

REV. INT

** Faculty of Pharmacy, University of Istanbul, Turkey.

Systematic Identification of Flavonoids", Springer-Heidelberg.

AISLAMIENTO DE SOFORICOSIDO DE *SCHINUS LATIFOLIUS**Silvia Sepúlveda y Bruce K. Cassels*

Departamento de Química, Facultad de Ciencia
Universidad Técnica del Estado
Casilla 5659, Santiago 2, Chile

ABSTRACT: Sophoricoside was isolated in 2.3% yield from leaves of *Schinus latifolius* (Anacardiaceae), used as a folk contraceptive. This compound may be responsible for the plant's attributed antifertility properties.

En Chile central y en el "Norte Chico" es tradicional el uso de infusiones de hojas de *Schinus latifolius* (Gillies) Engl. ("molle", "moy") para aliviar dolores de vientre, existiendo también la creencia que estos preparados tienen una

acción anticonceptiva en las mujeres que los ingieren. Con estos antecedentes a la vista, y al no conocerse estudios químicos de la planta, se hizo una recolección de hojas para iniciar su análisis.

Del extracto isopropanólico se obtuvo por cristalización directa, con un rendimiento de 2.3% sobre base seca, un precipitado que fundió a 279-283°. En su espectro de IR se observan una banda ancha e intensa en la región de 3600-3000 cm^{-1} , asignable a grupos OH, y otras absorciones a 1655, 1620, 1580 y 1500 cm^{-1} , características de flavonoides.

En el espectro de RMP (DMSO- d_6) no se observan señales correspondientes a metoxilos ni a grupos metilendioxi. Se pueden reconocer un sistema AB debido a dos protones unidos en relación meta a un anillo aromático, otro debido a cuatro protones con una constante de acoplamiento de 9 Hz, un singlete correspondiente a un protón a $\delta = 8,25$ ppm, y otro singlete correspondiente a un protón a $\delta = 12,87$ ppm, con lo cual es posible postular la estructura parcial de un glicósido de la genisteína, ó 4',5,7-trihidroxiisoflavona.

El espectro de UV en metanol muestra un máximo intenso a 261 nm (banda II) y una inflexión a 320 nm (banda I). Añadiendo metóxido de sodio aparece una pequeña inflexión a 249 nm, la banda II se intensifica y se desplaza a 275 nm, y la banda I se transforma en un máximo neto a 333 nm, cambios que se observan con el soforicósido (4'-O-glicósido) y no con la genistina (7-O-glicósido).¹

Tras una hidrólisis del compuesto con ácido sulfúrico, fue posible reconocer glucosa como único hidrato de carbono. El glicósido fue acetilado, y se registró el espectro de masas del derivado observando la señal del ión molecular a m/e 684, lo que demostró que el producto natural es un monoglucósido. La ausencia de señales suficientemente intensas con valor diagnóstico no permitió distinguir entre las dos posibilidades: soforicósido y genistina. El punto de fusión encontrado para el producto crudo, sin embargo, se encuentra 25° por encima del que se informa para la genistina y 18° por debajo del que corresponde al soforicósido.² El peracetato fundió a 224-228°, 32° por encima del punto de fusión del derivado de la genistina.³ El peracetato del soforicósido no está registrado en la literatura.

Con fines comparativos, se hizo una extracción con metanol de frutos maduros y frescos de

Sophora japonica, la única fuente conocida de soforicósido, obteniendo un producto crudo que fundió a 274-278°. Los espectros de IR de este material y de la sustancia aislada de *Schinus latifolius* resultaron idénticos. Finalmente, los espectros de IR del glicósido de *Schinus* y de una muestra auténtica de soforicósido fueron comparados, resultando también idénticos.

Esta es la primera vez que se informa acerca de la presencia de un isoflavonoide en una anacardiácea. Esta familia se une así a las rosáceas, moráceas, amarantáceas, iridáceas y podocarpáceas, como fuente ocasional de un tipo de compuestos que sólo es común en la subfamilia Lotoideae de las leguminosas.⁴ Las isoflavonas son debilmente estrogénicas,⁵ y su presencia en leguminosas forrajeras ha sido reconocida como causa de infertilidad en animales que se alimentan de estas especies.⁴ Parece posible que la elevada concentración de soforicósido en las hojas de *Schinus latifolius* esté relacionada con su uso popular para evitar embarazos.

PARTE EXPERIMENTAL

Hojas y secas y molidas (100 g) de *Schinus latifolius*, recolectadas en octubre de 1974 en la Cuesta El Melón, fueron extraídas exhaustivamente con 2-propanol (2l). La solución se concentró a la mitad de su volumen y se dejó en reposo a 5°. Se obtuvo 2,3 g de un precipitado que, lavado con metanol hirviendo, fundió a 279-283°. Este compuesto resultó prácticamente insoluble en agua, metanol, acetato de etilo, acetona y cloroformo, y fue posible purificado con bajo rendimiento por recristalización de metanol-agua (1:1).

$\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ 3600-3000, 1655, 1620, 1580, 1510, 1430, 1300, 1230, 1180, 1080, 1010, 900, 830 cm^{-1} .

$\lambda_{\text{máx}}^{\text{MeOH}}$ 261, 320 nm (i); $\lambda_{\text{máx}}^{\text{NaOMe}}$ 249 (i), 275, 333 nm.

$\delta^{\text{DMSO-}d_6}$ 13,3 s (1H), señal que desaparece por tratamiento con D_2O ; 8,25 s (1H); 7,45 d, $J = 9$ Hz (2H); 7,05 d, $J = 9$ Hz (2H); 6,30 d, $J = 1,2$ Hz (1H); 6,18 d, $J = 1,2$ Hz (1H); 4,95 d, $J = 6$ Hz (1H), y entre 3 y 4 ppm una señal ancha correspondiente a varios protones.

Hidrólisis del glicósido. El producto crudo (1 g) fue disuelto en 100 ml de H_2SO_4 , 2 N y 15 ml de DMSO, y se hirvió a reflujo durante 2 hr. La solución fue filtrada en caliente, diluída al doble de su volumen con agua, y extraída con CHCl_3 .

La fase acuosa fue neutralizada con BaCO_3 y concentrada, previa filtración, a presión reducida. Se identificó glucosa en el residuo por comparación con un patrón en dos sistemas cromatográficos en papel Whatman No. 1: n-BuOH — AcOH — H_2O (4:1:5), y n-BuOH — EtOH — H_2O (2:1:1).

Acetilación del glicósido. El glicósido crudo (100 mg), disuelto en 2,5 ml de piridina y tratado con 2,5 ml de Ac_2O , se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 48 hr. La mezcla de reacción se trató con EtOH y se concentró a presión reducida. El residuo se purificó por

cromatografía en capa preparativa de gel de sílice HF₂₅₄₋₁₆₆ eluyendo con CHCl₃-acetona (5:1), recristalizando el producto de MeOH-CHCl₃ (10:1) hasta pf 224-228°.

EM (180°, 70 eV) m/e 684 (0,1%, M⁺), 641 (0,2%, M-COCH₃), 551 (0,2%), 351 (0,5%), 331 (40%, M-2,3,4,6-tetraacetil-glucopiranosilo, 169 (100%).

Medida de alta resolución: 684, 1691; calculado para C₃₃H₅₂O₁₆, 684; 1689.

AGRADECIMIENTOS

Los autores le agradecen a la Ing. Agr. M. Muñoz la identificación de la planta, al Dr. Gert Eckhardt los espectros de masas, al Prof. T.J. Mabry una muestra de soforicósido, al Sr. G. Sepúlveda la preparación del material, y a DICYT el apoyo financiero.

BIBLIOGRAFIA

1. T.J. Mabry, K.R. Markham y M.B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids", pp. 185 y 187, Springer-Verlag, New York-Heidelberg-Berlin, 1970.
2. W. Karrer, "Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzstoffe", 2a. ed., p. 654, Birkhäuser Verlag, Basel y Stuttgart, 1976.
3. A.B. Beck y J.R. Knox, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1509-1518 (1971).
4. E. Wong, en J.B. Harborne, T.J. Mabry y H. Mabry, ed., "The Flavonoids", pp. 743-800, Chapman and Hall, London, 1975.
5. J.D. Biggers, en J.W. Fairbairn, ed., "The Pharmacology of Plant Phenolics", pp. 51-69, Academic Press, London, 1959.

PLANTAS MEDICINALES MEXICANAS XXXIX. AISLAMIENTO DE SIMAROBOLIDANOS DE LA RAIZ DE LA *Castela texana* (T. & G.) ROSE (*Chaparro amargoso*, *bisbirinda*)

X.A. Domínguez, R. Franco, G. Cano, C. García Delgado,
S. García y Ma. de Jesús Torres I.

Departamento de Química
I.T.E.S.M.
Sucursal de Correos "J"
Monterrey, N.L., México

Recibido: Septiembre 8, 1978

SUMMARY: There is a reasonable doubt on the botanical sinonimia of *Castela texana* (T. & G.) Rose "Chaparro amargoso", "bisbirinda", *C. Nicholsonii* and *C. tortuosa*. Those plants are folk used for diarrhea and some of their simaroubolidanes show antitumoral activity. In the present work with the roots of *C. texana*, β -sitosterol, amarolide and chaparrine were isolated.

INTRODUCCION

La *Castela texana* (T. & G.) Rose, sinonimia, *C. Nicholsonii texana*, familia Simaroubaceae, es un arbusto espinoso nativo de las zonas semi-desérticas del noreste de México, donde le llaman bisbirinda o chaparro amargoso, sus hojas y ramas se utilizan en medicina popular para curar disenterías y fiebres^{1,2}. Usos similares se le han dado a otras simaroubaceas en Sur y Centro América, Asia y Africa^{3,4}, Standley², menciona que en México hay cuatro especies: *C. tortuosa*, *C. peninsularis*, *C. retusa* y la *C. texana* (sinonimia *C. Nicholsonii texana*), Martínez¹ y Cronquist⁵, afirmaron que la *C. tortuosa* es la misma *C. Nicholsonii*, mientras que Rzedowski⁶, sitúa la

C. tortuosa en las mismas regiones que Standley², mientras que Correll y Johnston⁷, consideran que la *C. texana*, *C. Nicholsonii* y *C. tortuosa* son una misma especie. Dada la importancia medicinal de estas plantas es necesario un estudio quimiotaxonómico de ellas. Hace unos cincuenta años se hicieron estudios químicos de la parte aérea del "chaparro amargoso", mencionándolo como *C. tortuosa*¹ y *C. Nicholsanii*^{3,8,9}. En 1961, Geissman y Chandorkar³, trabajaron la parte aérea de la *C. Nicholsanii* recolectada en un lugar no citado de México, aislando primero el simaroubolidano, chaparrina (I), cuya estructura fue aclarada simultáneamente por Geissman¹⁰ y de Mayo et al¹¹ ¹³, también¹⁴, glaucarubol (II)¹⁰ y su isovalerianato en C-15 (Iib), además de glaucorubolona (III), amarolido (IV), chaparrinona (V), chaparrilido (VI) y castelanolido (VII).

* Parte XXXVIII, Phytochemistry, en prensa.