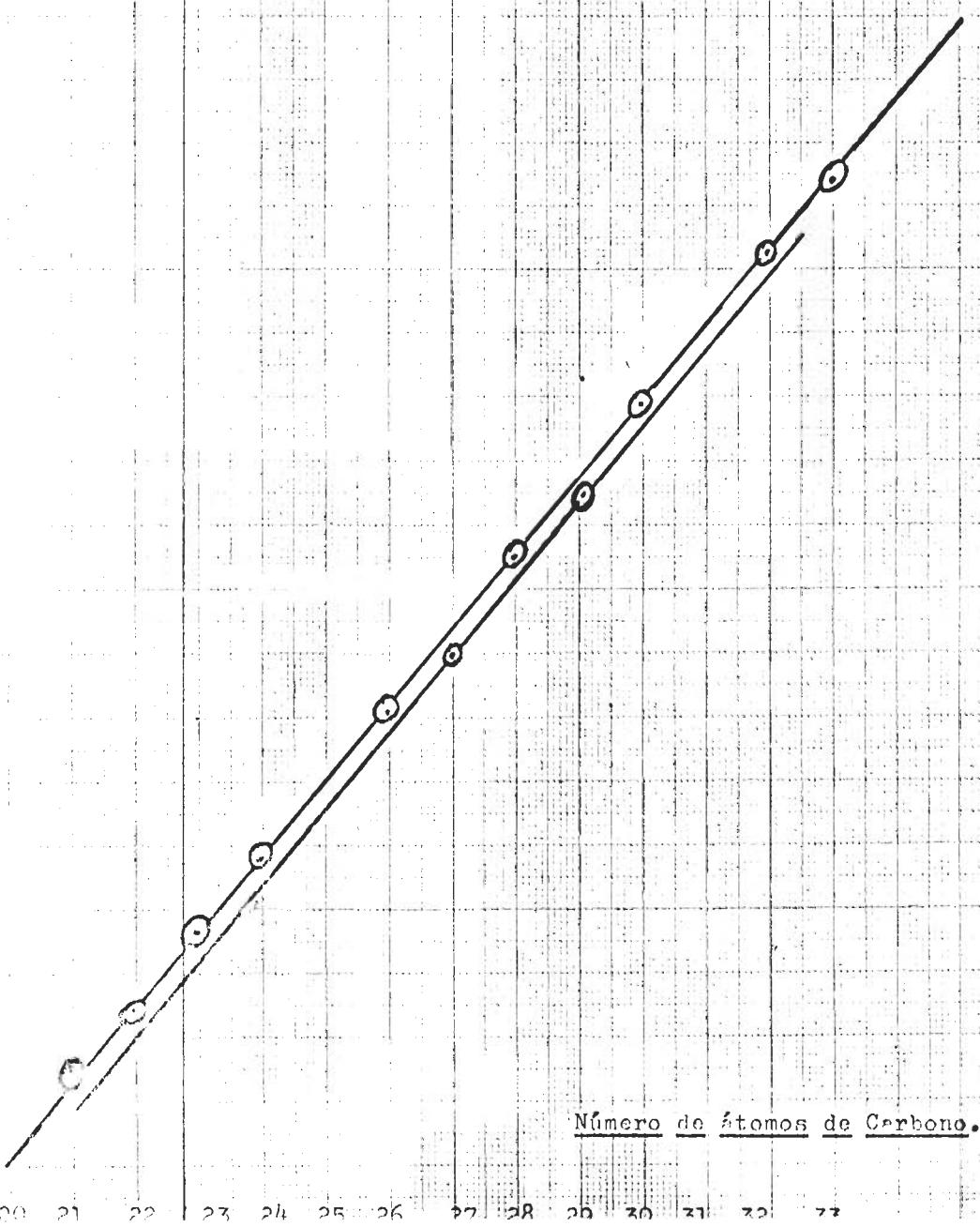


Alcanos.- Bencomia La Palma.



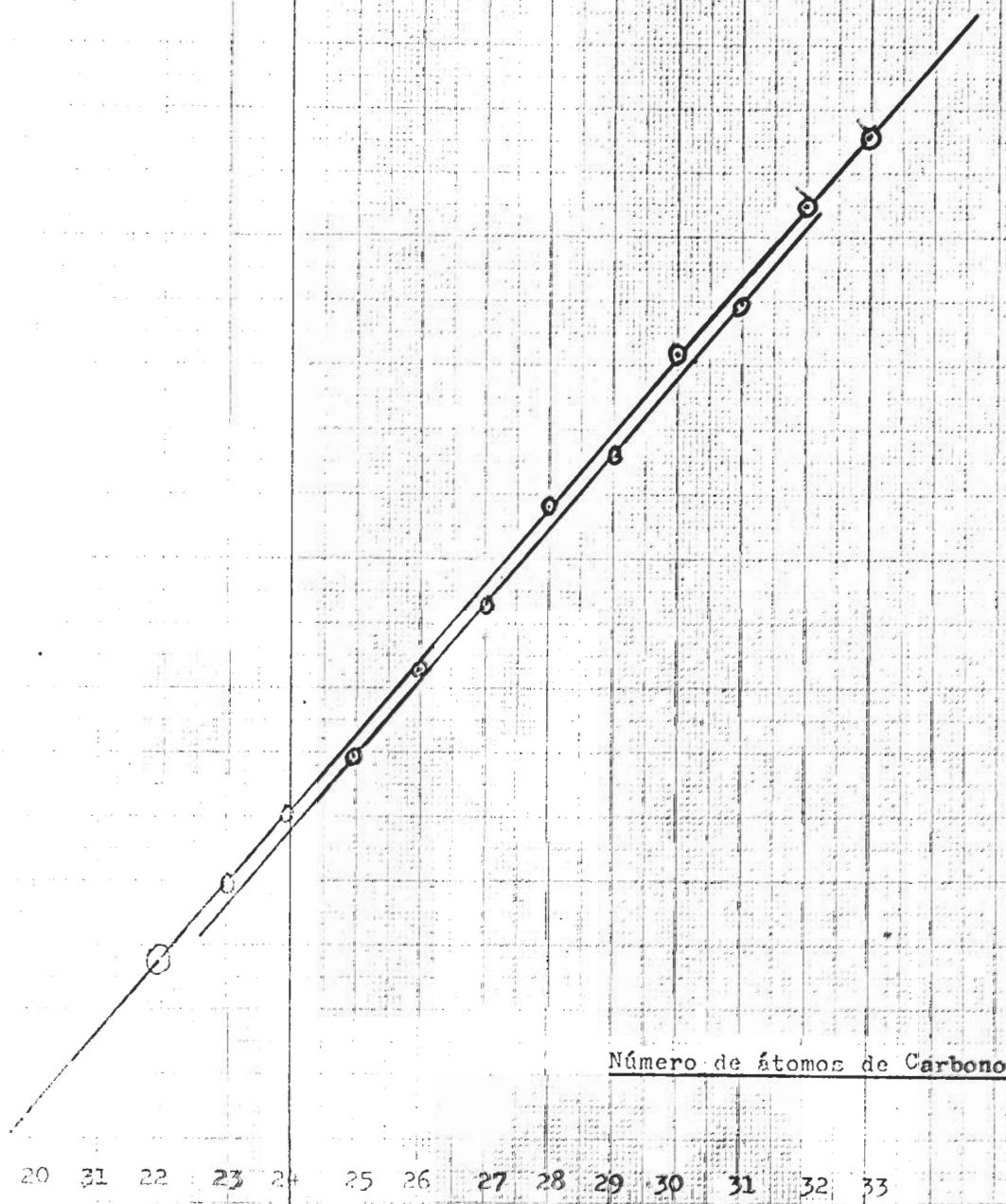
Número de átomos de Carbono.

Alcanos.- Menendezii (viridis).



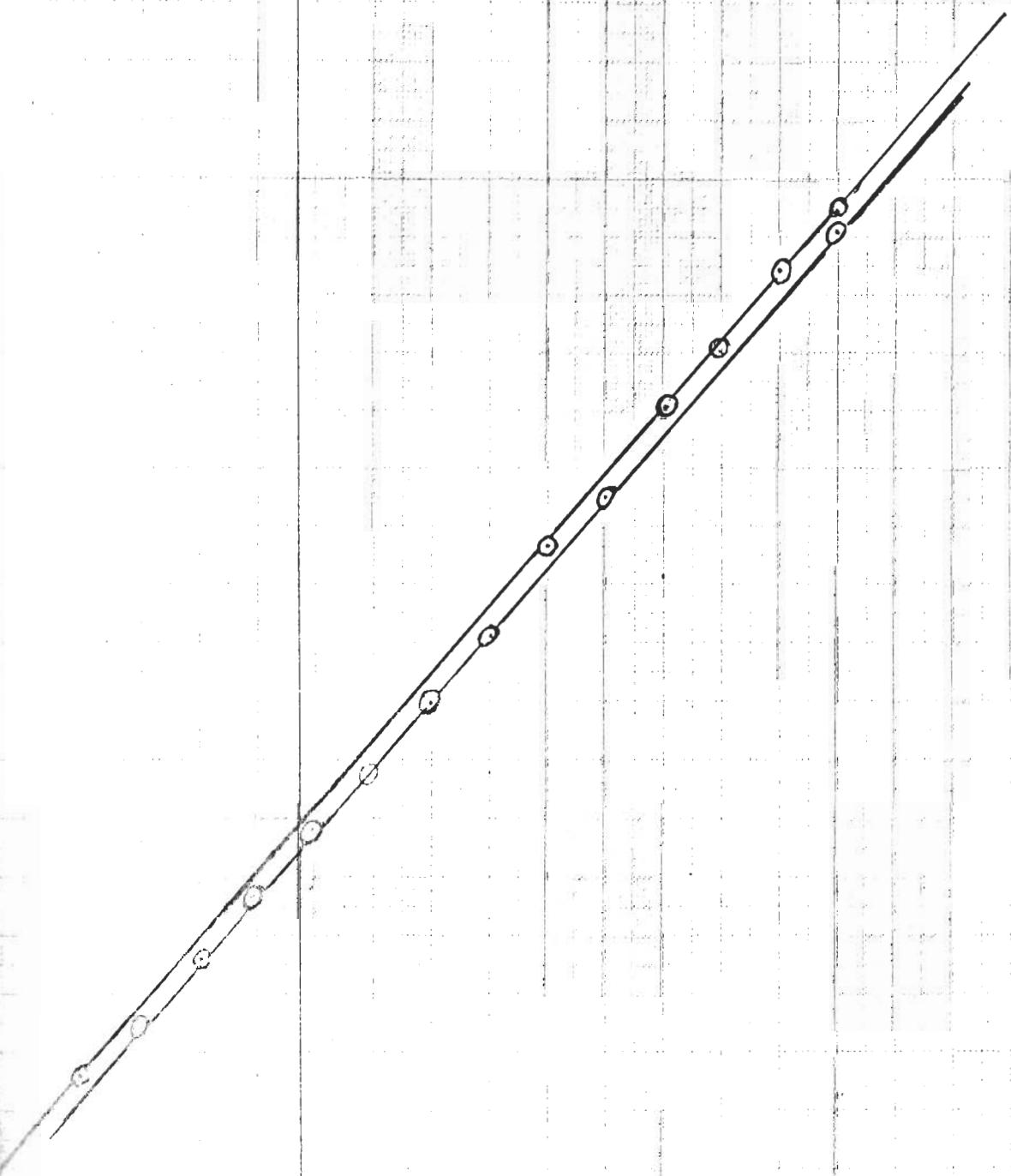
Número de átomos de Carbono.

Alcanos.- Menendezii (tipo).



Alcanos.- D. San Nicolás.

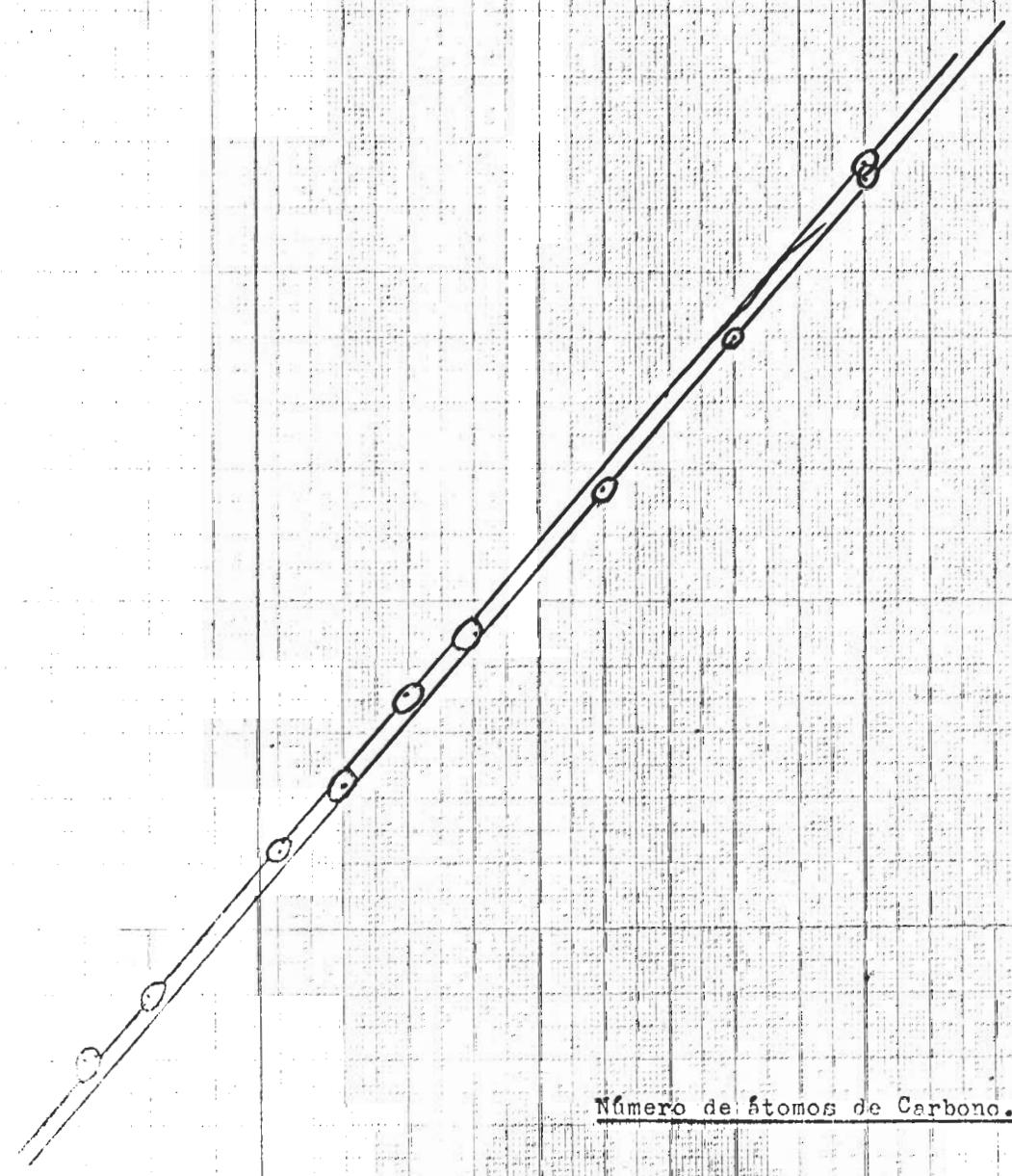
D. pulidoi Svent.



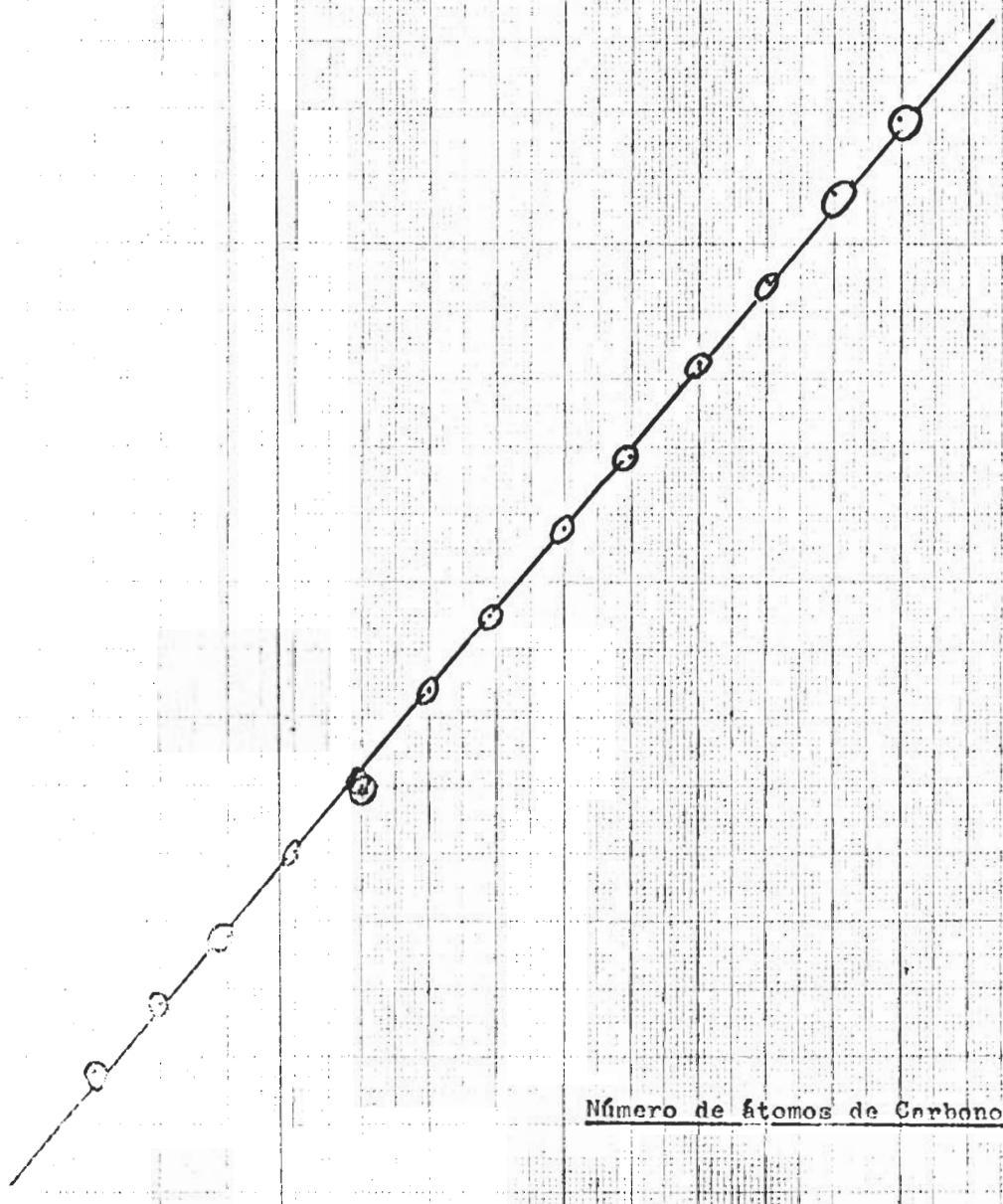
Número de Átomos de Carbono.

21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

Alcanos.- M. Moquiniana (hojas).



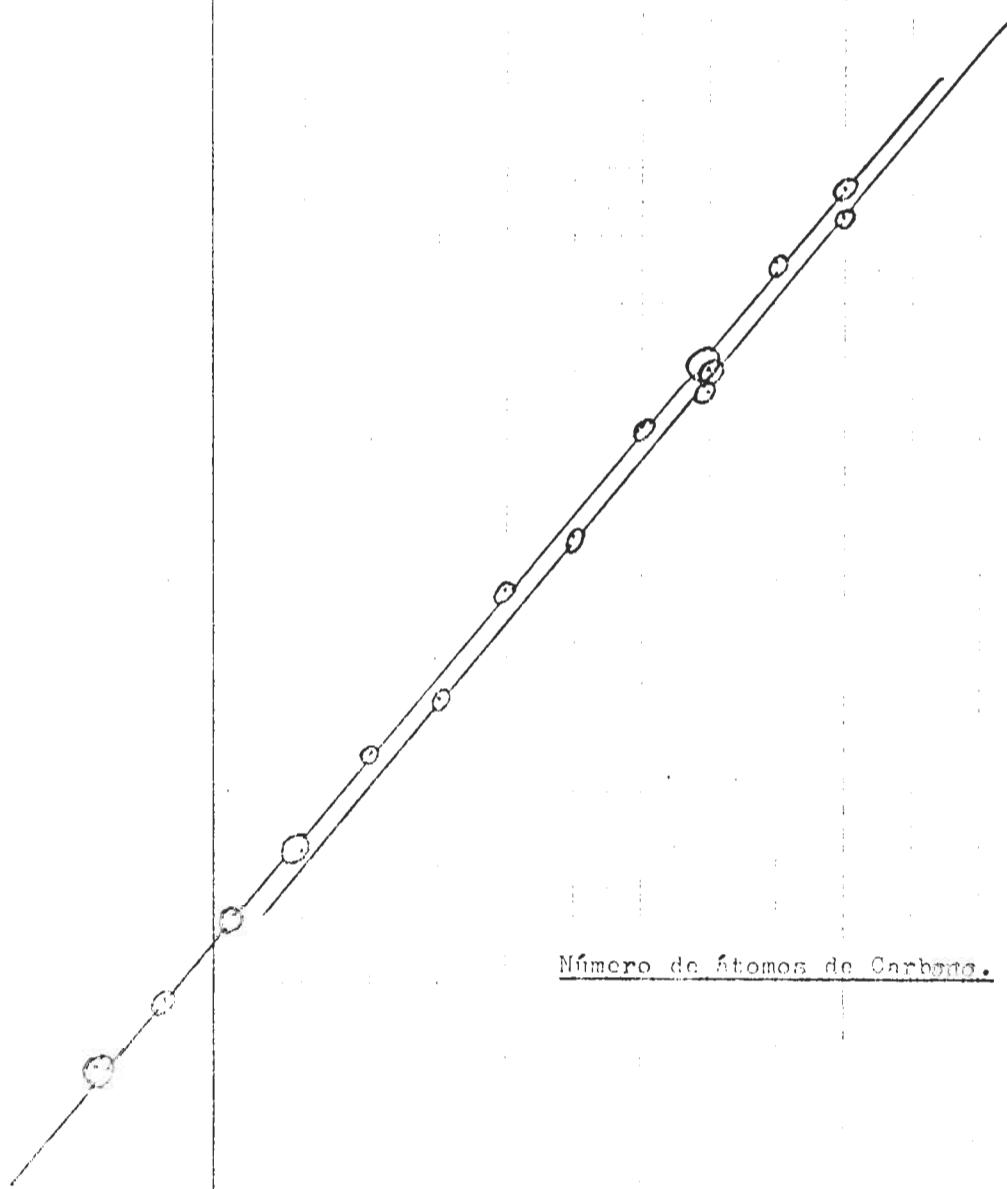
Alcanos.- Frutos Morquiniana.



Número de átomos de Carbono.

Alemano, - Guayadeque viejo.

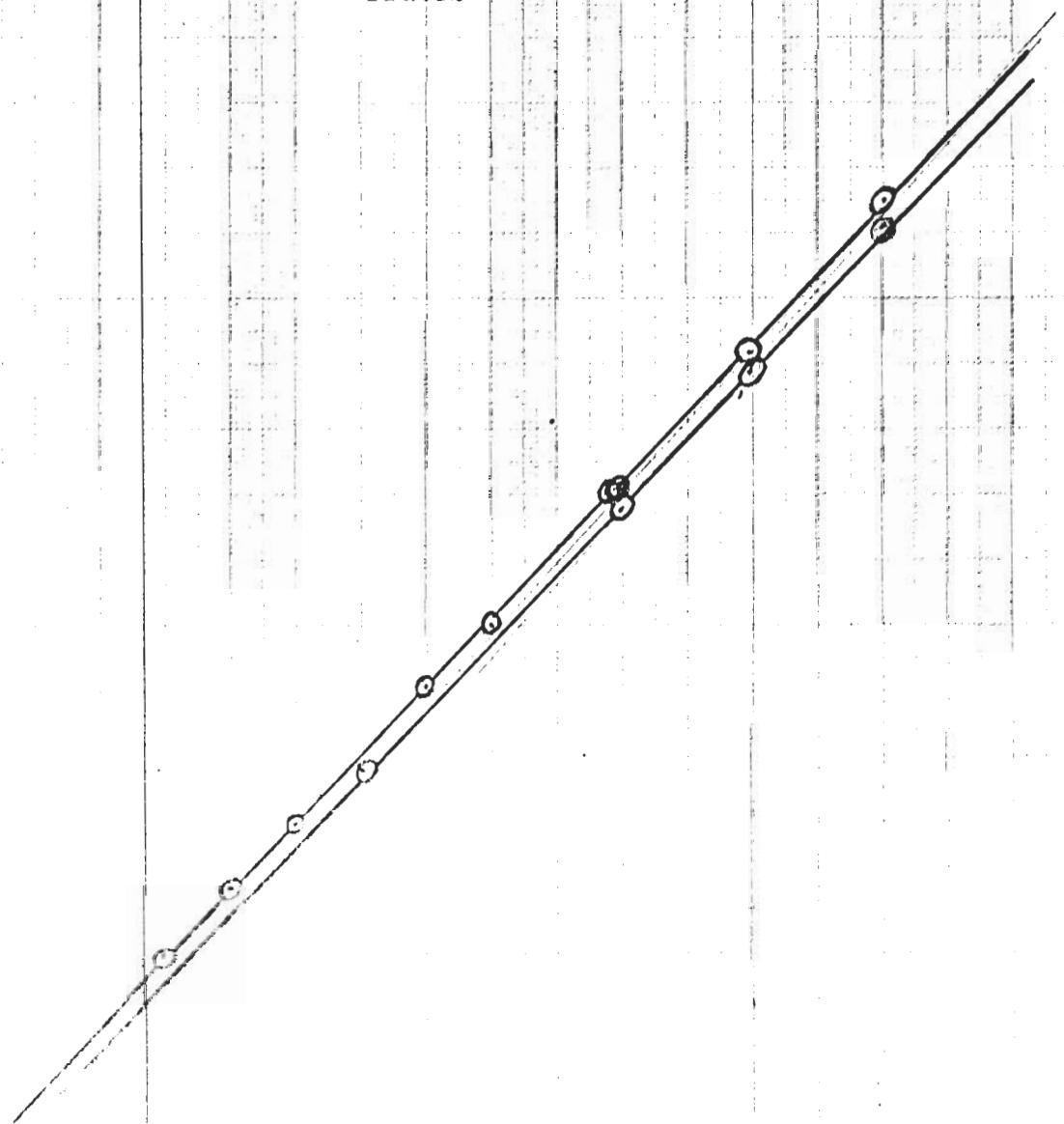
D. moquiniana Svent. (var. microcarpa)



Alcinos.- Frutos de Guayadeque.

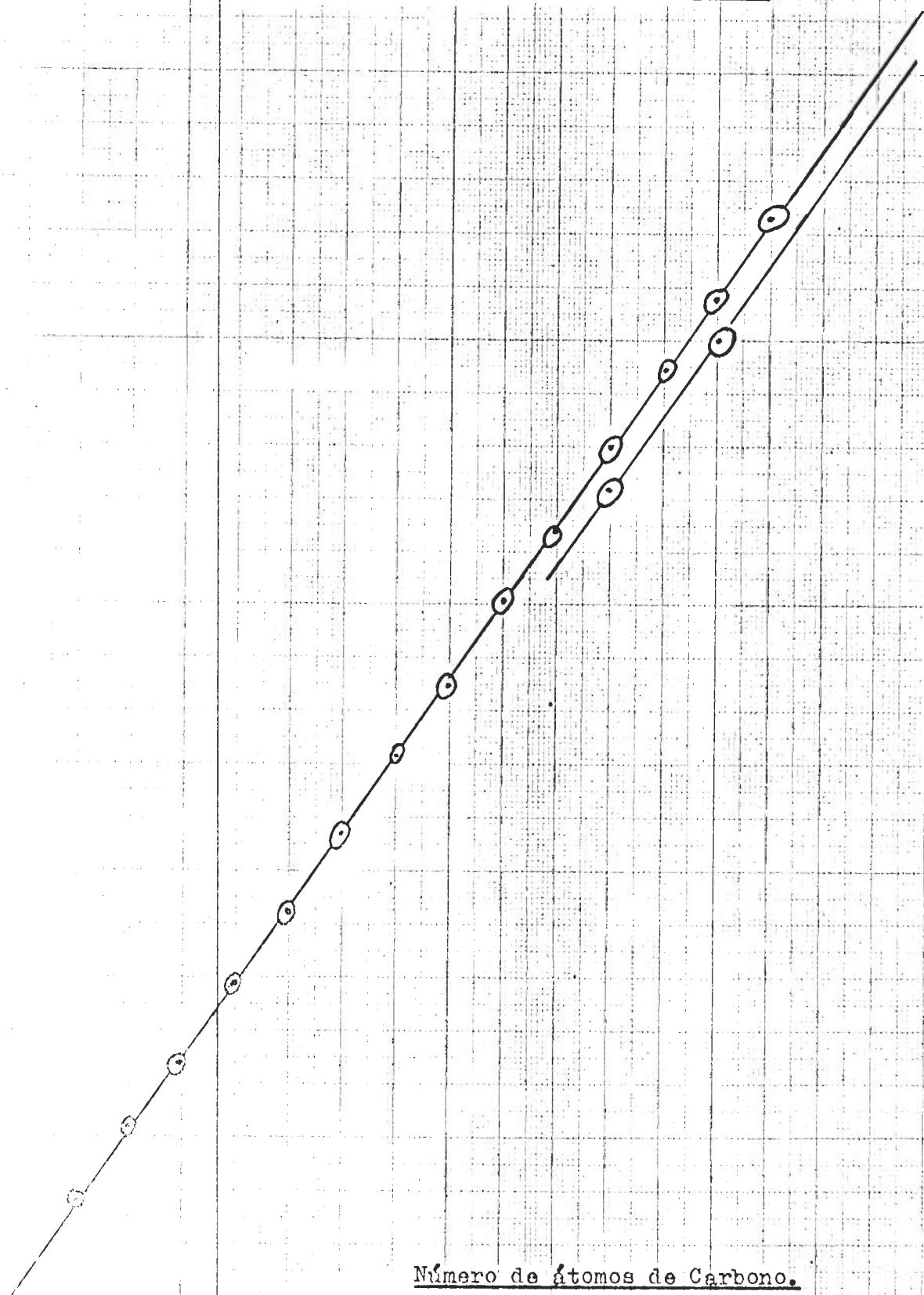
D.moquiniana Svent. (var.microcarpa)

Frutos



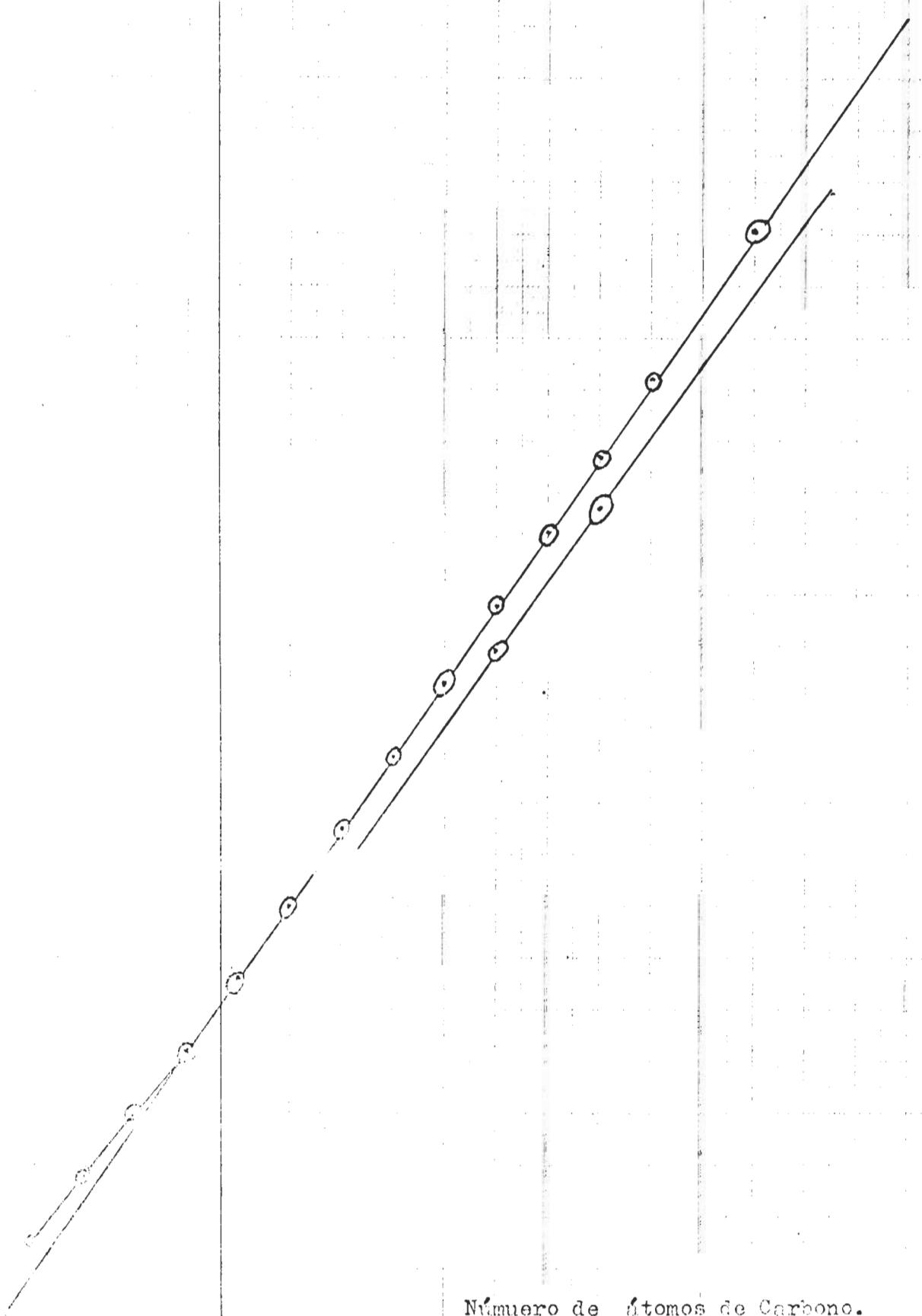
Número de Atomos de Carbono.

B. Vallesendero.- Alquenos eluidos Pe/Be al 5%.



Número de átomos de Carbono.

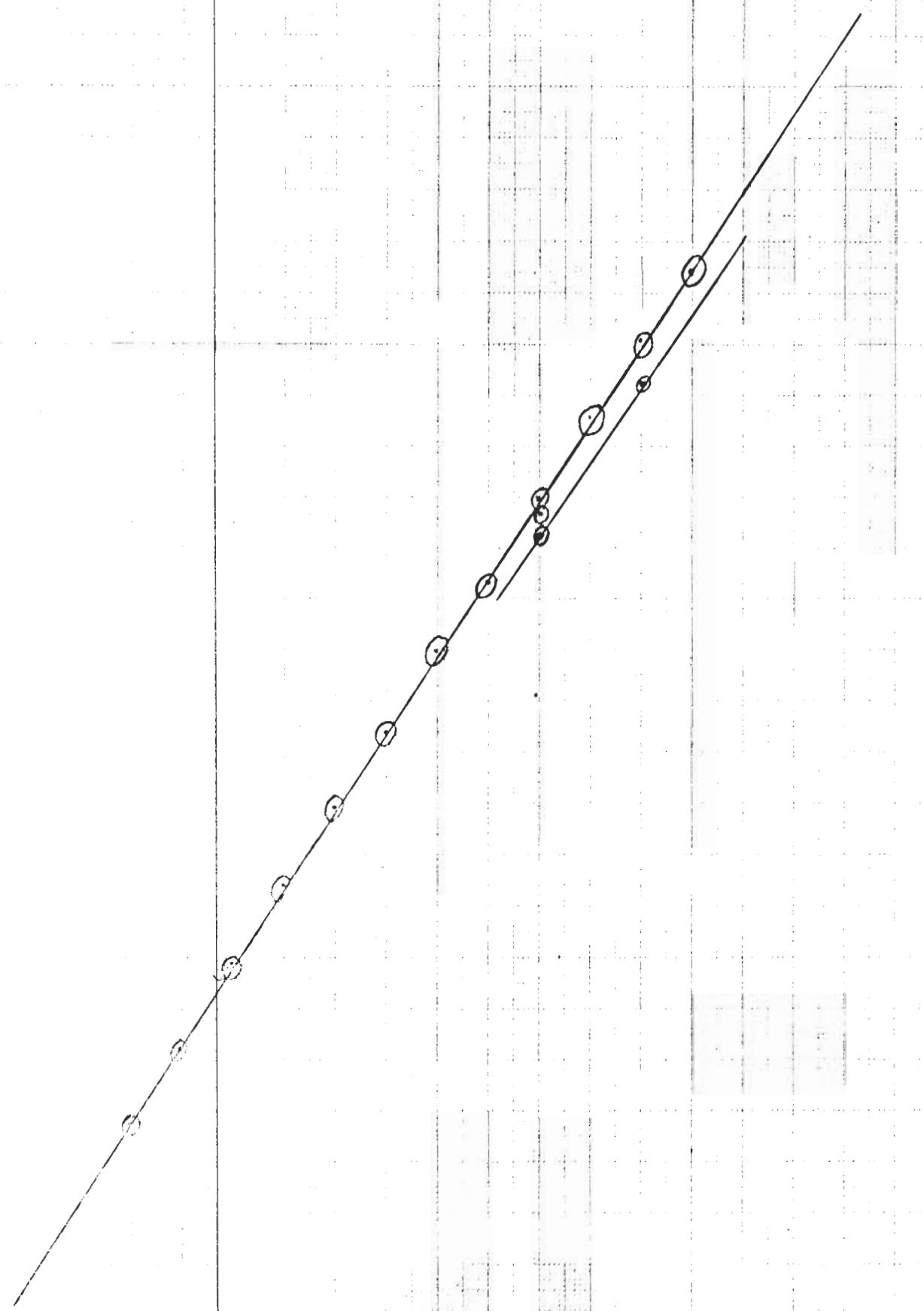
B. La Palma.- Alquenos eluidos Pe/Be al 5%.



Número de átomos de Carbono.

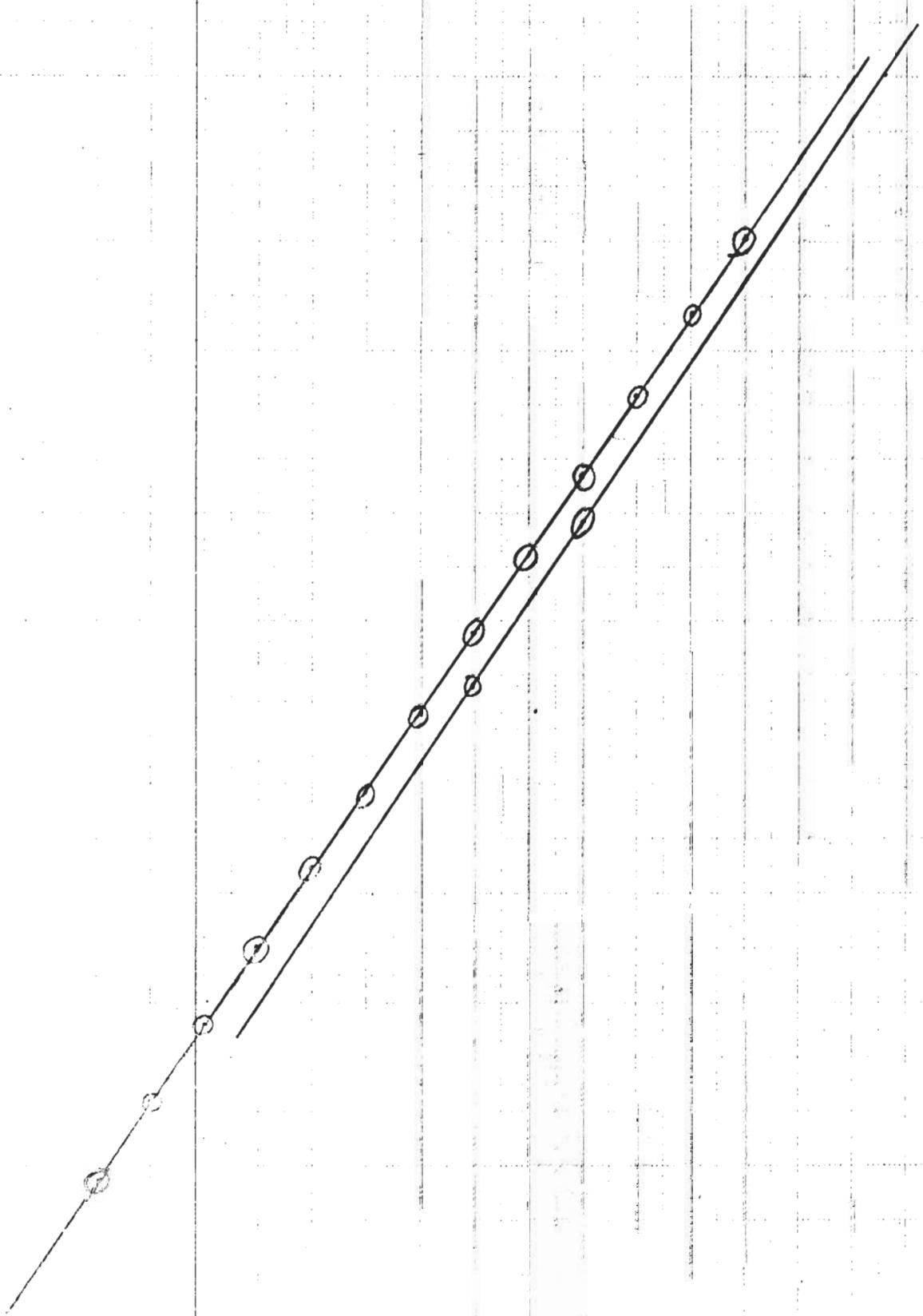
C C C C C | C C C C C C C | C C C C C |

D. Menendez (viridis). Alquenos eluidos Fe/Be al 5%.



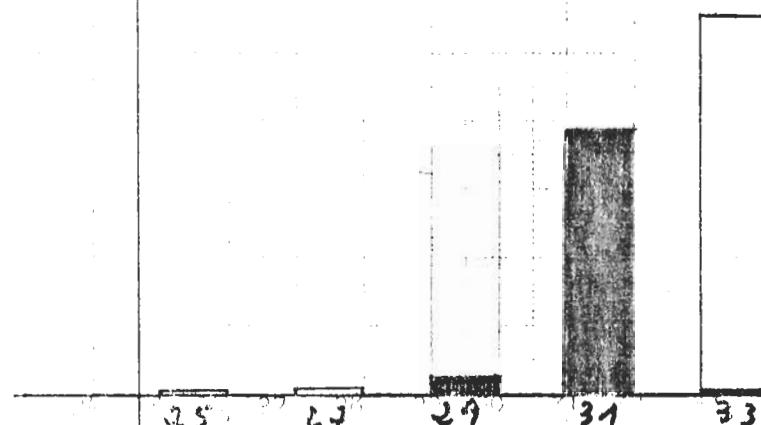
Número de átomos de Carbono.

P. San Nicolás. Alquenos eluidos Pe/Be al 5%.

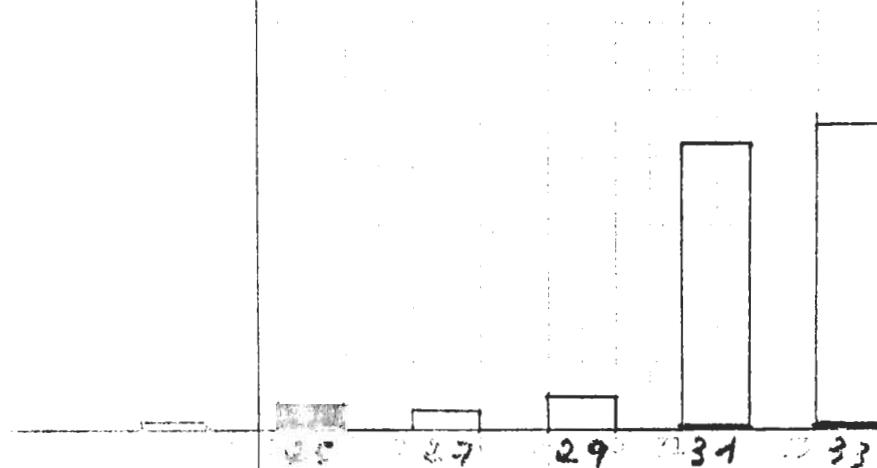


Edad en Género Demografía.

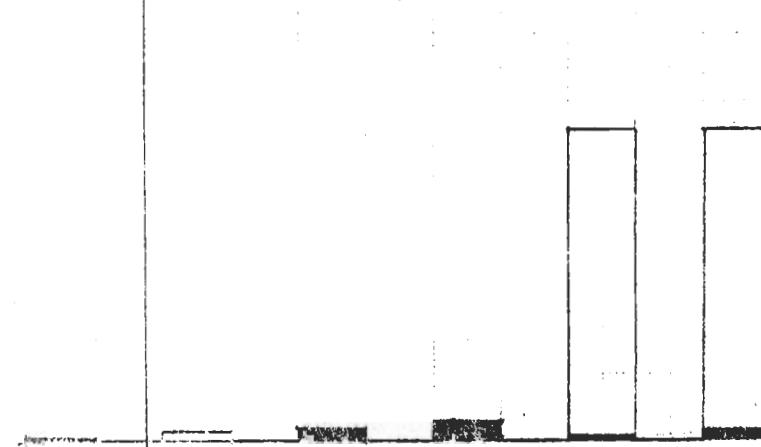
Hombres.



Mujeres.



Proporción de H.



Lobos.- Género Bencomia.

de Palma.

- 50

%

24 25 26 27 28 29 30 31 32 33

Algarrobo.

- 50

%

24 25 26 27 28 29 30 31 32 33

Melocotonero.

- 60

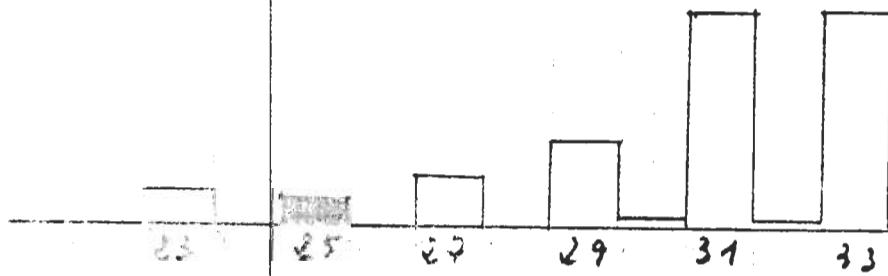
%

24 25 26 27 28 29 30 31 32 33

- 60

Alcones.- Género Marcetella.

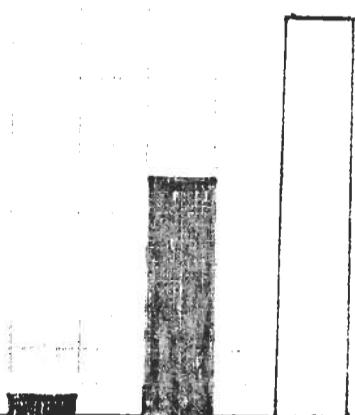
Lorquiniana (frutos).



-670

22

Lorquiniana (hojas).



-670

22

10

A. plantea S. G. M. Martell.

M. moquiniana Svent. (var. microcarpa)

Guyadecue (frutos)

Frutos

62 29 31 33 35

-50

%

-0

Guyadecue (planta vieja)

Planta vieja

65 27 29 31 33

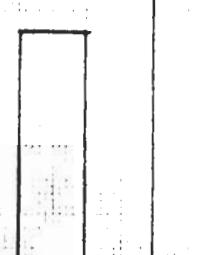
-50

%

-0

Guyadecue (planta joven)

Planta joven



-50

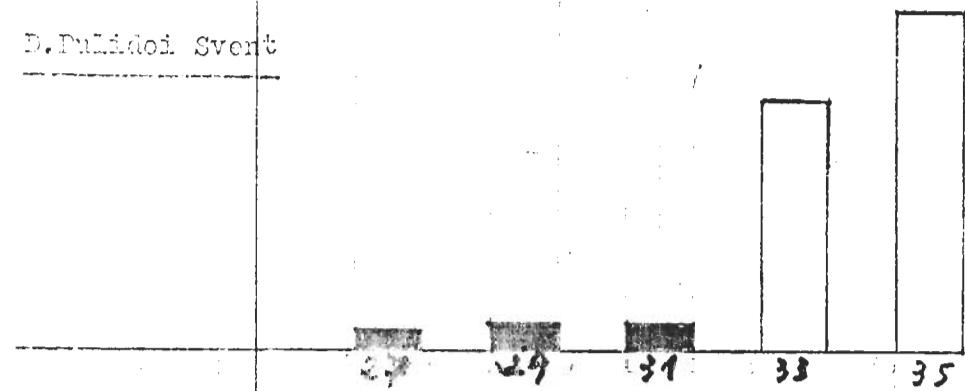
%

-0

Aleurodo. - Cocco. Endriopoterium.

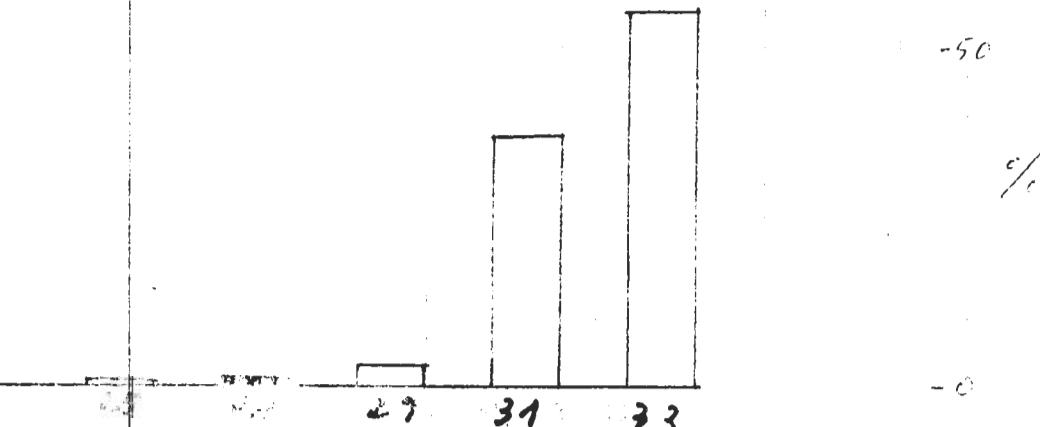
Sac Nicolás.

D. Pulidoi Svert

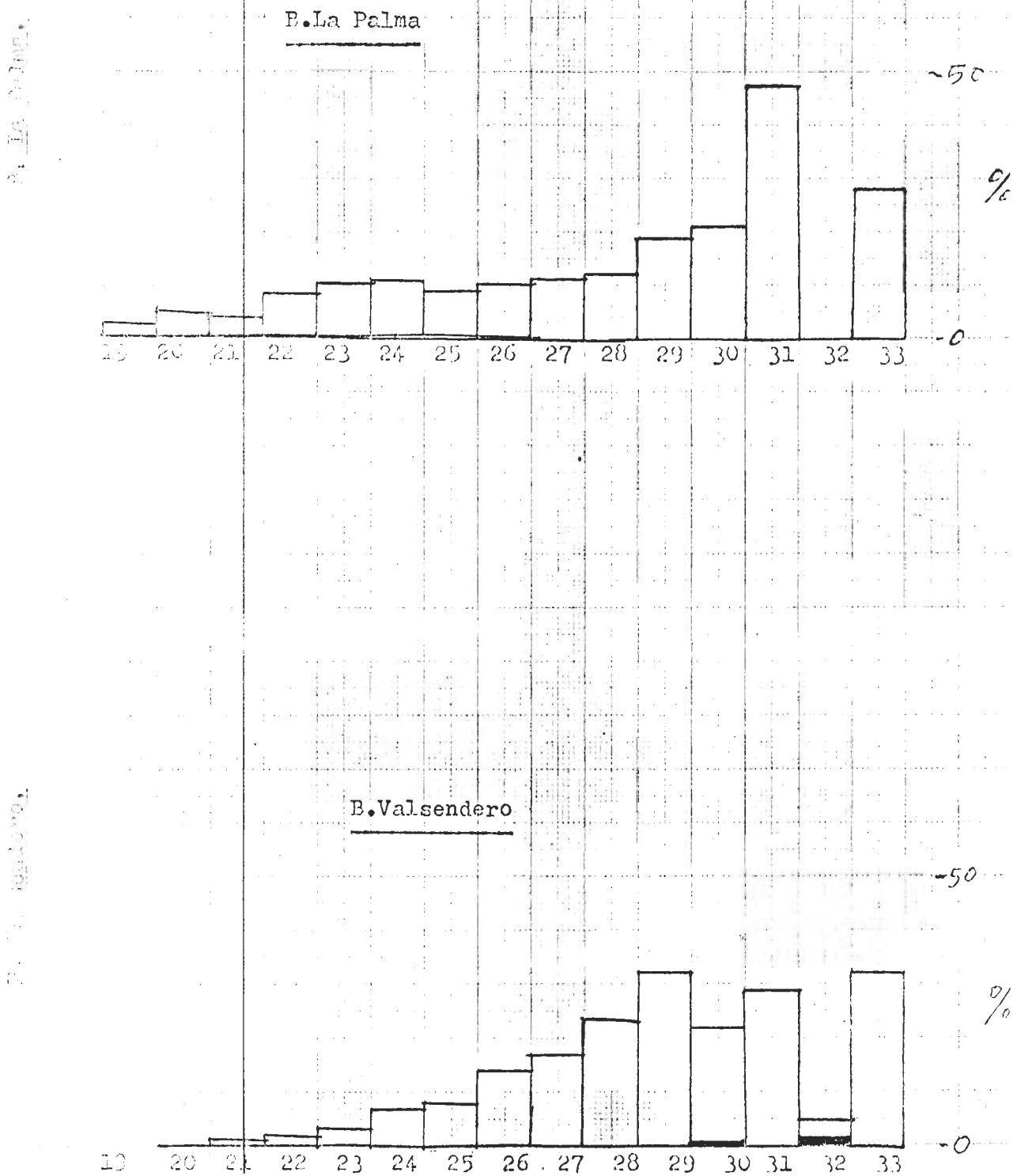


Banánizca (tipo).

Körösogelli (viridis).



GENERO BENCOMIA. ALQUENOS ELUIDOS RE/Be AL 5%.

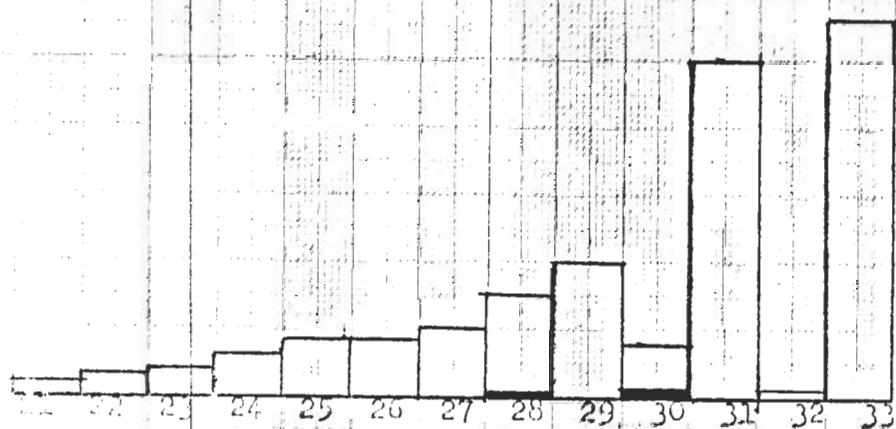


GENERO

DENDROPOTERIUM.- ALQUENOS ELUIDOS Pe/Be AL 5%.

S. S. Nicolai

D. Fulidoi Svent

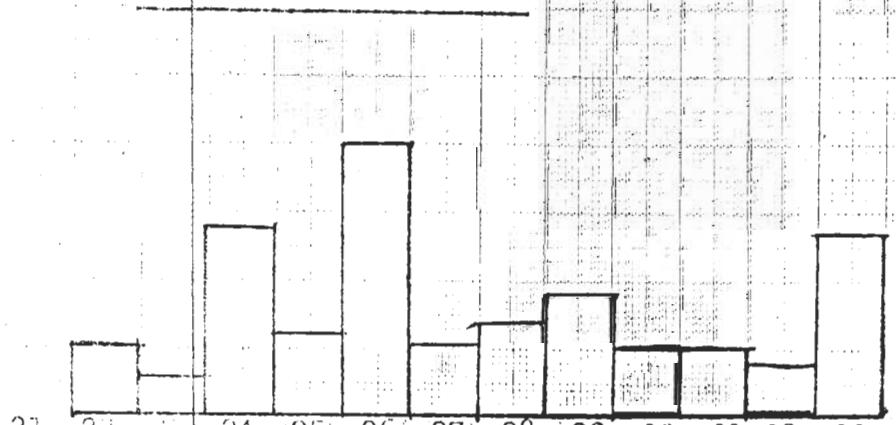


-50

%

-0

D. menendezei (viridis)



-50

%

-0

CROMATOGRAMAS

Temperatura 25 °C ()
Flujo de gas 2 ml/min
Presión columna 200 psi

Tiempo de carta 2 min
Sensibilidad media

Voltaje 2.6 V
Medio

Comentario:

Fecha: 23-5-79

C3

Amarillo para campo

C3

iso C3

0

20

30

40

50

60

70

80

iso C3

0

20

30

40

50

60

70

80

iso C3

0

20

30

40

50

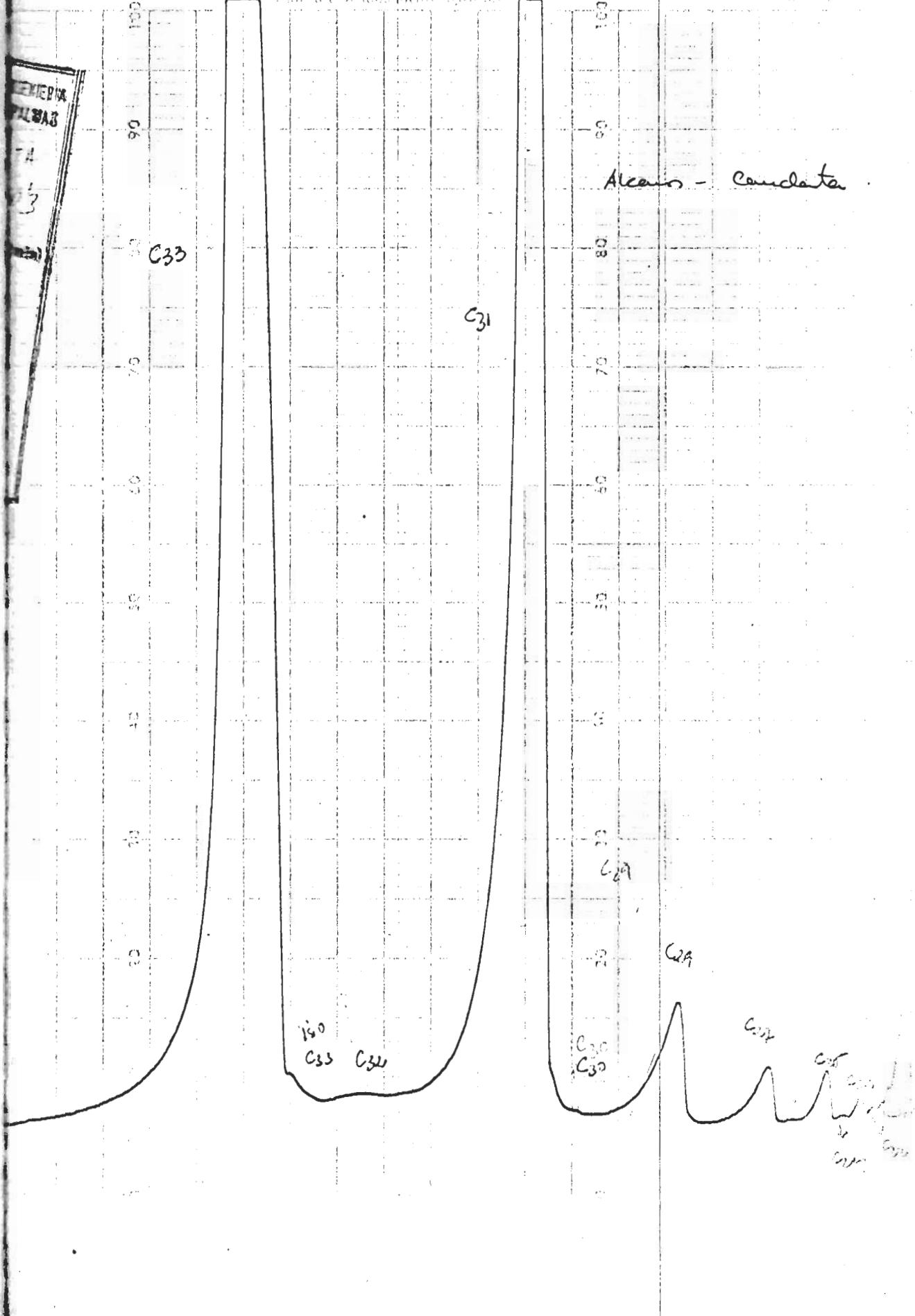
60

70

80

ESPECIALES GRAFICOS IBERICOS S.A. MAD

Figure 10.10(b) (continued)

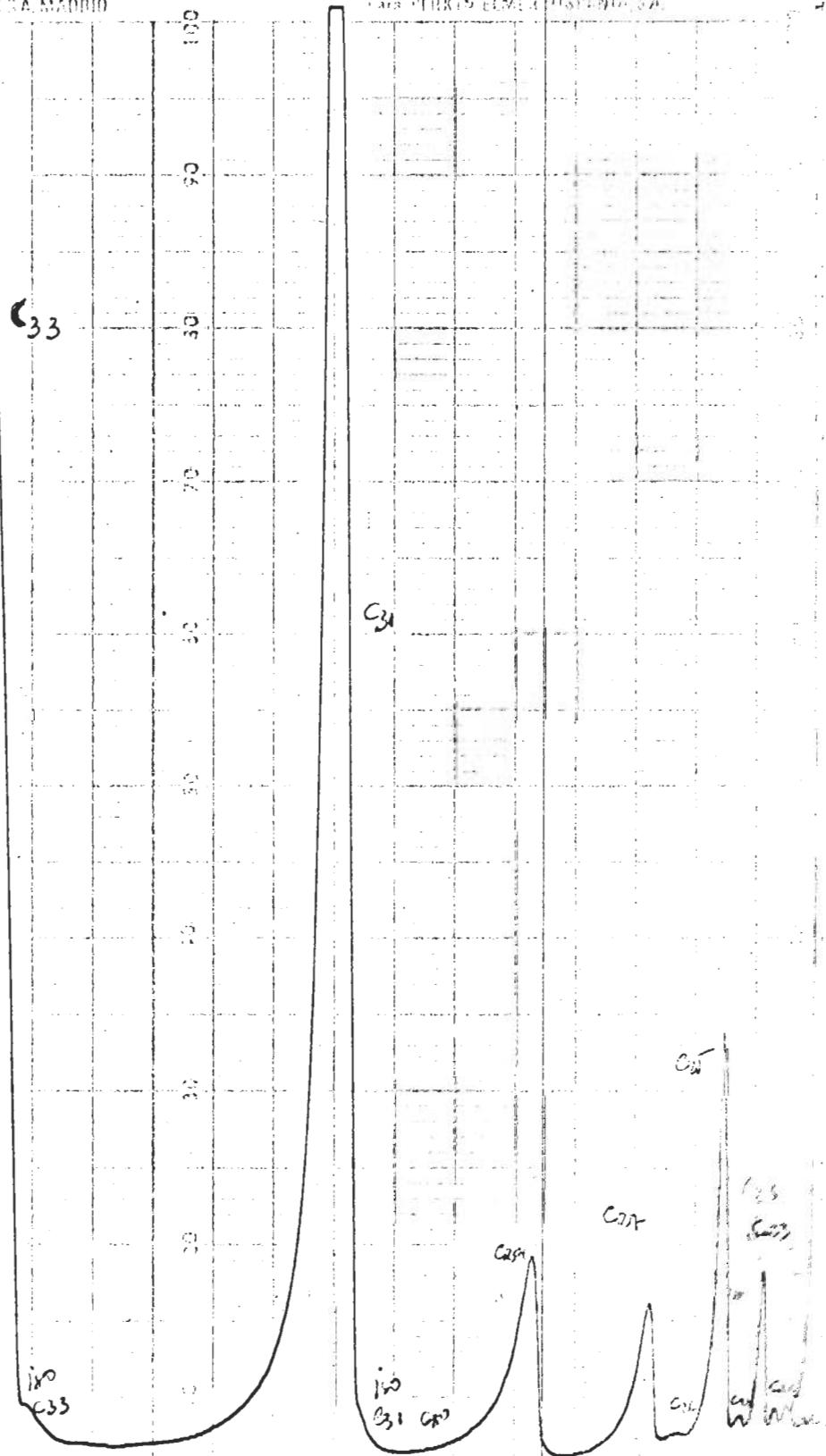


EQUIPOS GRAFICOS IBEROCESA, MADRID

Foto PERKIN ELMER HISPANIA, S.A.

ALTA PRESION
CILINDROS
Balanómetro
663677
mililitres 0'3
94+11
DE (gC/min)
ml/min
5 mm/min
14.2.16.2
Mev

33-5-79



Columna 35°C D₄

Temperatura

Flujo de gas 10 ml/min

Presión columna

Tiempo de cinta

Sensibilidad

Voltaje

Corriente

Punto de

Periodo:

32 - 5.79

0.07 min

70

60

50

40

30

20

10

0

C33

0.07

2.0

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

C32

C31

C30

C29

C28

C29

C27

C25

0.07 min
Caudal de flujo = 10 ml/min
Volumen de 0.5 ml

NO 150-1003

LOS GRÁFICOS IBERICOS SA MADRID

ESTACION DE INGENIERIA
MATERIAL DE LAS PALMAS

CAÑOS
VALVULAS Y VILLO
C3 C4

microlitros Ø 3

OV-11

20°C (°C/min)
0 ml/min

5 mm/min

2,10 2

Nev

2-3-5-77

C33

C31

C29

C27

C41

C40

iP
C33

C45

C43

C41

C40

C42

C41

C42

C41

Alcañar - Valcepullo

gas 5 ml/min

columna de cartita

temperatura

humedad

met

fecha: 22-5-29

artido:

fecha: 22-5-29

artido:

c33

50

60

70

Alcance: 10 puls.

c31

80

90

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

c32

c30

c29

c28

c27

c26

c25

c24

Columna
Temperatura 40 °C (°C/min)
Flujo degas 5 ml/min

Presión columna
Tiempo de carta 5 mm/si

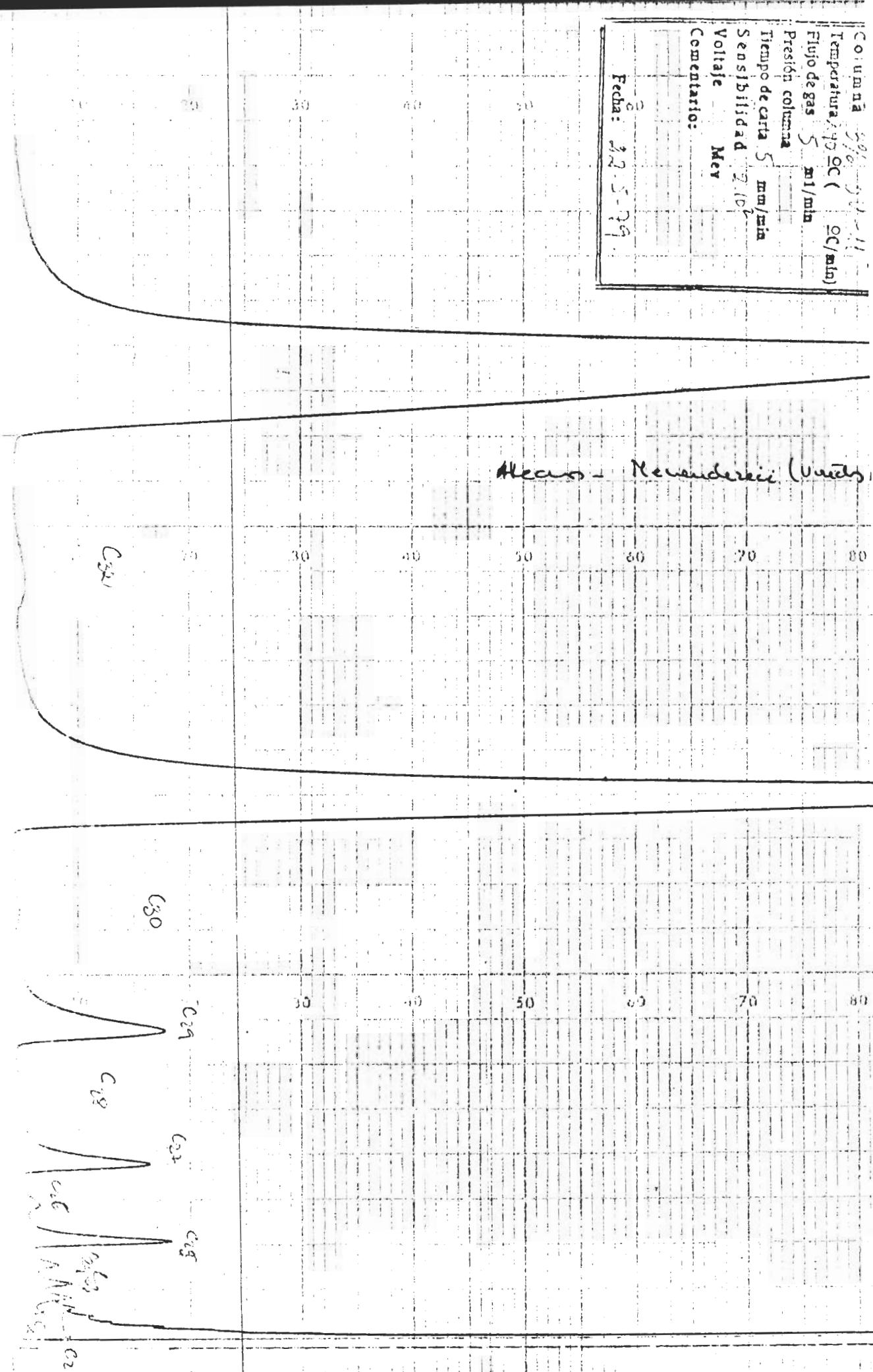
Sensibilidad 2.0

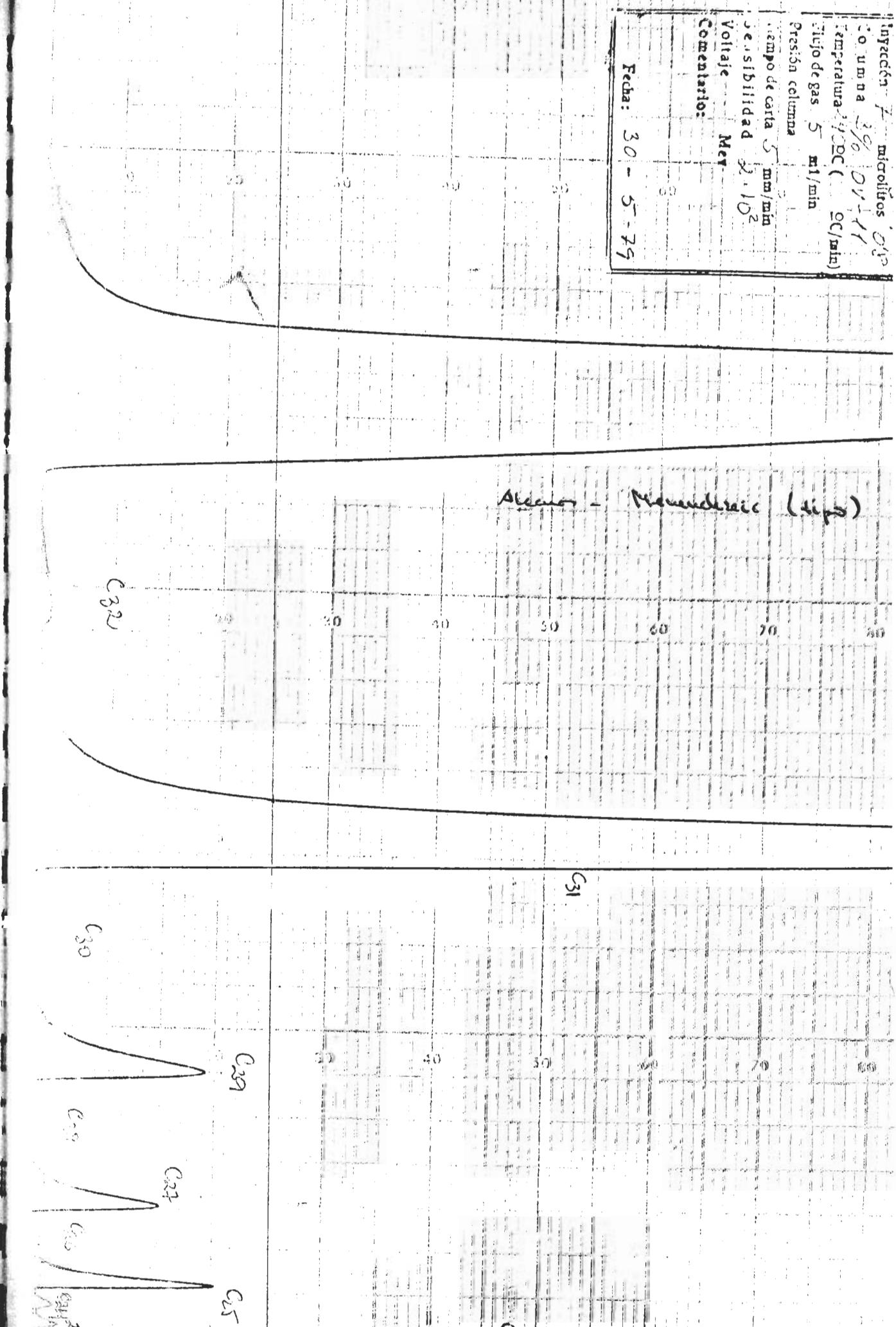
Voltage - Mv

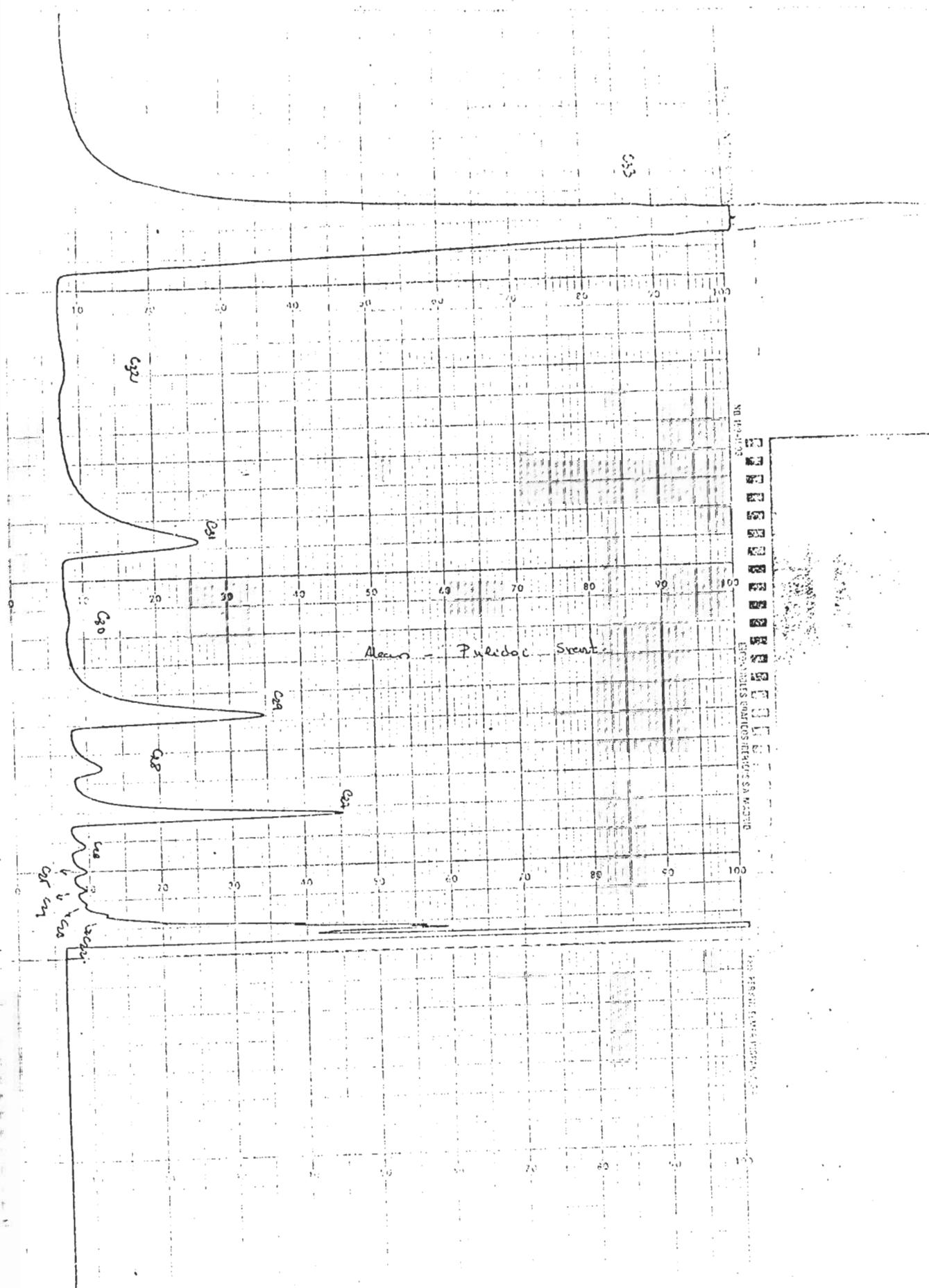
Commentario

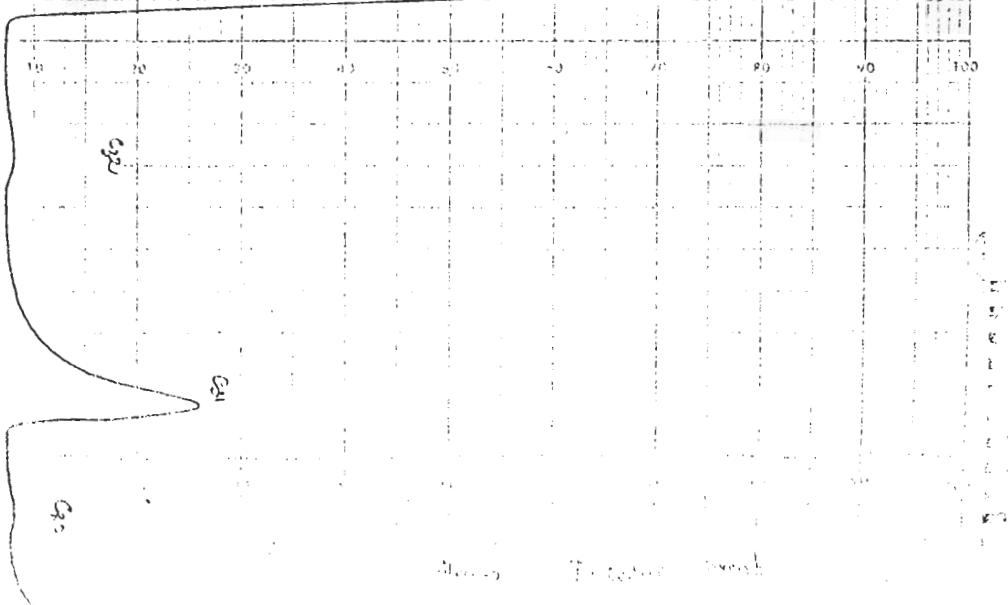
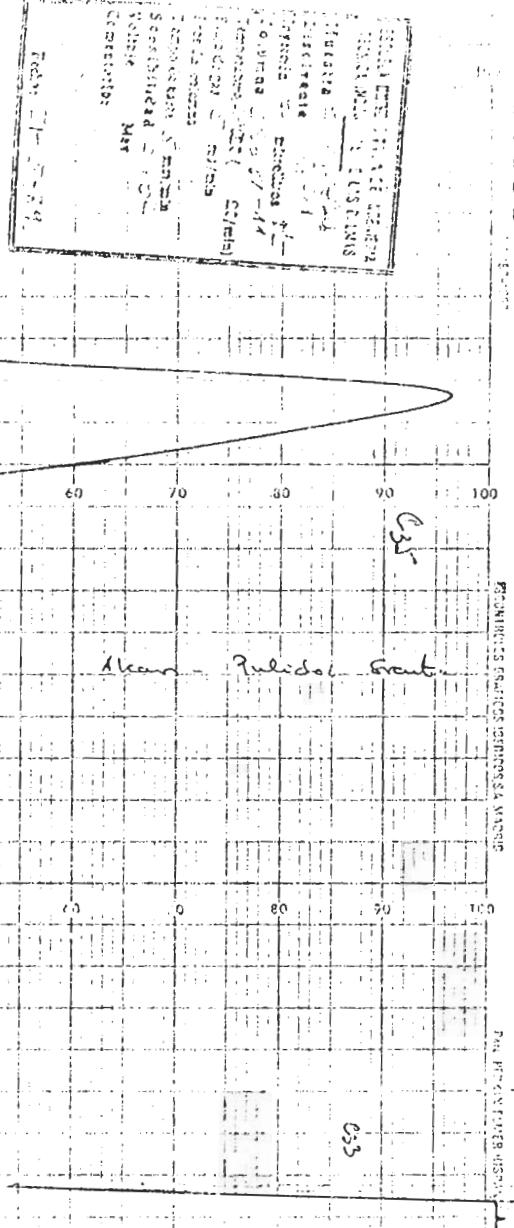
Fecha: 22-5-2019

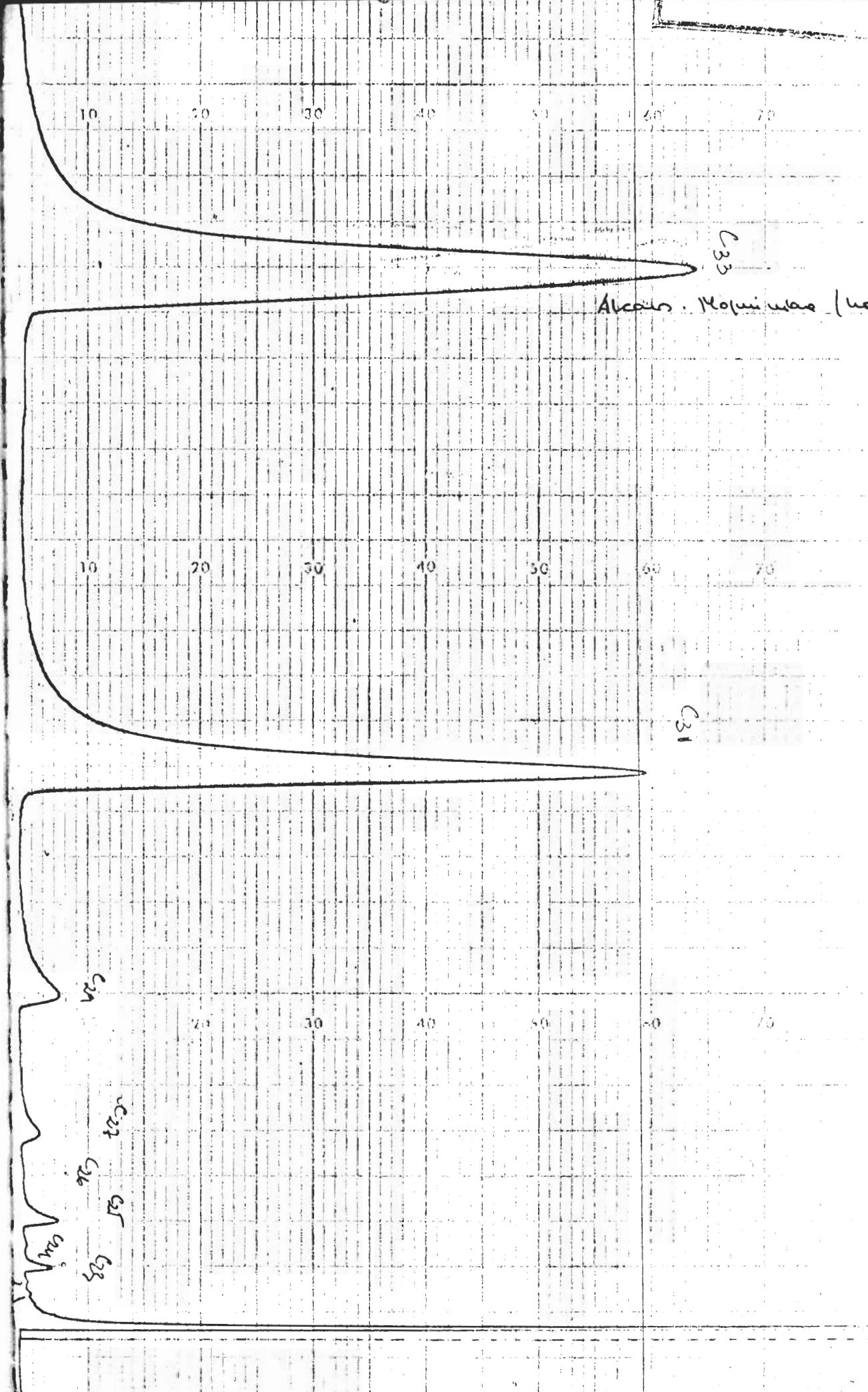
Hecas - Meanderesii (Wright)





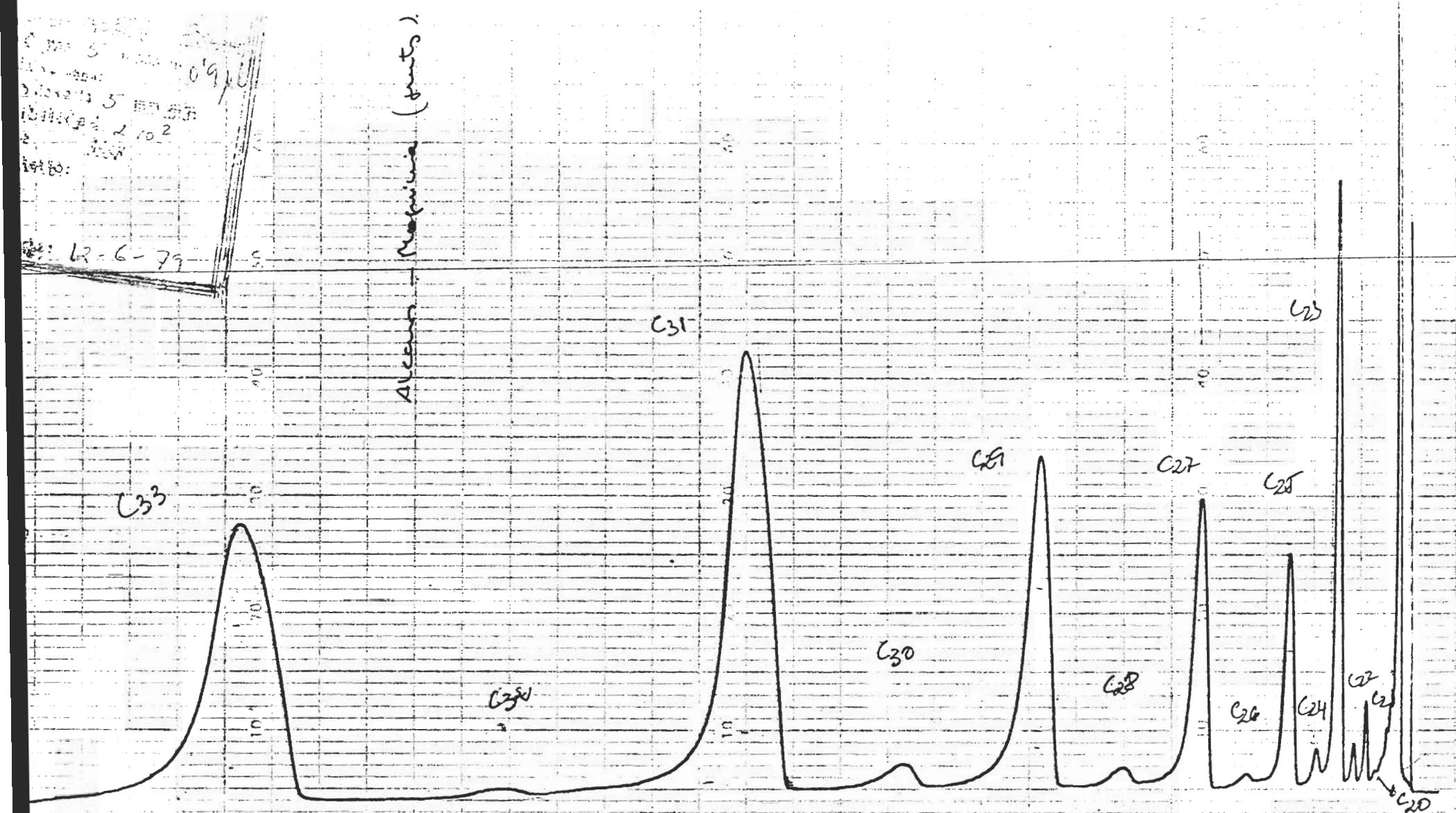


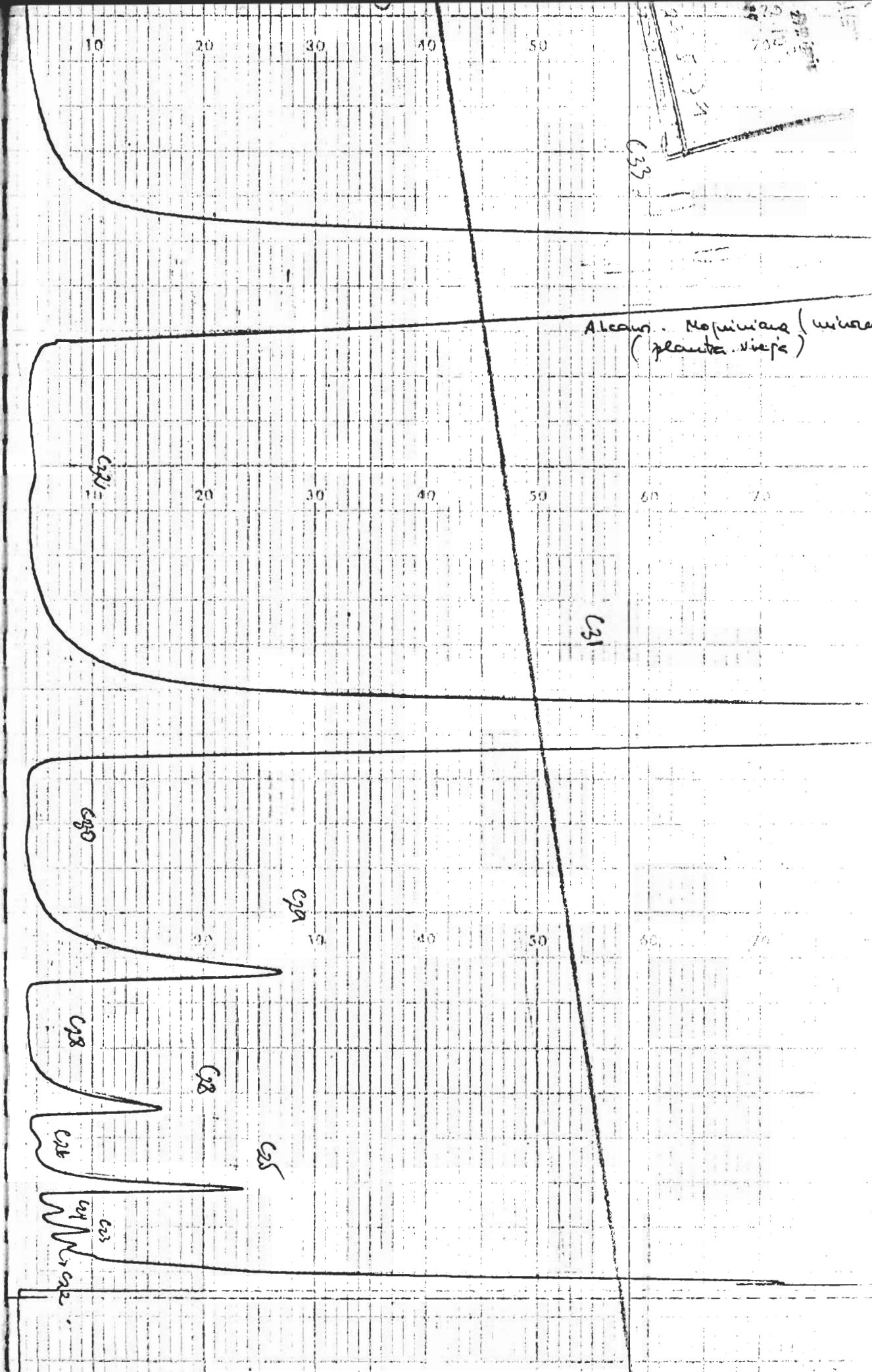


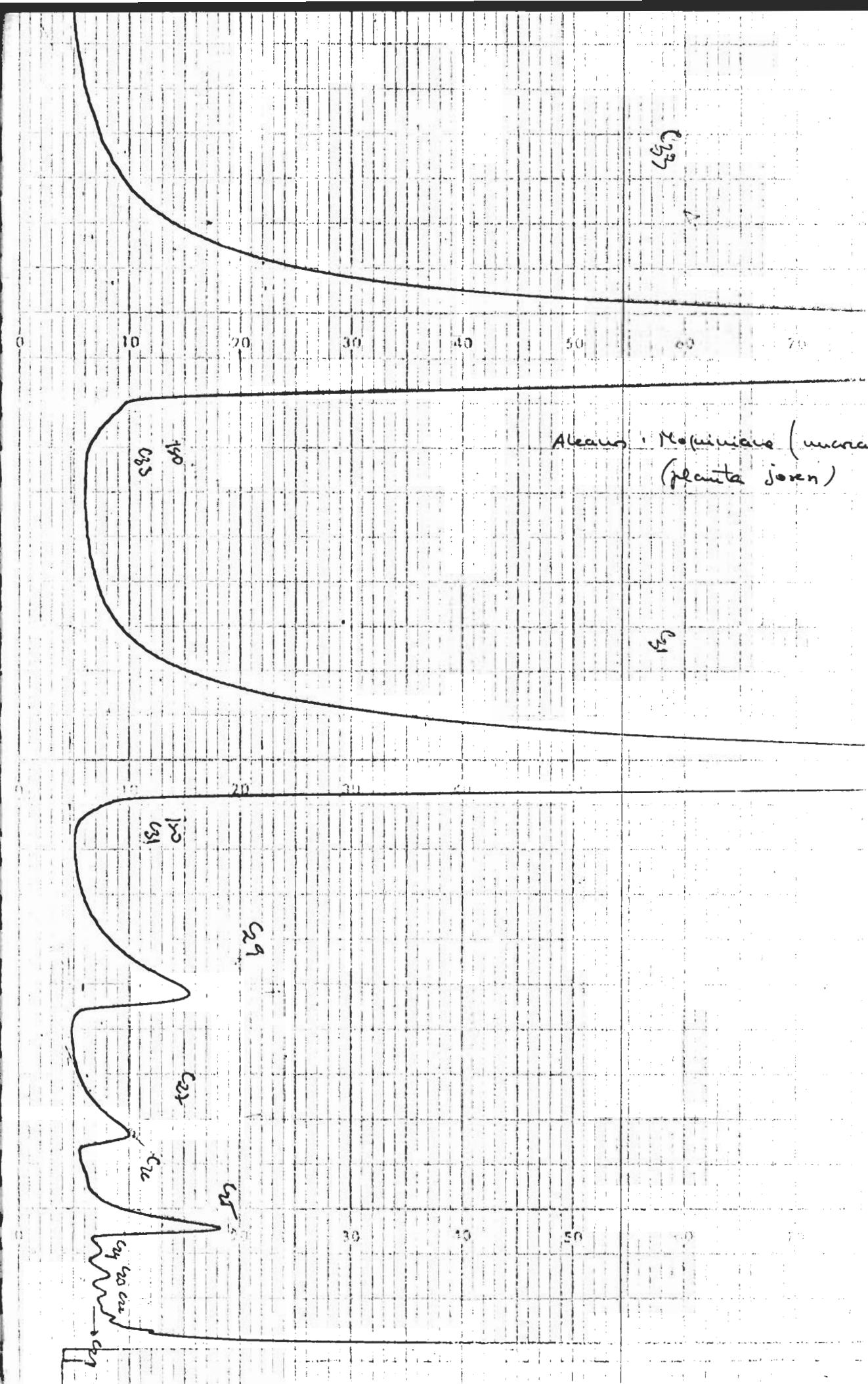


ج

Allegan







Línea 2 340 - 341 - 342
Temperatura 90°C (200°F)
Flujo de gas 1/2 pulgada
Presión columna 20 mm
Tiempo de carta 1 minuto

Sensibilidad 2 x 10^-2
Voltaje 220 V
Comentario: Muy

Fecha: 22-3-1949

Aleman - Melocotón (verde) (fruta)

C33

50

60

70

80

C35

isoC35

C31

C33

C35

C37

C39

C41

C43

C45

C47

C49

C51

C53

C55

30

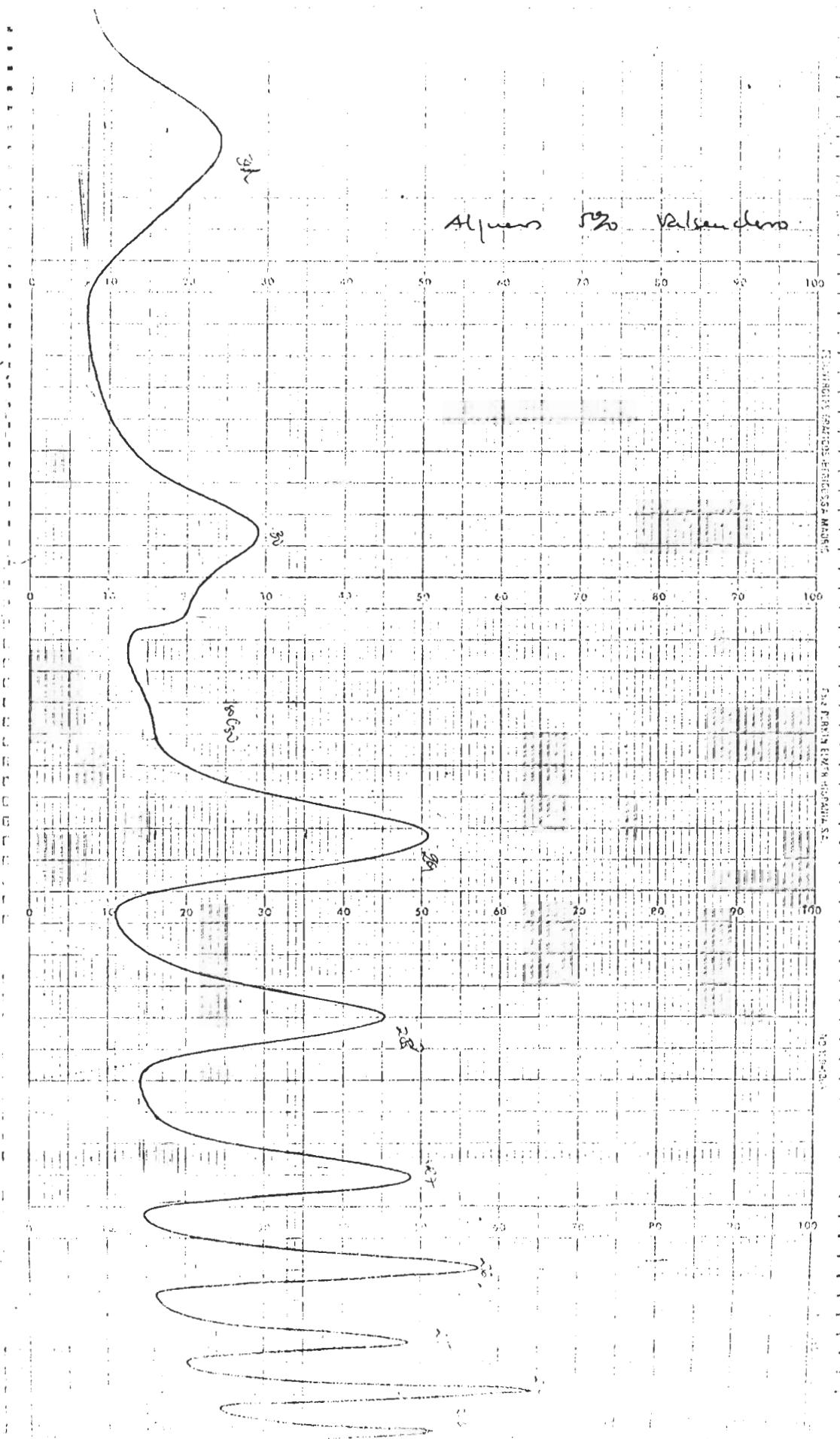
40

50

60

70

80



ESTACIONES DE GASOLINA
TASA DE RETENCIÓN
MÁXIMA 100%
Discrecional 5%
Imposta fija 5%
Cobrança de imposto 20%
Temperatura 20°C
Preço do gás 9 reais
Preço da gasolina 10 reais
Preço de cada 5 litros
Desconto 10%
Venda 8 reais
Cobrança de imposto 20%

Foto 6-29

ESTACIONES DE GASOLINA

No. 55-502

ESTACIONES DE GASOLINA

100

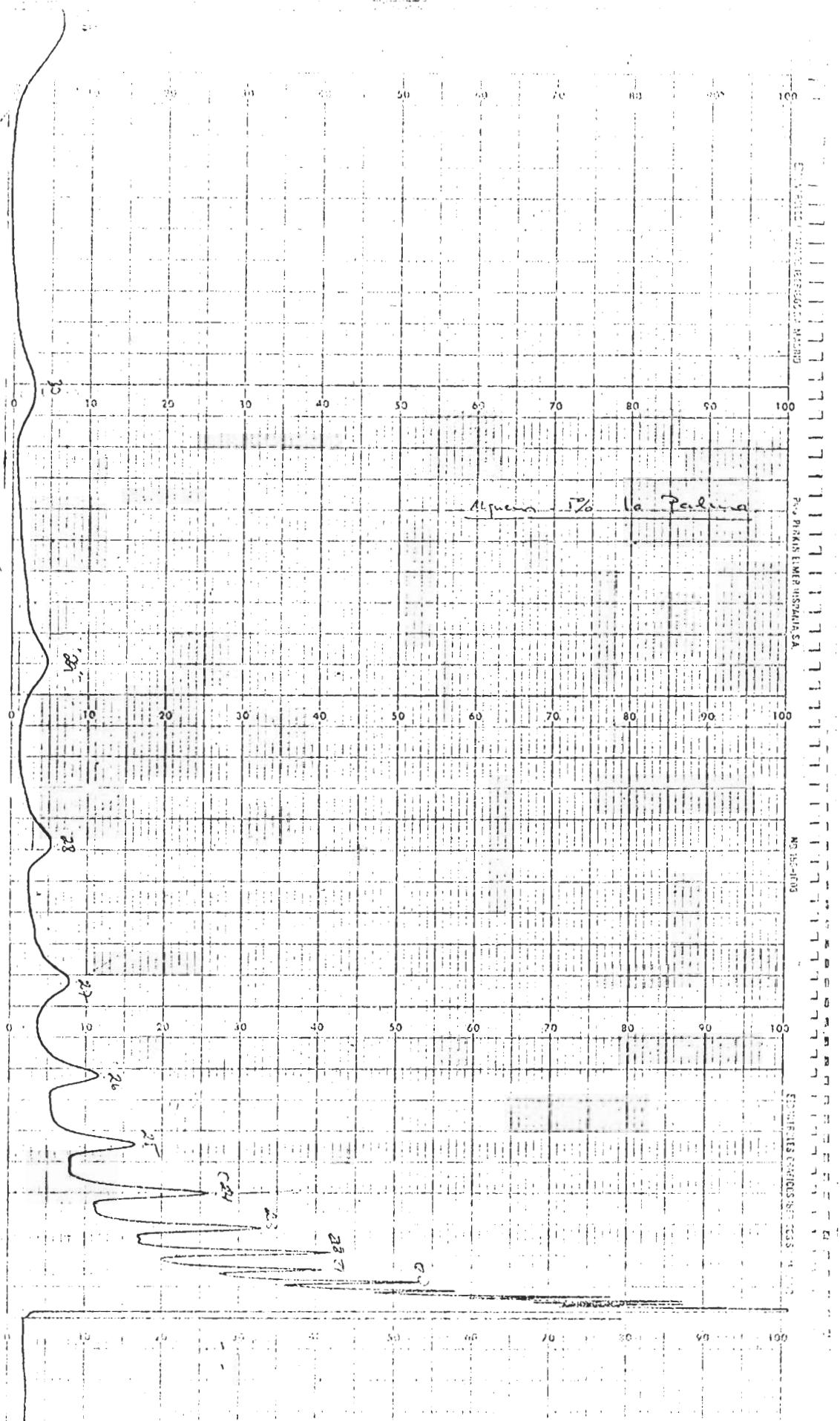
100

100

100

100





100
100
100
100
100
100
100
100
100
100

ASIGNACIONES GRANDES (SE MUEVEN)

PAGE PIRATE LINEA DE REFERENCIA

100

ESCUELA UNIVERSITARIA DE MONTAÑA

TECNICO INDUSTRIAL LAS PALMAS

MATERIALES 5% CA
Discreto

Impresión /
Bogotita /
Cobalto DESI 400

Tecnología 20% 20(m²)

Papel 10% 10(m²)

Plástico 10% 10(m²)

Resina 5% 5(m²)

Stamping 10% 10(m²)

Felipe 5% 5(m²)

Cesantina 5% 5(m²)

Alquiler 5% - La Palma

Frete 5% - La Palma

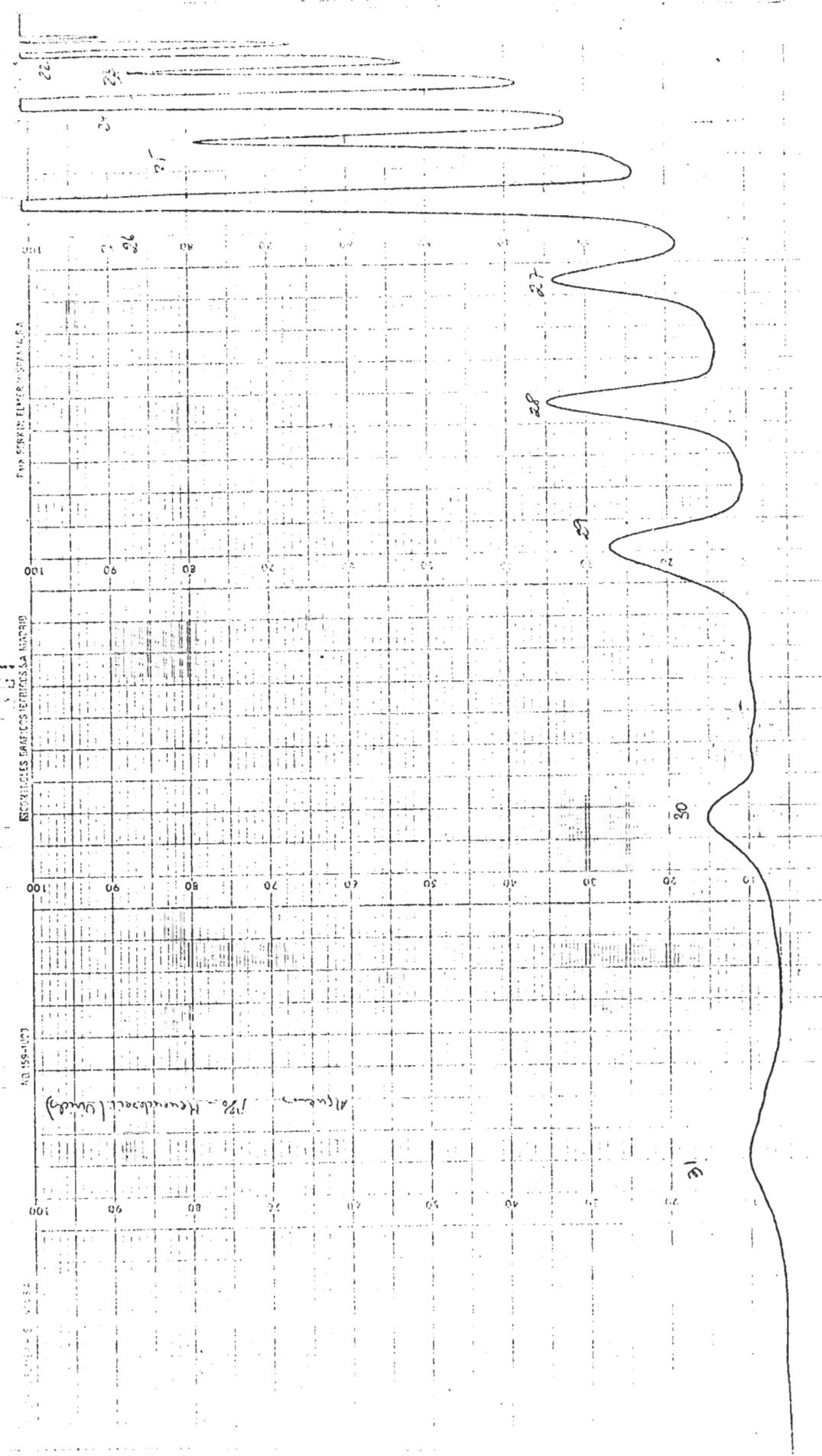
100
100
100
100
100
100
100
100
100
100

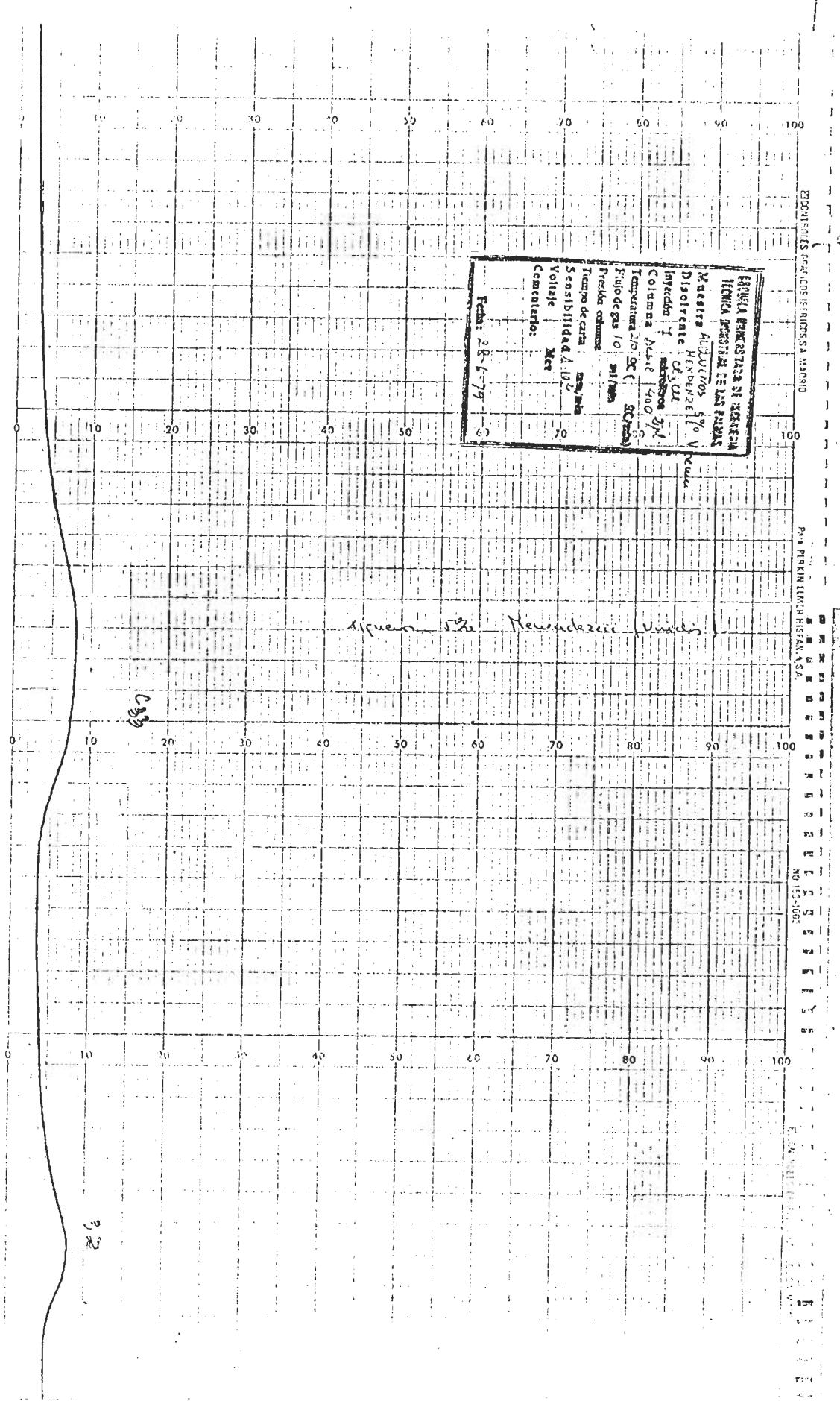
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

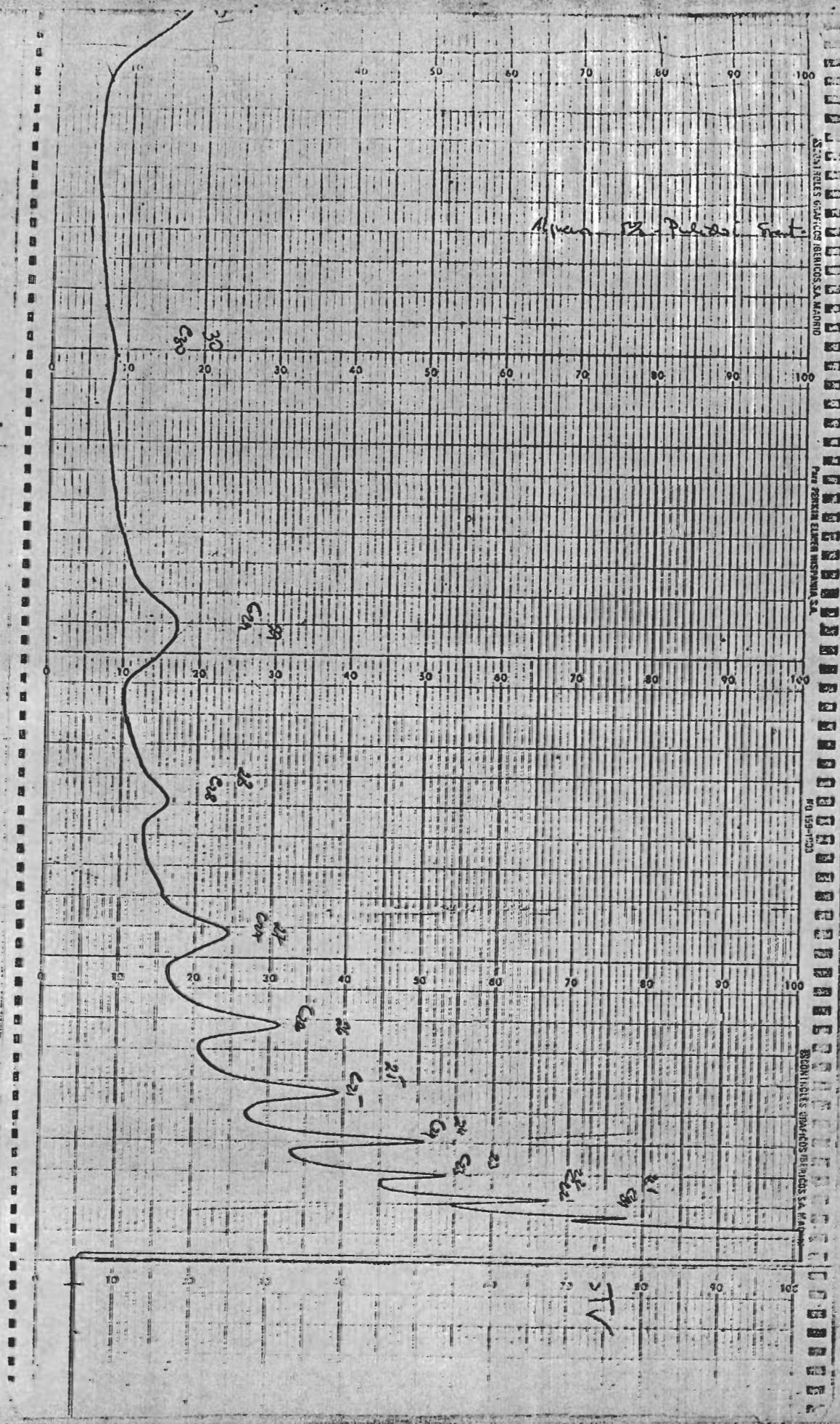
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

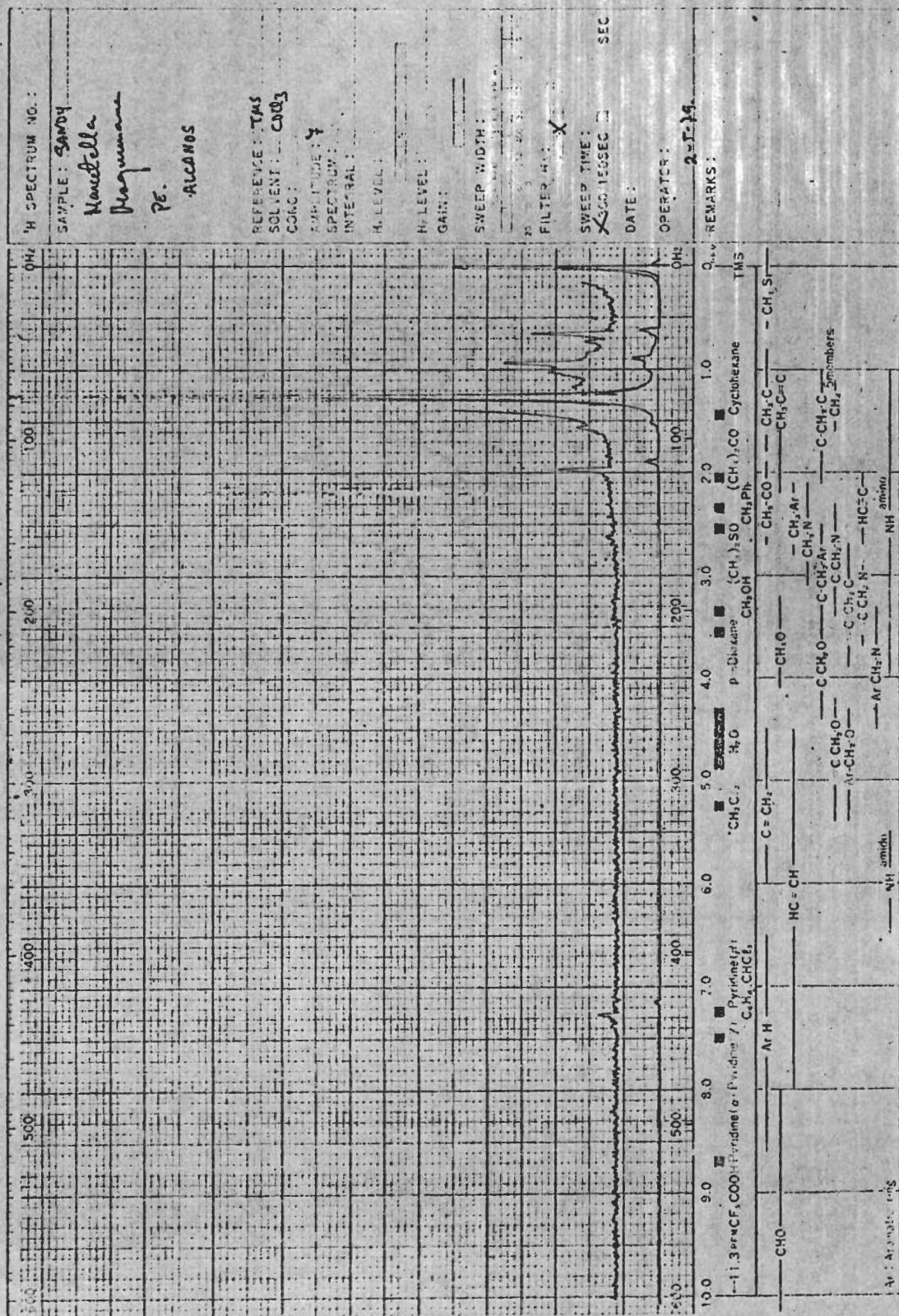
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



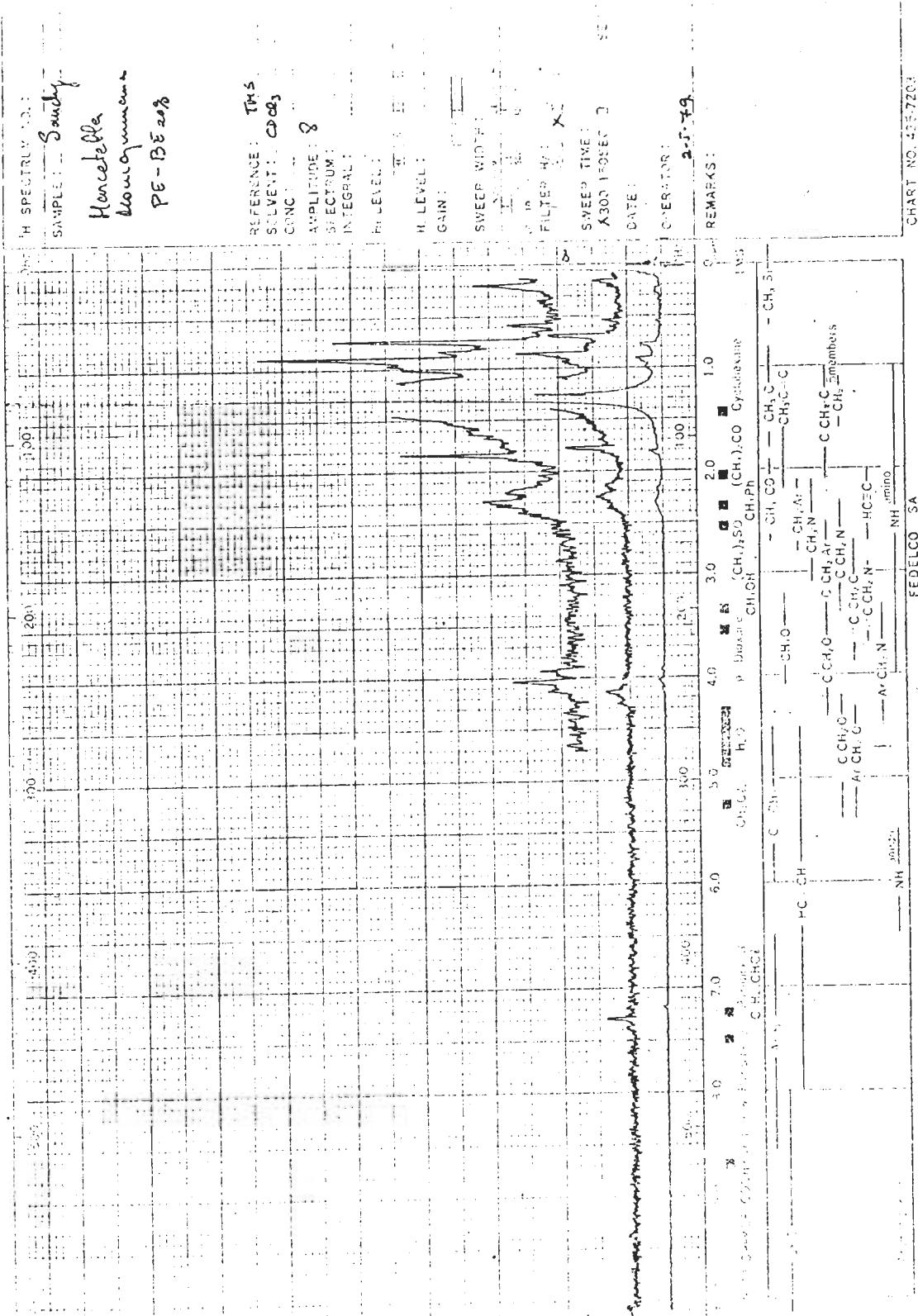




ESPECTROS



Sample: Sandy
Musciciferous
bottoms
PE - BE 20%



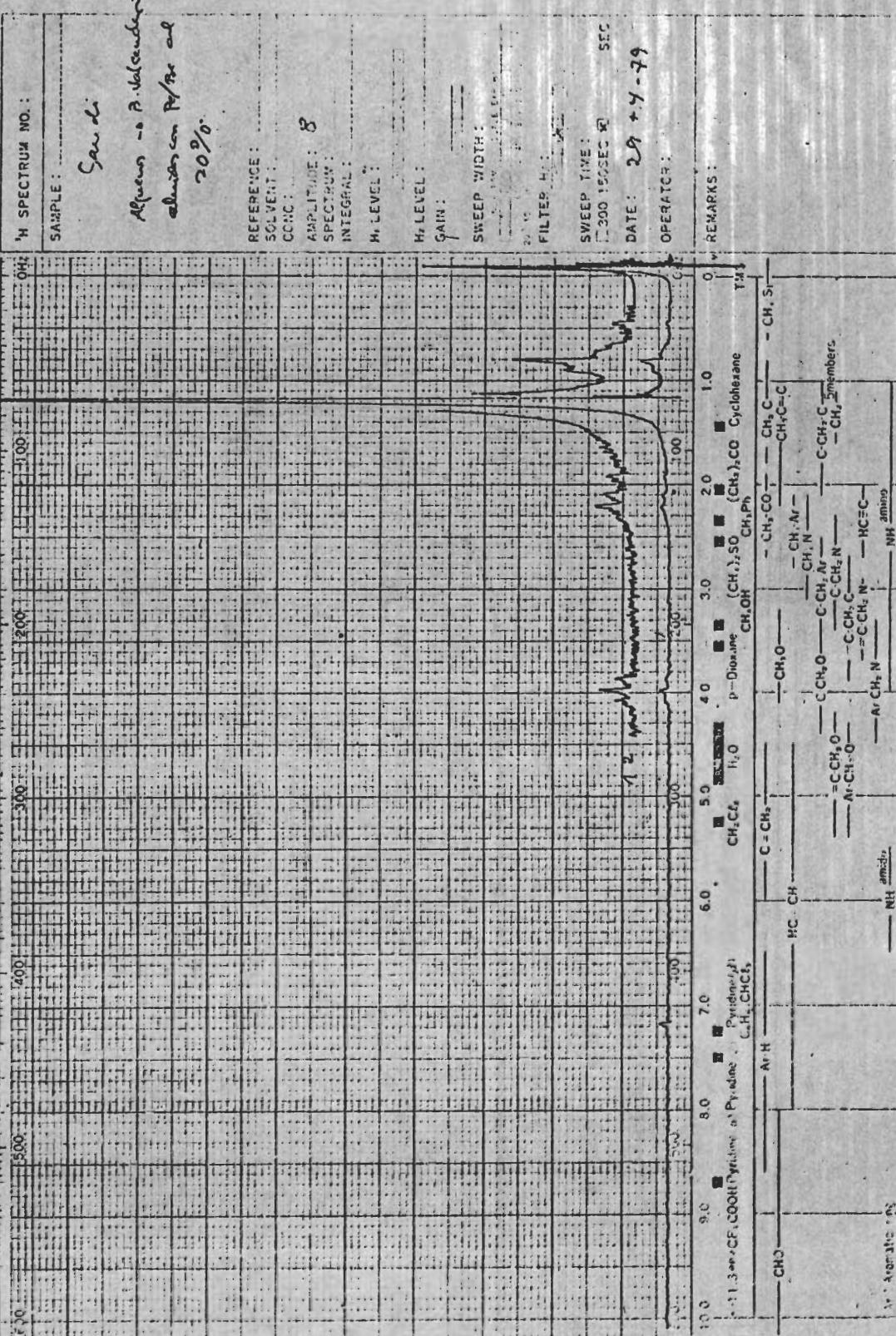
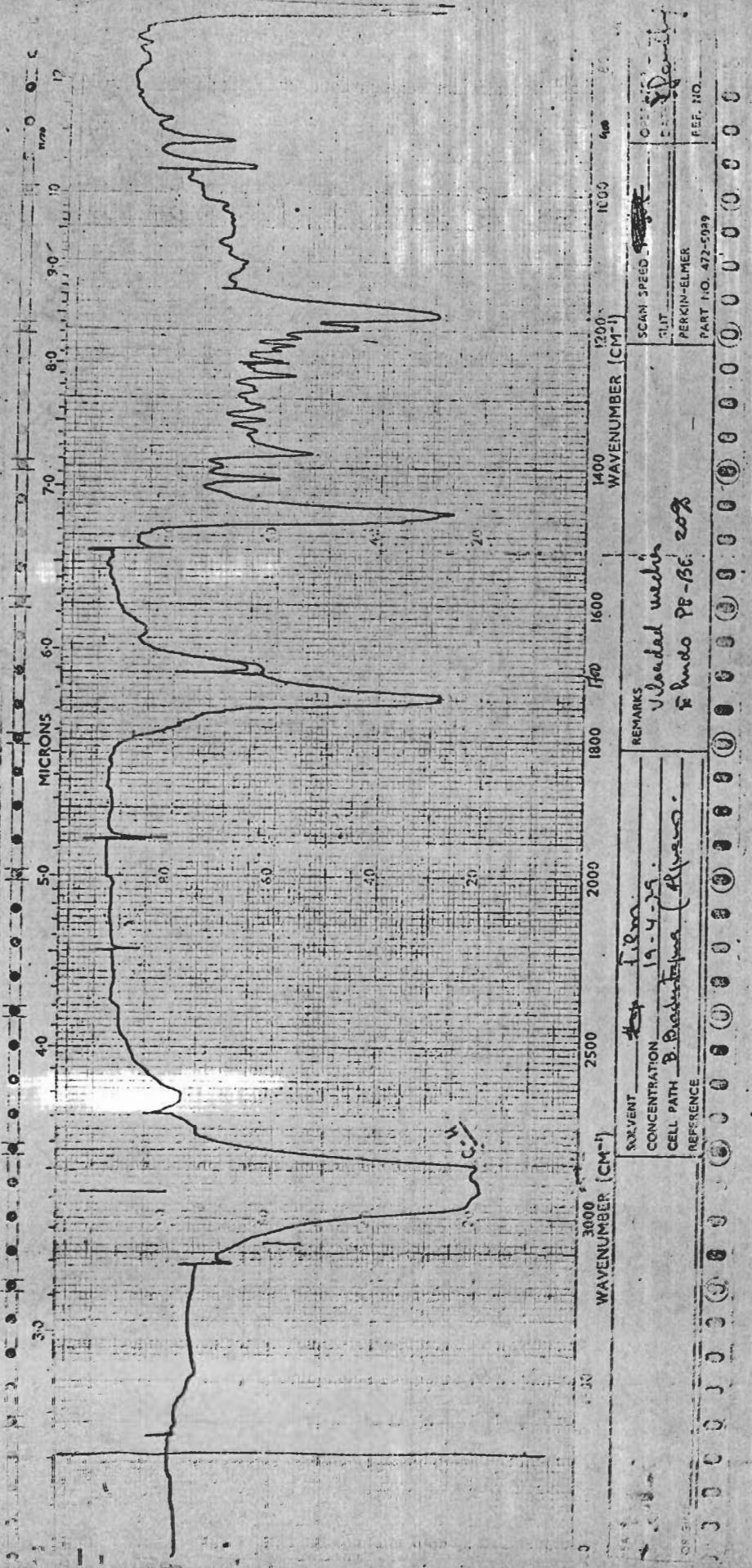
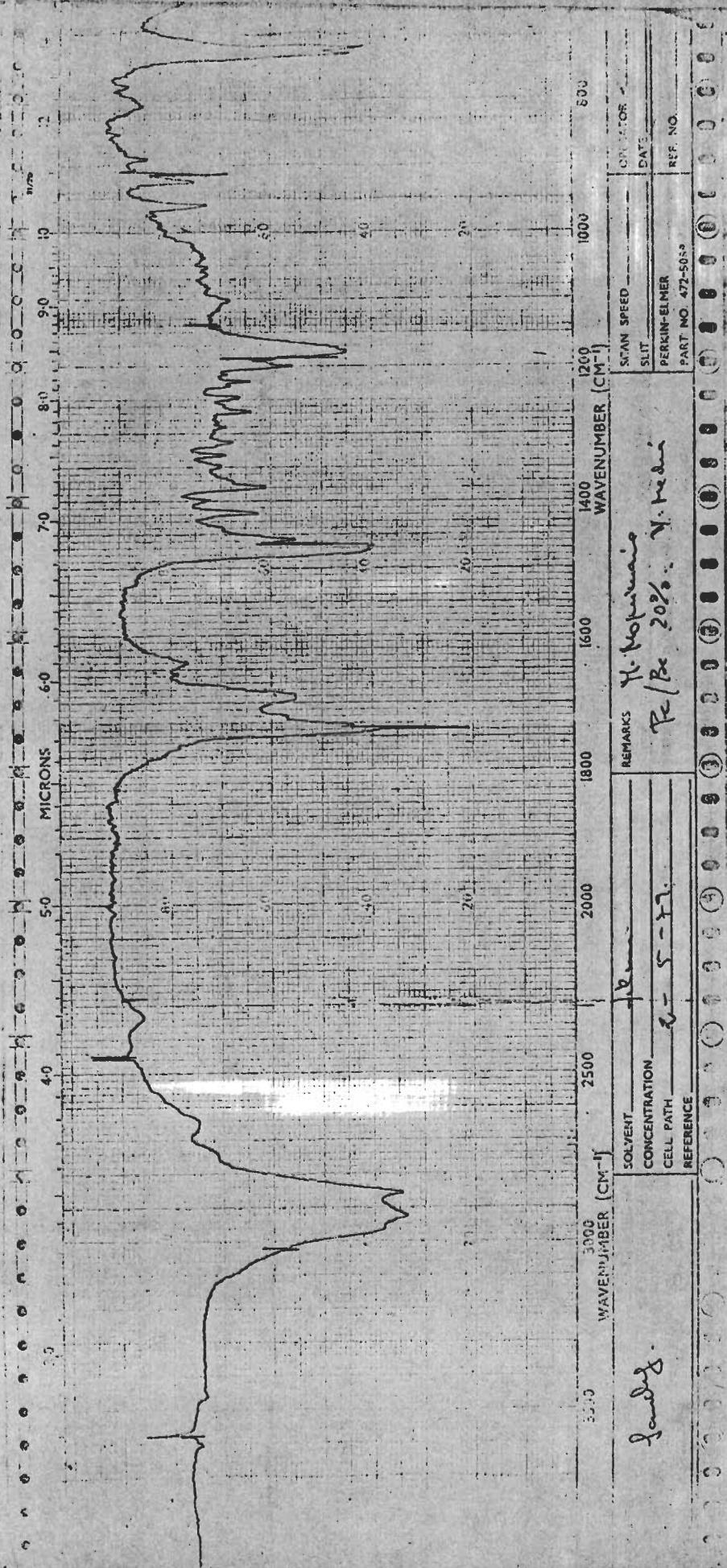


CHART NO. 4357203

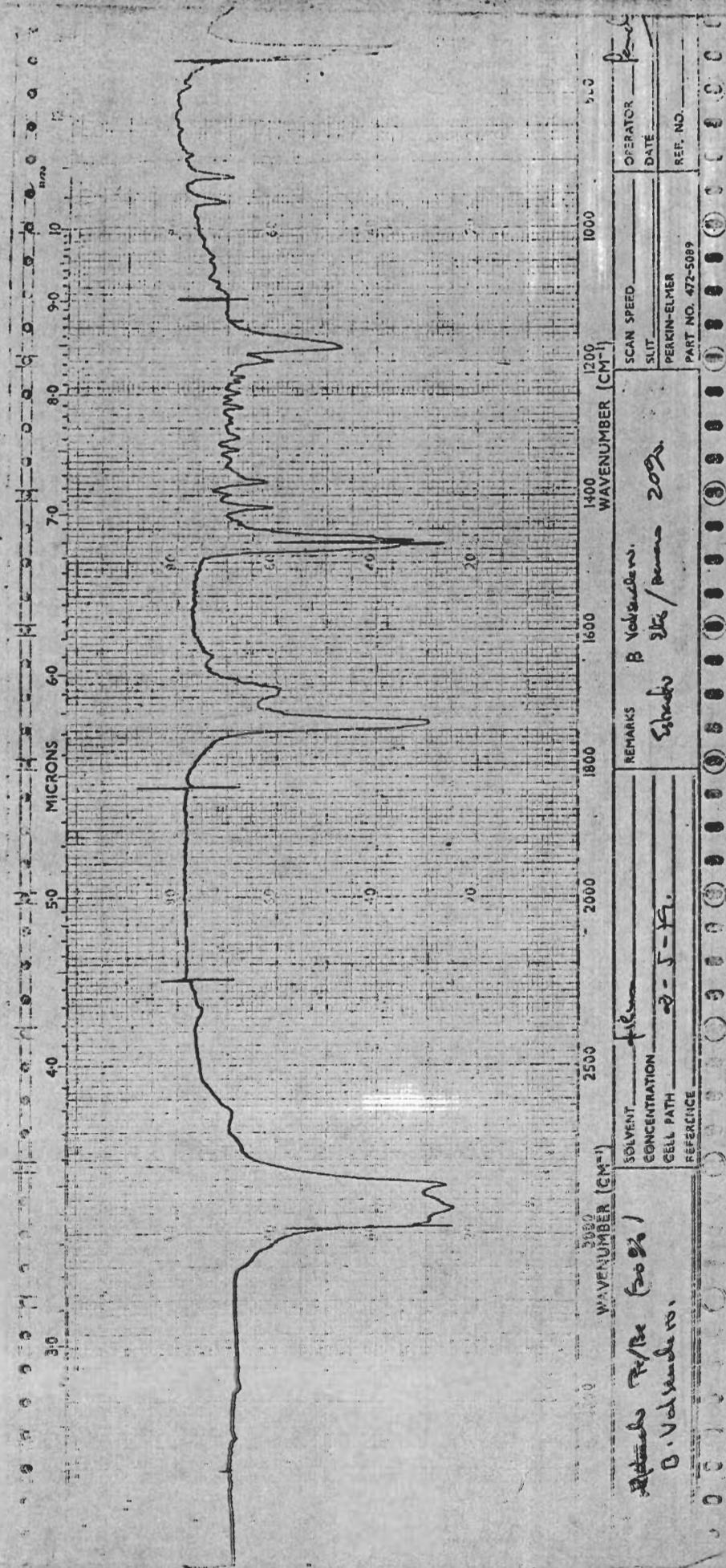




Ni-Niobium
20% Ni
Re/Ru

SOLVENT CONCENTRATION	Water	REMARKS	Ni-Niobium	SPAN SPEED	1000	OPERATOR	
CELL PATH	5-5-57		Re/Ru	SLIT	1200	DATE	
REFERENCE			20%	PERKIN-EELMER	800	PART NO.	472-5063

Handy



Sample R/13c (20%)
B. Valspar Co.

WAVENUMBER (CM ⁻¹)	SOLVENT	REMARKS	B VALUE	SCAN SPEED	SLIT	OPERATOR	DATE
3000	CCl ₄						
2500							
2000							
1800							
1600							
1400							
1200							
1000							

PERKIN-ELMER

PART NO. 472-5089

REF. NO.

