

COMUNICACION CORTA

AISLAMIENTO DE JURUBIDINA E ISOJURUBIDINA A PARTIR DE LAS RAICES DEL *SOLANUM CRISTALENSE* AMSH

A. Ferrer, U. Mandilego, J. Borrego,* F. Coll,* C. Pérez,* J.L. Mola* y H. Anaya.**

Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Avenida Universidad entre Ronda y Calle G, Vedado,
*Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución,
Ciudad de La Habana. **Instituto Superior Pedagógico de Manzanillo, Granma, Cuba.

Recibido: 10 de mayo de 1996.

La familia Solanaceae consta de 85 géneros con más de 2 300 especies, distribuidas en todo el mundo. El género más amplio es el *Solanum* con aproximadamente 1 500 especies, la mayoría de las cuales se encuentran en América Latina.¹

Sus componentes típicos son alcaloides esteroidales, los que se encuentran en las plantas en forma de glicósidos y que por hidrólisis ácida o enzimática producen alcalinas esteroidales. La solasodina es la más frecuente y también la más importante, ya que puede transformarse químicamente en ADP, intermediario obligatorio en la obtención de la mayoría de los fármacos esteroidales. En Cuba, existen más de 30 especies de este género, algunas con rendimiento superior al 1,5 % de solasodina o diosgenina.²⁻⁴

En el presente trabajo se expone el estudio fitoquímico de las raíces del *Solanum cristaleense* Amsh., especie endémica que crece en la Sierra Cristal, Provincia de Santiago de Cuba.

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro IR-70Ca ri Zeiss, con el empleo de pastillas de KBr y los espectros UV en un equipo Carl Zeiss Specord UV-Vis.

Los espectros de masa fueron registrados a 70 eV en un espectrómetro JEOL JMS-DX-300.

Los espectros de RMN ¹H y RMN ¹³C fueron obtenidos en un equipo JEOL FX-90Q, con el empleo de CDCl₃ y como estándar interno TMS.

Los puntos de fusión y las propiedades físicas se determinaron en un equipo MK 69/2260F Rank Kustner y el poder rotatorio en un equipo Carl Zeiss Polamat A.

Extracción y aislamiento de los aglicones

El *Solanum cristaleense* Amsh. se colectó en 1990 en la Sierra Cristal, Provincia de Santiago de Cuba. El material vegetal (raíces) fue secado a la sombra, luego en estufa a 50-60 °C y molido a polvo fino.

Para la extracción de los aglicones, se empleó el método descrito por Mola¹ y se lograron separar cromatográficamente del crudo de aglicones seis compuestos.

Compuesto I

El espectro IR mostró una banda ancha en 3 550 cm⁻¹ ν_{OH} y las cuatro bandas en 986, 923, 899(f) y 863 cm⁻¹, características de sapogeninas esteroidales en 25 R. El espectro de líneas mostró el ión molecular M⁺ en m/e 414 y el pico

base en m/e 139 y los iones fragmentos típicos de una sapogenina esteroideal. Estos datos coincidieron con los reportados para la diosgenina.³ Por ello, se identificó al compuesto como la diosgenina.

Compuesto II

El espectro IR mostró las bandas típicas de un sistema espirosolano.⁵ El espectro de línea mostró el ión molecular M⁺ en m/e 413 y el pico base en m/e 114, así como los iones fragmentos típicos de un espirosolano. La identificación de este compuesto se realizó mediante punto de fusión mixto y comparación de los espectros IR de II con una muestra auténtica de solasodina obtenida del *Solanum globiferum*.²

Compuesto III

El espectro IR exhibió una banda en 3 020 cm⁻¹ correspondiente al alargamiento C-H vinílico. Además, aparecieron las bandas propias de un sistema espirosolano.⁵ El espectro UV presentó una banda en 236 nm y un coeficiente de extinción de 25 800, característico de los ^{3,5} esteroides.⁶ El espectro de líneas mostró el ión molecular en m/e 395 y el pico base en m/e 138, típico de los espirosolanos. Estos datos coincidieron con los reportados para el solasodieno, aislado del *Solanum erianthum*.⁷

Compuesto IV

El espectro IR mostró señales típicas de espirosolanos.⁸ El espectro de líneas mostró el ión molecular en m/e 413 y el pico base en m/e 114, lo cual confirmó la estructura del espirosolano.⁸ Teniendo en cuenta la diferencia en el R_f y TF con los valores reportados para la solasodina, se compararon los datos correspondientes al compuesto IV con los del tomatidénol, cuyos valores coincidieron. Por ello, se propuso para aquel la estructura de este último.

Compuesto V

El espectro IR mostró las bandas típicas de las sapogeninas esteroidales 25 R.⁵ El espectro de masas mostró el ión molecular en m/e 432 y el pico base en m/e 139, típico de los espirostanos.⁷ El resto de los iones fragmentos indicaron la existencia de una sapogenina esteroideal dihidroxilada en el núcleo esteroideal. Estos datos coincidieron con los reportados para la clorogenina.⁹ La identificación de este compuesto con la clorogenina se realizó por comparación con una muestra auténtica obtenida del *Solanum aculeatum*.⁹

Compuesto VI

El espectro IR mostró bandas en $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ (NH_2) y en $985, 925, 900$ y 860 cm^{-1} , características de las sapogeninas esteroidales. El espectro de masas presentó el ión molecular en $m/e\ 415$, lo cual indicó la presencia de un número impar de átomos de nitrógeno. El pico base en $m/e\ 139$ y los iones fragmentos en $m/e\ 126$ y 115 confirmaron la existencia de una estructura espiroestánica, sin sustituyentes en el anillo F.¹⁰

Por último, los fragmentos en $m/e\ 56$ y 82 corroboraron la presencia de un grupo amino en la posición del C_3 del esteroide.¹¹

RMN ^{13}C : $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$ (ppm): 1(37,2); 2(31,8); 3(51,0); 4(40,1); 5(45,3); 6(28,5); 7(32,2); 8(35,2); 9(54,4); 10(35,6); 11(21,1); 12(40,1); 13(40,7); 14(56,4); 15(31,8); 16(80,9); 17(62,2); 18(16,5); 19(12,3); 20(43,3); 21(14,3);

22(109,7); 23(26,0); 24(25,8); 25(27,1); 26(65,2); 27(16,1); 17'(32,4); 18'(16,5); 19'(12,3); 20'(41,7); 21'(14,5); 22'(109,3); 23'(31,5); 24'(28,9); 25'(30,3); 26'(66,9); 27'(17,1).

El espectro de RMN ^{13}C mostró 36 señales bien definidas, 27 de las cuales coincidieron con los valores reportados para la jurubidina.¹² Los restantes valores al ser comparados con los corrimientos químicos de los átomos de carbono del 17 al 27 de la antillarina, reportados por Rodríguez,¹³ coincidieron perfectamente, lo cual indicó que el compuesto en cuestión es una mezcla de dos 3-aminoespirostanos isómeros, la jurubidina y la isojurubidina.

La Tabla I aporta otros datos físicos y cromatográficos de interés de los compuestos aislados y la figura 1 la estructura base respectiva.

TABLA I
Otros datos físicos y cromatográficos correspondientes a los compuestos aislados

Compuesto	Tf ($^{\circ}\text{C}$) ^a	$[\alpha]_D^{25}$ ($^{\circ}$) ^b	Rf ^c	R ₁	R ₂	R ₃	Δ	xy
I Diosgenina	204-205	-125,7	0,65	$\beta\ \text{OH}$	H	$\alpha\ \text{CH}_3$	5	-O- =CH ₂
II Solasodina	199-200	-115	0,46	$\beta\ \text{OH}$	H	$\alpha\ \text{CH}_3$	5	=N-H =CH ₂
III Solasodieno	175-177	-190,5	0,70	H	H	$\alpha\ \text{CH}_3$	3,5	=N-H =CH ₂
IV Tomatidenol	234-235	-35	0,66	$\beta\ \text{OH}$	H	$\alpha\ \text{CH}_3$	5	=CH ₂ =N-H
V Clorogenina	274-275	—	0,65	$\beta\ \text{OH}$	$\alpha\ \text{OH}$	$\alpha\ \text{CH}_3$	—	-O- =CH ₂
VI Jurubidina	183-197	—	0,15	$\beta\ \text{NH}_2$	H	$\beta\ \text{CH}_3$	—	-O- =CH ₂
VI Isojurubidina				$\beta\ \text{NH}_2$	H	$\alpha\ \text{CH}_3$	—	-O- =CH ₂

^a Recristalizado de acetona.

^b Con el empleo de gel de sílice 60 F₂₅₄ (0,25 mm) y de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95:5) como fase móvil.

^c Con el empleo de gel de sílice 60F₂₅₄ (0,25 mm) y de CHCl_3 (saturado en NH_3)/ MeOH (90:10) como fase móvil.

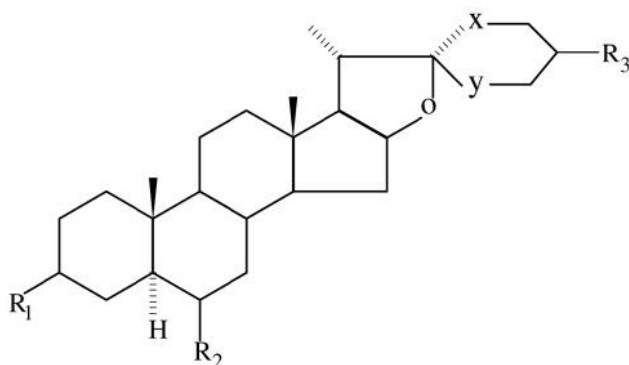


Fig. 1. Estructura base de los compuestos aislados.

CONCLUSIONES

De las raíces del *Solanum cristalense* Amsh. fueron aislados y caracterizados cinco compuestos esteroidales: diosgenina, solasodina, solasodieno, tomatidenol y clorogenina. Además, se obtuvo una mezcla de dos alcaloides esteroidales, que aunque no pudo ser resuelta en sus componentes, al

menos permitió identificarlos por sus datos espectroscópicos como jurubidina e isojurubidina.

BIBLIOGRAFIA

- Mola J.L. Tesis de Doctorado, Universidad de Humboldt, Berlín, 1975.
- Dopke W., Hess O., Padrón G. *Pharmazie*, **31**, 133, 1973.
- Coll F., Adam G., Basterrechea M., Vérez V. *Pharmazie*, **37**, 225, 1975.
- Dopke W., Mola J.L., Morán L., Palomino Z., Basterrechea M., Coll F. *Pharmazie*, **39**, 784, 1975.
- Wall M., Eddy C., McClennen M. and Klump M. *Anal.Chem.*, **24**, 1337, 1952.
- Fieser L. and Fieser M. *Steroids*, Reinhold Publish Corp. New York, 329, 1959.
- Mola J.L., Hess O., Dopke W. *Pharmazie*, **28**, 337, 1973.
- Ripperger H. and Schreiber K. *The Alkaloids*, **XIX**, 81, 1981.
- Coll, F. Estudio fitoquímico del *Solanum bahamense* L. y del *Solanum dyimacanthum*. Tesis de Doctorado, Universidad de la Habana, Cuba, febrero, 1985.
- Budzikiewicz H., Wilson J and Djerassi C. *Monasth Chem.*, **93**, 1033, 1962.
- Budzikiewicz H. *Tetrahedron*, **20**, 700, 1964.
- Bird J.G., Collins D.J., Eastwood F.W. and Exner R.H. *Aust. J. Chem.*, **32**, 797, 1979.
- Rodríguez L. Tesis de Doctorado, Universidad de la Habana, Cuba, 1989.