

---

## COMPONENTES ESTEROIDALES DE SOLANUM PINNATUM \*

---

A. Urzúa y B.K. ~~XXXXXX~~

**RESUMEN.** Hojas y tallos de *Solanum pinnatum* Cav., cosechados cerca de Longotoma (Aconcagua), fueron procesados para estudiar su contenido de glicoalcaloides y sapogeninas neutras esteroideas. Se pudo aislar solasonina, solamargina, un tercer glicósido de solasodina que contiene glucosa y ramnosa, y diosgenina. El rendimiento de glicósidos crudos de solasodina fue de 3<sup>o</sup>%, lo que le otorga a esta planta interés como fuente industrialmente aprovechable de materias primas para la síntesis de hormonas esteroideas.

**SUMMARY.** Leaves and stems of *Solanum pinnatum* Cav., collected near Longotoma (Aconcagua), were processed for glycoalkaloids and neutral steroid sapogenins. Solasonine, solamargine, a further glucose- and rhamnose-containing glycoside of solasodine, and diosgenin were isolated. The yield of crude solasodine glycosides was 3<sup>o</sup>%, making this plant interesting as an industrial source of starting materials for the synthesis of steroid hormones.

\* Trabajo publicado en forma resumida en *Phytochemistry*, 11, 3548 (1972).

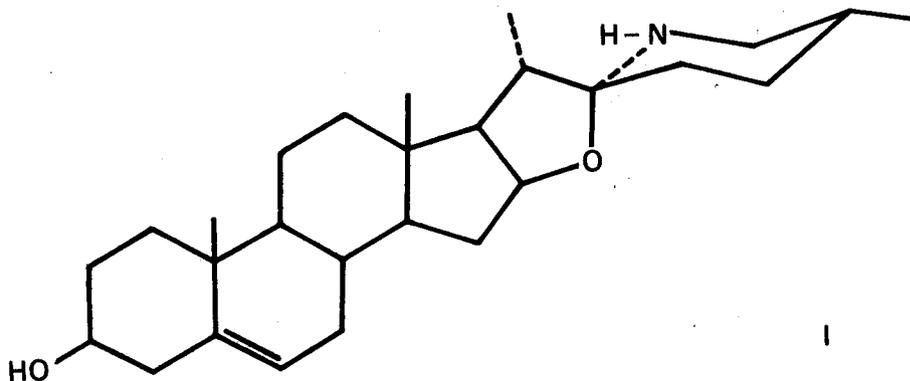
\*\* Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Técnica del Estado, Santiago.

## INTRODUCCION

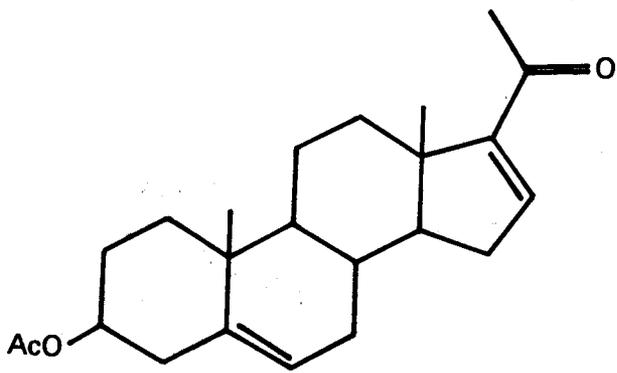
Prosiguiendo una prospección de posibles materias primas para la industria de hormonas sexuales, corticosteroides y productos análogos,<sup>1</sup> se examinó una muestra de un *Solanum* cosechada junto al paso inferior Longotoma de la Carretera Panamericana Norte (Provincia de Aconcagua). Se han descrito varias especies de este género, caracterizadas sobre todo por sus hojas profundamente pinatífidas, como endémicas en Chile entre los 27 y 33° de latitud.<sup>2</sup> Las descripciones de estas plantas, tal como se encuentran en la literatura botánica, no permiten distinguir claramente entre especies, y en este momento la clasificación del material se basa en la apreciación un tanto subjetiva de caracteres morfológicos y en la designación precisa del lugar de la recolección.

La especie sobre la cual se basa el presente trabajo fue identificada provisoriamente como *Solanum pinnatum* Cav., quedando depositada una muestra en el herbario del Museo Nacional de Historia Natural.

El género *Solanum* se caracteriza químicamente por la presencia de saponinas esteroideas básicas y neutras que justifican el uso de algunas especies como detergentes y la existencia de nombres vernáculos como "jaboncillo". Por lo general predominan fuertemente las saponinas básicas, o alcaloides esteroideos glicosídicos, que son glicósidos de diversas agliconas entre las cuales la más importante desde el punto de vista industrial es la solasodina (I).

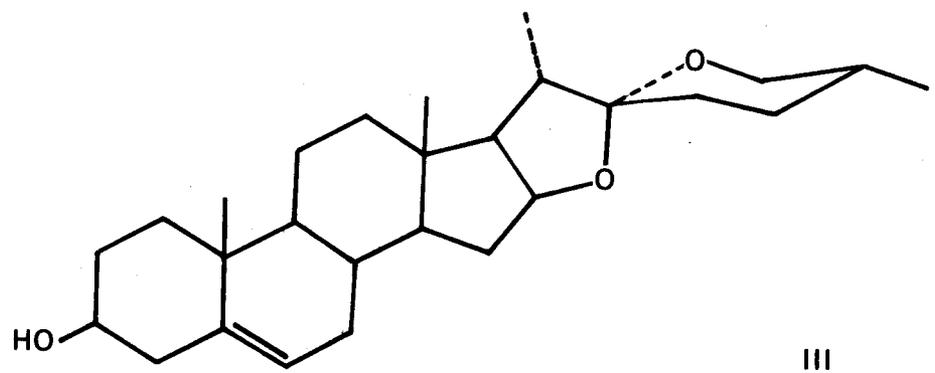


La solasodina parecería ser la aglicona más difundida dentro del género, y su transformación relativamente fácil en 3 $\beta$ -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona (II), compuesto central en las síntesis más importantes de hormonas esteroideas,<sup>1</sup> ha hecho que ciertas especies de *Solanum* sean cultivadas en Europa oriental para extraer esta base como materia prima.

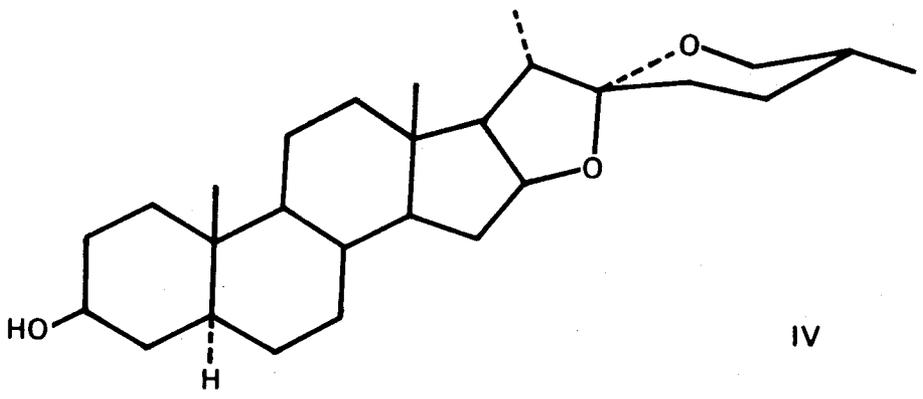


II

Las saponinas neutras se encuentran en estas plantas en concentraciones demasiado bajas para hacerlas aprovechables económicamente y además son poco características, ya que se encuentran como componentes más abundantes en otras familias del reino vegetal. Las agliconas neutras que han sido encontradas con mayor frecuencia en el género *Solanum* son la diosgenina (III) y la tigogenina (IV), sin que se hayan estudiado hasta ahora sus glicósidos.

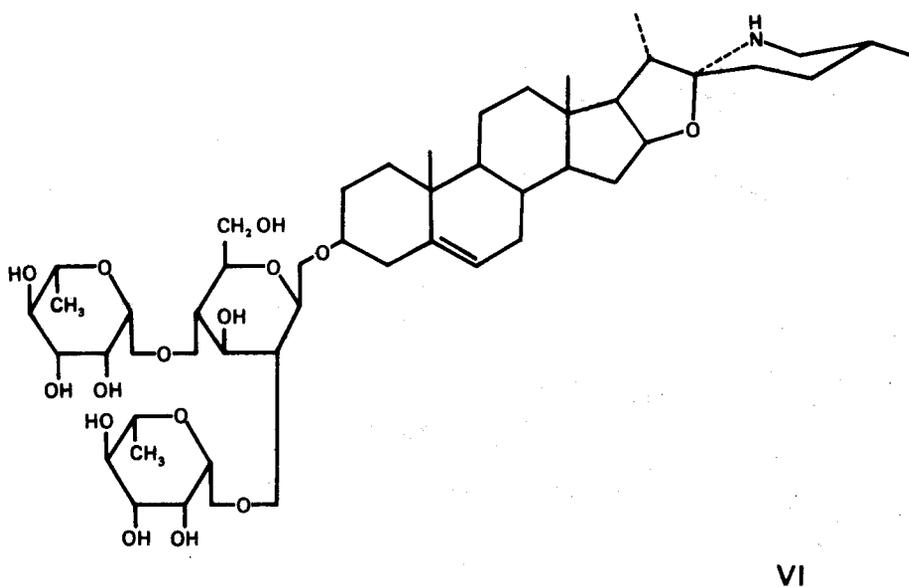
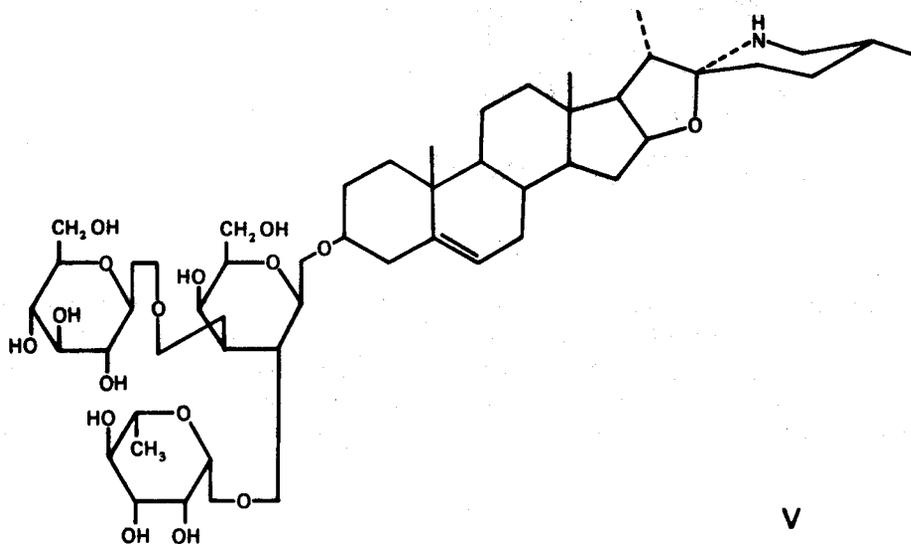


III

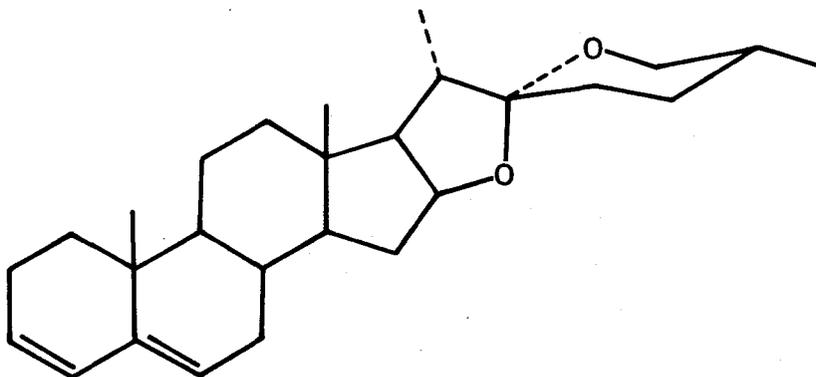


IV

El trabajo realizado con *Solanum pinnatum* siguió el mismo esquema utilizado para *S. tomatillo*,<sup>1</sup> haciendo hincapié en el fraccionamiento de los glicoalcaloides. De esta manera fue posible separar tres glicósidos básicos, de los cuales dos fueron identificados como solasonina (V) y solamargina<sup>3</sup> (VI), conocidas, y el tercero fue reconocido como otro glicósido de solasodina que contiene un resto de glucosa y uno de ramnosa por cada uno de aglicona.



Esta tercera sustancia básica es probablemente idéntica a una descrita como producto de hidrólisis parcial de la solamargina.<sup>4</sup> Por hidrólisis ácida de las aguas madres amoniacales de la precipitación de los glicoalcaloides se obtuvo una mezcla de sapogeninas y productos de descomposición de la que fueron aislados diosgenina (III) y su producto de deshidratación, (25R)-espirosta-3,5-dieno<sup>5</sup> (VII).



VII

Todas estas sustancias fueron identificadas por comparación de sus propiedades físicas con las de muestras obtenidas por otros investigadores.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión de los glicoalcaloides, determinados con platina de Kofler y los de las agliconas, determinados en capilar abierto, no fueron corregidos. Las actividades ópticas fueron determinadas usando un polarímetro Hilger Microptic. Los espectros de i.r. fueron registrados en pastillas de KBr con un espectrógrafo Perkin-Elmer 621 y los de u.v. en solución etanólica con un espectrógrafo Zeiss DMR-21. Los cromatogramas en capa fina de agliconas y glicósidos se desarrollaron sobre gel de sílice G (Merck) usando los sistemas  $C_6H_6-CHCl_3$  (9:1) (Sistema I) o *n*-BuOH (saturado de  $H_2O$ )- $Et_2NH$ -MeOH (85:10:2) (Sistema II) respectivamente, y revelando las manchas con  $SbCl_3$  al 20% en  $CHCl_3$ . Los azúcares fueron identificados por CCF con patrones sobre Kieselguhr G (Merck) preparado con NaOAc 0,02 M, desarrollando con  $AcOEt-i-PrOH-H_2O$  (65:23:12) (Sistema III), y revelando las manchas con anisaldehído- $H_2SO_4$ .<sup>6</sup> Los análisis de C-H y de N fueron ejecutados por el Dr. F. Pascher, de Bonn.

*Aislamiento de los alcaloides.* 1,2 Kg de hojas y tallos secos de *S. pinnatum* cosechado en diciembre de 1970, molidos, fueron sometidos a extracción por maceración con dos porciones de 6 l cada vez de AcOH 5%. Los extractos reunidos, calentados a 70°, fueron alcalinizados con  $NH_4OH$  y el precipitado se filtró, secó y molió y se extrajo (Soxhlet) con EtOH. Se evaporó el solvente, obteniéndose 40 g de alcaloides crudos (3%/o), que por CCF se manifestaron como una mezcla de tres componentes principales.

8 g de la mezcla de alcaloides se fraccionó por cromatografía sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (columna de 35 x 600 mm), eluyendo con n-BuOH saturado de  $\text{H}_2\text{O}$  y recogiendo fracciones de 50 ml cada una, que fueron examinadas usando el sistema II.

*SP-1.* De las fracciones 3 a 15 se obtuvo 0,85 g de un compuesto de Rf 0,7 (Sistema II) que, recristalizado de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), fundió a 235-240°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 90 \pm 3^\circ$  (c = 0,62, EtOH). Por hidrólisis de una muestra de esta sustancia con HCl 0,1 N se obtuvo un precipitado que, recristalizado de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (4:1), mostró p f 295-300° (d) y que fue identificado como clorhidrato de solasodina por comparación de su espectro de i.r. con el de una muestra de referencia. Los hidratos de carbono, examinados por CCF (Sistema III), migraron con los mismos Rf que glucosa (0,23) y ramnosa (0,8).

Análisis: C, 63,44; H, 8,89; N, 1,92/o. Calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{63}\text{NO}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 63,30; H, 8,85; N, 1,89/o.

*Solamargina.* Las fracciones 20 a 26 dieron por evaporación 1,1 g de residuo de Rf 0,44 (Sistema II) que después de recristalizar de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) fundió a 274-276°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 111 \pm 3^\circ$  (c = 0,48, MeOH). El p f de su mezcla con una muestra de referencia de solamargina no mostró depresión, los Rf en el sistema II resultaron idénticos y los espectros de i.r. son superponibles. Por hidrólisis con HCl 0,1 N se obtuvo clorhidrato de solasodina, p f 296-300° (d), espectro de i.r. idéntico al de la muestra de referencia. Examinando las aguas madres de la hidrólisis por CCF (Sistema III) se constató la presencia de glucosa y ramnosa como únicos hidratos de carbono.

*Solasonina.* De las fracciones 29 a 36 se obtuvo 1,46 g de un compuesto de Rf 0,3 (Sistema II) que recristalizado de MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (2:1) fundió a 266-268°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 90 \pm 4^\circ$  (c = 0,55, piridina). El p f de su mezcla con una muestra de referencia de solasonina no mostró depresión, los Rf en el sistema II resultaron idénticos y los espectros de i.r. son superponibles. Hidrolizando una muestra con HCl 0,1 N se obtuvo clorhidrato de solasodina, p f 295-300° (d), espectro de i.r. superponible con el de la muestra de referencia. Las aguas madres de la hidrólisis contenían glucosa (Rf 0,23), galactosa (Rf 0,26) y ramnosa (Rf 0,8), identificadas por CCF usando el sistema III. El picrato de la base glicosídica fundió a 190-196°; el p f de su mezcla con una muestra de referencia no mostró depresión.

*Aislamiento de las sapogeninas.* Las aguas madres básicas del precipitado de alcaloides crudos se llevaron a 2,5 N con HCl concentrado y la solución ácida se hirvió a reflujo durante 10 horas, se enfrió y filtró. El precipitado alquitranoso, secado y molido, se extrajo con  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Soxhlet) y se concentró el extracto para dar una mezcla de agliconas (3 g) que fue fraccionada sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (columna de 35 x 350 mm), eluyendo con  $\text{C}_6\text{H}_6$  y mezclas de  $\text{C}_6\text{H}_6$  -  $\text{CHCl}_3$ , recogiendo fracciones de 50 ml cada una que fueron examinadas por CCF con el sistema I.

*(25R)-espirosta-3,5-dieno.* Las fracciones 2 y 3, eluidas con  $\text{C}_6\text{H}_6$ , dieron 214 mg de una sustancia parcialmente cristalizada de Rf 0,72 (Sistema I) que, después de recristalizar varias veces de acetona, fundió a 142-150°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 164 \pm 5^\circ$  (c = 1,4,  $\text{CHCl}_3$ );  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ) 228 (4,15), 233 (4,18), 242 nm (4,00),  $\nu_{\text{máx}}$  984, 921, 900, 866  $\text{cm}^{-1}$ , con la banda de 900  $\text{cm}^{-1}$  más intensa que la que aparece a 921  $\text{cm}^{-1}$ , superponible con el espectro de i.r. de una muestra de referencia.

*Diosgenina.* Las fracciones 28 a 33, eluidas con  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{CHCl}_3$  (9:1), dieron 550 mg de un compuesto de Rf 0,44 (Sistema I), que, recristalizado de acetona, fundió a 206,5-210°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 119 \pm 3^\circ$  (c = 1,1,  $\text{CHCl}_3$ ), espectro de i.r. superponible con el de una muestra de referencia, punto de fusión de la mezcla sin depresión. El acetato, preparado de la manera habitual con anhídrido acético en piridina, recristalizado de acetona, fundió a 197-202°; el p f de su mezcla con una muestra de referencia no mostró depresión y los espectros de i.r. resultaron superponibles.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores les agradecen a la Dra. Mélica Muñoz el estudio botánico del material analizado, a los licenciados Alvaro Suárez y Silvia Sepúlveda algunos ensayos preliminares, a los Dres. M. Silva, E. Guerreiro y J. Kavka el envío de muestras de referencias, a la Lic. Angela Bau y al Sr. R. Clavijo análisis espectrométricos, y a FORGE (Nueva York) ayuda en equipos y reactivos.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. R. MORALES, A. URZUA, B.K. CASSELS, *Contribuciones (UTE)*, 1974 (14), 57.
2. K. REICHE, "Flora de Chile", vol. V, pp. 323-363, Cervantes, Santiago de Chile, 1910.
3. L.H. BRIGGS, R.C. CAMBIE, J.L. HOARE, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2848.
4. R. KUHN, I. LÖW, *Chem. Ber.*, 88, 289 (1955).
5. P. BITE, G. MAGYAR, *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.*, 48, 255 (1966).
6. E. STAHL, U. KALTENBACH, *J. Chromatog.*, 5, 351 (1961).