

Mario J. Basterrechea Rey, Anselmo Ferrer Hernández, Míriam Calzadilla González, Marleny Rodríguez  
Albelo, Amado Enrique Navarro  
Algunos componentes esterooidales del solanum havanense jacq  
Ciencia Ergo Sum, vol. 7, núm. 2, julio, 2000  
Universidad Autónoma del Estado de México  
México

Available in: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10401805>



*Ciencia Ergo Sum*,  
ISSN (Printed Version): 1405-0269  
[ciencia.ergosum@yahoo.com.mx](mailto:ciencia.ergosum@yahoo.com.mx)  
Universidad Autónoma del Estado de México  
México

[How to cite](#) | [Complete issue](#) | [More information about this article](#) | [Journal's homepage](#)

**[www.redalyc.org](http://www.redalyc.org)**

Non-Profit Academic Project, developed under the Open Acces Initiative

# Algunos componentes esteroideos del *Solanum havanense* Jacq.

MARIO J. BASTERRECHEA REY,\* ANSELMO FERRER HERNÁNDEZ,\*\* MÍRIAM CALZADILLA GONZÁLEZ,\* MARLENY RODRÍGUEZ ALBELO,\*\*\* AMADO ENRIQUE NAVARRO FRÓMETA\*\*\* Y CARLOS PÉREZ\*

Recepción: 29 de octubre de 1999

Aceptación: 09 de febrero de 2000

## Some Steroidal Components of *Solanum Havanense* Jacq.

**Abstract.** *A new steroidal alkaloid named acetyl etioline has been isolated from leaves, roots and stems of Solanum havanense and its structure elucidated by spectral data as (25S)-16 $\alpha$ -acetoxi-22.26-epiminocholesta-5,22(N)-dien-3 $\beta$ -ol.*

*It is also reported the presence of O(3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-tomatidenol.*

## Introducción

Como parte de los estudios en plantas cubanas de interés médico y que son fuentes potenciales de materiales esteroideos como punto de partida para la síntesis de medicamentos, se ha estudiado el *Solanum havanense* J.

En un trabajo anterior se reportó el aislamiento y caracterización de un glicósido de un alcaloide esteroideo del *Solanum havanense* que se denominó havanina (Basterrechea *et al.*, 1984: 2057). En el presente artículo se reporta la presencia de otro compuesto nuevo, la acetil etiolina, y de uno conocido, la solamarina.

## I. Parte experimental

El *Solanum havanense* fue colectado en el Municipio Cai-mito, provincia de La Habana, Cuba, en los años 1983,

\* Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, C. P. 50000, Toluca, México. Teléfono: (7) 217 41 20, fax: 217 38 90.

\*\* Universidad de La Habana, Centro de Biomateriales.

Correo electrónico: anselmo@biomat.uh.cu

\*\*\* Universidad de La Habana, Instituto de Materiales y Reactivos.

Correo electrónico: marioj\_b@yahoo.es

1988 y 1996. La planta fue identificada por el Dr. A. Areces; actualmente un espécimen de la misma se encuentra conservado en el Herbario del Jardín Botánico de Cuba, en La Habana.

Los tallos, hojas y raíces del *Solanum havanense* secos y molidos fueron extraídos por separado con cloroformo y posteriormente con etanol. Los extractos alcohólicos fueron concentrados hasta sirope y disueltos en ácido acético al 20%. Se extrajo con benceno:éter etílico (1:1) y se alcalinizó con amoníaco hasta pH 9-10. El precipitado que contiene los glicósidos fue separado por centrifugación (ver tabla 1).

Para la separación de los glicósidos contenidos en las distintas partes de la planta se utilizó una columna de alúmina de 35-70 mesh (Merck) y como eluyente mezclas de cloroformo y etanol.

Para el análisis por cromatografía gas-líquido de los derivados TMS de los azúcares y del resto azucarado de los glicósidos se utilizó una columna de vidrio de 5' x 3/16" conteniendo 3% OV-1 sobre Chromosorb W-AW-DMCS 80-100 mesh y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. La temperatura de la columna fue de 150°C.

Para el análisis de los derivados metilados y parcialmente metilados de los azúcares se utilizó una columna de vidrio de 5' x 3/16" conteniendo 10% DEGS sobre Diatomite C-AW 100-120 mesh y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. Inicialmente la temperatura fue de 190°C durante cuatro minutos y posteriormente se programó un ascenso de temperatura de 3°C/min hasta alcanzar 215°C que se mantuvo durante 30 minutos.

Para el control de las columnas cromatográficas se realizó una cromatografía de capa delgada de sílica gel G y como

eluyente para los glicósidos una mezcla de cloroformo:metanol:agua (35:15:2.5) y para los aglicones cloroformo:metanol (27:3). Como reveladores se utilizaron el yodo y el ácido perclórico-vainillina; los rendimientos de los glicósidos obtenidos se muestran en la tabla 1.

La elución con  $\text{CHCl}_3$ -EtOH (95:5) produce el compuesto 1 (acetil etiolina, figura 1). Cristales ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ), p.f. 138-40°C. IR en KBr  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1730 (C=O), 1670 (C=N), 1250 (C-O), 1050 (C-O). La hidrólisis de la acetil etiolina produce etiolina.

### Etiolina

Se cristalizó de acetona-metanol (3:1) p.f. 164-5°C y  $[\alpha]_D^{25}$  -5.5° (c=0.8 cloroformo). IR en KBr  $\nu$  max en  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 (OH), 1660 (C=N), 1050 (C-O). UV  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ): 238 nm (345). EMIE 70 eV m/z (int. rel. %): 413(1), 395(1), 380(3), 138(20), 125(100), 98(20).  $\text{RMN}^1\text{H}$ , cloroformo deuterado,  $\delta$  en ppm ref. a TMS (multiplicidad, J en Hz): 0.73 (s, 3H); 0.93 (d, J=8, 3H); 1.00 (s, 3H); 1.12 (d, J=7, 3H); 3.70 (m, 4H); 5.35 (m, 1H).

La elución con  $\text{CHCl}_3$ -EtOH (95:5) produce una mezcla de los compuestos 1 y 2 (solamarina, figura 2). El compuesto 2 posteriormente fue separado por cromatografía de capa delgada preparativa en las mismas condiciones anteriores. Cristales (MeOH), p.f. 245-7°C,  $[\alpha]_D^{25}$  -51.3° (MeOH, c=0.6). IR en KBr  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1050 (C-O).

### Hidrólisis

100 mg del compuesto 2 fue refluado por 5 horas con 10 ml de una disolución acuosa de HCl 1.5 mol  $\text{L}^{-1}$ , se enfrió, se le adicionó igual volumen de agua y alcalinizada con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El precipitado fue colectado por centrifugación y recristalizado de acetona-metanol, para dar tomatidenol. La disolución acuosa fue neutralizada con Amberlite IR-4B y concentrada hasta sirope a presión reducida. 10 mg del residuo fue disuelto con 1 ml de piridina y tratado con 0.2 ml de HMDS y 1 ml TMCS. El derivado trimetilsililado fue encontrado idéntico a una muestra auténtica de glucosa sililada por análisis de CG.

### Tomatidenol

Se cristalizó de acetona p.f. 234-6°C y  $[\alpha]_D^{25}$  -35° (c=0.4 cloroformo). IR en KBr  $\nu$  max en  $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH) y 1030 (C-O). EMIE 70 eV m/z (int. rel. %): 413(14), 385(12), 138(65), 114(100).  $\text{RMN}^1\text{H}$ , cloroformo deuterado,  $\delta$  en ppm ref. a TMS (multiplicidad, J en Hz): 0.86 (d, J=6, 3H); 0.87 (s, 3H); 0.98 (d, J=6, 3H); 1.04 (s, 3H); 2.76 (d, J=7, 2H); 3.52 (m, 1H); 4.16 (m, 1H); 5.34 (m, 1H).

## II. Equipos utilizados

Para la realización de los espectros de RMN se utilizó un espectrómetro JEOL FX 90Q: a 90 MHz para los espectros protónicos, y a 22.5 MHz para los de carbono trece.

Un espectrómetro de masas de sector magnético JEOL JMS-DX 300 fue utilizado para obtener los espectros de masas, con una fuente iónica por impacto electrónico de 70 eV.

Los espectros de infrarrojos fueron realizados en un espectrofotómetro FT-IR de la firma ATI-Matson modelo Génesis.

## III. Resultados y discusión

### Compuesto 1

Este compuesto se encontró en el crudo de glicósidos del *S. havanense*, apareció en las hojas, tallos y raíces en

TABLA 1

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXTRACCIÓN DE LOS GLICÓSIDOS DEL *SOLANUM HAVANENSE* JACQ.

RGANO ESTUDIADO	MATERIAL SECO (G)	CRUDO GLIC SIDOS (G)	%
TALLOS	2100	55.6	2.6
HOJAS	250	32.4	13.0
RAICES	179	14.5	8.1

FIGURA 1. ACETIL ETIOLINA

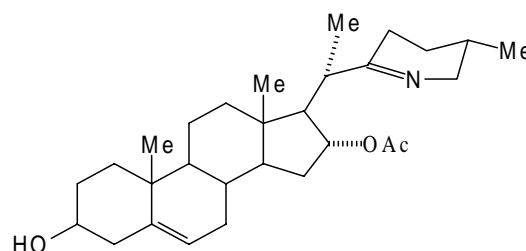
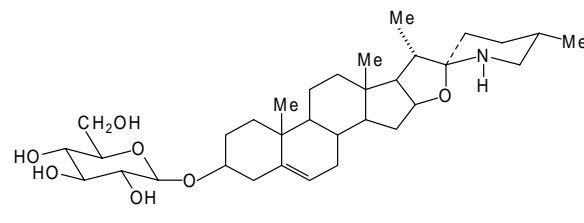


FIGURA 2. O(3)- $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIL-TOMATIDENOL



0.104, 0.019 y 0.057%, respectivamente. Fue eluido con cloroformo:etanol (95:5) y cristalizado de acetona p.f. 138-40°C.

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción en 3400 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  características de alcoholes, en 1670  $\text{cm}^{-1}$  propio de un grupo azometino (C=N) y bandas en 1730 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  que pudieran ser de un grupo OAc (Kaneko *et al.*, 1971: 4251).

Este compuesto es negativo a la prueba de Molish y al hidrolizarlo no presenta restos azucarados, por lo que no es un glicósido. Al realizar la hidrólisis alcalina del compuesto 1, se obtiene etiolina, lo que se comprueba por espectro infrarrojo de masas (Sato *et al.*, 1969: 1577), RMN<sup>1</sup>H (Zurcher, 1963: 2054) y punto de fusión mixto con muestra auténtica de etiolina.

La acetilación de la etiolina genera un producto idéntico al compuesto 1, por lo que debería ser la acetil etiolina. El espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto 1 presenta un singulete en 1.00 y 0.76 ppm para los metilos C-19 y C-18 respectivamente y dos dobletes (3H cada uno y J=7Hz) en 0.89 y 1.08 ppm para los metilos C-27 y C-21 respectivamente. Un singulete (3H) en 1.99 ppm para un grupo acetilo y un multiplete en 5.32 para el protón vinílico. El hecho de que el corrimiento químico del metilo C-19 es idéntico al de la etiolina y los correspondientes a C-18 y C-21 se encuentren afectados sugiere que el grupo OAc deberá estar colocado en C-16 (*ibid.*).

Por lo antes expuesto concluimos que el compuesto 1 es un compuesto nuevo cuya estructura es (25S)-16 $\alpha$ -acetoxi-22.26-epiminocolest-5.22(N)-dien-3 $\beta$ -ol. Este compuesto fue denominado acetil etiolina. En la figura 1 se describe su estructura.

## Compuesto 2

Este compuesto se encontró en el crudo de glicósidos del *S. havanense*, apareció en las hojas, tallos y raíces en 0.08, 0.01 y 0.03% respectivamente. Fue eluido con cloroformo:etanol (95:5) y cristalizado de metanol p.f. 245-7°C y  $[\alpha]_D -51.3^\circ$ .


El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción anchas e intensas en 3400 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  características de alcoholes.

Este compuesto es positivo a la prueba de Molish y por hidrólisis ácida produce tomatidenol y glucosa. El primero se comprueba por su espectro infrarrojo de masas (Budzikiewicz, 1964: 2267), RMN<sup>1</sup>H (Zurcher, *op. cit.*) y punto de fusión mixto con muestra auténtica de tomatidenol y la segunda por cromatografía gas-líquido de su derivado trimetilsililado, así como por cromatografía de capa delgada. La cromatografía gas-líquido del derivado metilado, hidrolizado y permetilado de 2 nos muestra la existencia de sólo una unidad de glucosa, al aparecer únicamente el metil glicósido de 2,3,4,6-tetra-metil-glucosa.

En el espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto 2 aparece un doblete en 4.58 (1H y 7.5Hz) característico del protón anomérico del azúcar, lo que indica la configuración  $\beta$  del enlace glicosídico.

Se concluye, entonces, que el compuesto 2 es O(3)- $\beta$ -D-glucopiranosil-tomatidenol (solamarina). En la figura 2 se describe su estructura.

## Conclusiones

Se encontró un nuevo alcaloide esterooidal en el *Solanum havanense* Jacq. que se denominó acetil etiolina y cuya estructura es (25S)-16 $\alpha$ -acetoxi-22.26-epiminocolest-5.22(N)-dien-3 $\beta$ -ol. También se reporta la presencia de O(3)- $\beta$ -D-glucopiranosil-tomatidenol (solamarina). 



## BIBLIOGRAFÍA

Basterrechea, M.; Preiss, A.; Coll, F.; Voigt, D.; Mola, J. L.; y Adam, G. (1984). "Havanine-A Steroidal Alkaloid Glycoside from *Solanum havanense*", en *Phytochemistry*, 23(9): 2057-8.

Budzikiewicz, H. (1964). "Zum Massenspektroskopischen Fragmentierungsverhalten von Steroidalkaloiden", en *Tetrahedron*, 20: 2267.

Kaneko, K. Watanabe; M. Kawakoshe Y.; Mitsubishi, H. (1971). "Etioline as Important Precursor in Solanidine Biosynthesis in

*Veratrum grandiflorum*. (25S)-222.26-iminocolest-5.22(N)-diene-3 $\beta$ , 16 $\alpha$ -diol", en *Tet. Lett.* 45: 4251.

Sato, Y.; Kaneko, H.; Bianchi, E.; Katacka, H. (1969). "Alkaloids from *Solanum congestiflorum*", en *J. Org. Chem.*, 4 (6): 1577-1582.

Zurcher, R. (1963). "Protonenresonanzspektroskopie und Steroidstruktur II. Die Lage der C-18 und C-19Methylsignale in Abhängigkeit von den Substituenten am Steroidgerüst", en *Helv. Chim. Acta*, 46: 2054.