



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

## FACULTAD DE QUIMICA

ESTEROIDES ALCALOIDALES EN *Solanum marginatum* L

# TESIS



EXAMEN ESPECIALIZADO  
FAC. DE QUIMICA

*Que para obtener el Título de*

# QUIMICO

*Presenta*

**José Luis Galindo Miranda**

México, D.F.

1986



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

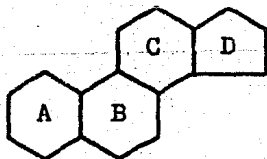
## I N D I C E

- I INTRODUCCION
- II GENERALIDADES DE *Solanum marginatum* l.
- III CUANTIFICACION DE SOLASODINA EN HOJAS  
VARAS Y FRUTO
- IV AISLAMIENTO DE UN NUEVO ALCALOIDE
- V CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS
- VI DISCUSION
- VII CONCLUSIONES
- VIII BIBLIOGRAFIA

## I INTRODUCCION

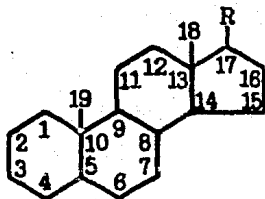
## INTRODUCCION

En los organismos vivos existe una amplia gama de sustancias con una marcada acción fisiológica, sustancias que se relacionan entre si por poseer un esqueleto básico, un núcleo fundamental (10,8) que es el perhidro-1,2 ciclo pentano fenantreno:



### PERHIDRO-1,2-CICLO PENTANO FENANTRENO

A este grupo de sustancias, se les ha denominado esteroides (del griego steros, sólido y eidos, semejante). Se caracterizan por poseer una estructura molecular compleja de núcleos condensados, esencialmente tres anillos no aromáticos



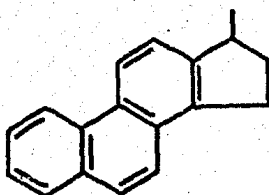
### ESTRUCTURA FUNDAMENTAL DE ESTEROIDES

cada uno de ellos con seis átomos de carbono y un anillo de

cinco átomos de carbono. Presentan sustituyentes de naturaleza variada así como diferentes grados de insaturación.

Esta estructura fundamental se revela en diversos casos importantes, haciendo reaccionar a la sustancia con un fuerte agente deshidrogenante, como por ejemplo el selenio.

El producto de la reacción es un hidrocarburo aromático, el metil ciclo penteno fenantreno denominado también como hidrocarburo de Diels.



#### HIDROCARBURO DE DIELS

Los esteroides constituyen una clase de compuestos que, con las grasas, hidratos de carbono y las proteínas, son constituyentes celulares primarios de vegetales y animales.

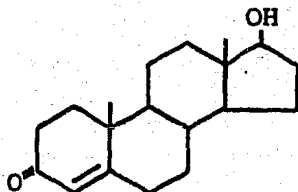
Los esteroides son monoalcoholes de alta masa molecular, que se caracterizan por la presencia de una función oxihidrilo en el carbono secundario de posición tres, además de poseer una insaturación en los carbonos cinco y seis ( $\Delta^5$ ).

Son sólidos cristalinos que se clasifican según su origen en: Zoosteroides (origen animal), Fitosteroides (origen vegetal), y Micosteroides (origen fungi).

En la actualidad, la química farmacéutica ha mostrado un amplio desenvolvimiento en el campo de las hormonas sexuales, como las que secreta la tiroides. Estos esteroides específicos son producidos por las glándulas de secreción interna, como la pituitaria, la tiroidea y paratiroidea, las cápsulas suprarrenales y las del sistema genital.

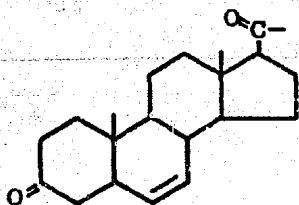
Estas glándulas controlan el crecimiento, regulan la respuesta del organismo a toda clase de esfuerzos, ponen en movimiento sus defensas y gobiernan el desarrollo de la madurez sexual. Están íntimamente relacionadas con el metabolismo.

Las sustancias producidas por este tipo de glándulas son llamadas hormonas. Estas son vertidas en el torrente sanguíneo y presentan sus efectos regulatorios sobre otros órganos. Por ejemplo la testosterona se produce en los testículos y es la principal hormona sexual masculina. Es la responsable de los caracteres sexuales secundarios que se desarrollan durante la pubertad en el hombre y en los animales machos, siendo necesaria en los adultos para la potencia sexual.



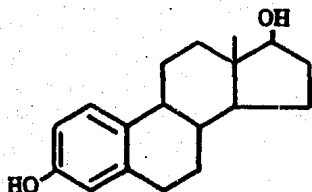
TESTOSTERONA

Hay dos clases distintas de hormonas sexuales femeninas. La progesterona u hormona principal del cuerpo luteo, constituye un ejemplo de uno de los tipos. Su función más importante es el mantenimiento del embarazo. La progesterona también actúa como precursora en la biosíntesis de la testosterona.



PROGESTERONA

La segunda clase de hormona femenina, es el estrógeno estradiol. Actúa como regulador sobre el estro (o celo) y los ciclos menstruales.



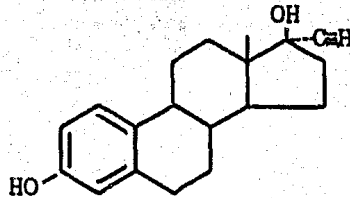
ESTRADIOL

El estradiol presenta aromaticidad en el anillo A,



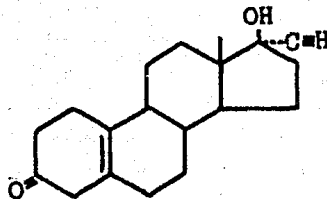
perdiendo así el metilo en la posición C10. La hormona sexual masculina testosterona, es un precursor en la biosíntesis del estradiol.

Los estrógenos presentan utilidad clínica en los padecimientos hormonales menopáusicos. Se han encontrado derivados sintéticos del estradiol. Así tenemos el 17  $\alpha$ -etinil estradiol, que presenta una mayor actividad a la normal.



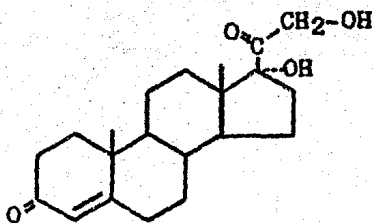
17  $\alpha$ -ETINIL ESTRADIOL

Otra modificación es el Enovid, compuesto cetónico relacionado con el 17  $\alpha$ -etinil estradiol que es un anticonceptivo oral muy eficaz.



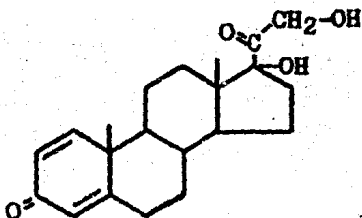
ENOVID

Una extensa variedad de funciones necesarias para la vida, estan gobernadas por las hormonas secretadas en las glándulas suprarrenales. De estas hormonas la más conocida es la cortisona, que ha aparecido como un medicamento con definitiva influencia en artritis reumatoide crónica, en fiebre reumática y otros padecimientos en los que actúa como agente desinflamante.



CORTISONA

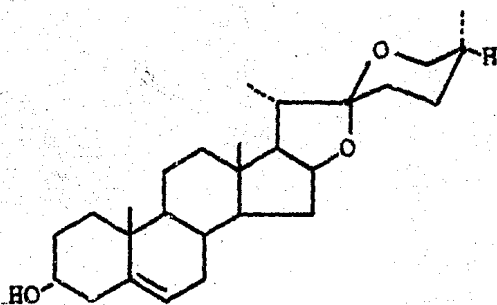
De igual manera que a las hormonas sexuales se les han hecho modificaciones químicas, a la cortisona también, llegando a la obtención de numerosas sustancias análogas, no naturales, como es el caso de la prednisona,



PREDNISONA

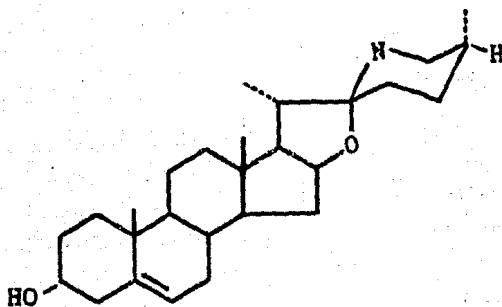
que presentan una mayor actividad en usos médicos determinados.

La gran demanda actual de medicamentos relacionados con la cortisona, hormonas sexuales y anticonceptivos orales, exige una fuente de materias primas esteroidales adecuadas, abundantes y económicas. El costo de la síntesis total de la cortisona, asciende a \$70,000.00 m.n. (unos U.S. \$200.00) por gramo, motivo por el cual se han buscado rutas alternativas (7,9). Actualmente las mejores materias primas disponibles son la diosgenina (9), extraída de tuberculos de *Name*, del género *Discorea* de México,



DIOSGENINA

y de la solasodina (2,3,5,8,12,13,20,22,23), extraída principalmente del fruto del género *Solanum*.



SOLASODINA

Mediante la utilización de la síntesis parcial de la cortisona y de las materias primas naturales, se logra abatir hasta en un 98% el costo de producción.

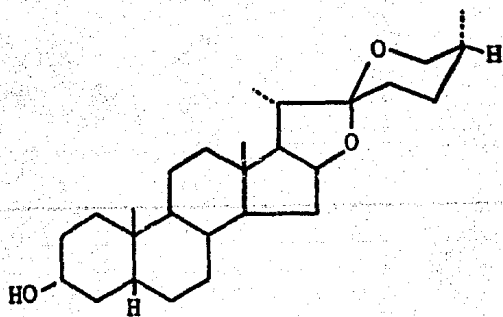
La diosgenina aparece naturalmente como un glicósido de la planta, es decir, como una saponina, nombre asignado por la cualidad de producir espuma en solución acuosa.

Las saponinas son comunmente extraídas con etanol o agua caliente (18), seguidas de una evaporación al vacío; alternativamente pueden ser extraídas con etanol y precipitadas con éter. Por hidrólisis con ácidos o enzimas, se obtiene una sapogenina (C-27) y numerosos azúcares.

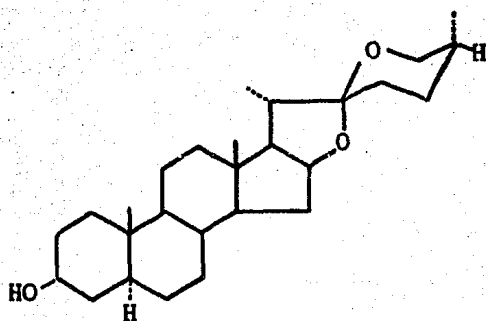
#### T A B L A D E S A P O G E N I N A S

SAPONINA	SAPOGENINA	AZUCARES (moléculas)	FUENTE NATURAL
Tigonina	Tigogenina	2 glucosas 1 galactosa 1 xilosa	D. lanata
Diosmina	Diosgenina	1 glucosa 1 ramosa	D. tokora
Esmilonina	Esmilagenina	5 azúcares	Yuca shotti smilax
Amole	Tigogenina	3 glucosas 1 galactosa 2 ramosas	Chlorogalum pomeridianum

A continuación se muestran las estructuras de la esmilagenina y tigenina:



ESMILAGENINA



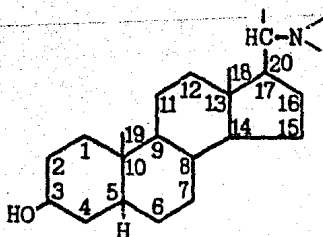
TIGOGENINA

La solasodina a pesar de su gran semejanza con la

diosgenina, pertenece a otro tipo de sustancias, llamadas esteroides alcaloidales, que son esteroides naturales con un nitrógeno insertado en la molécula (22).

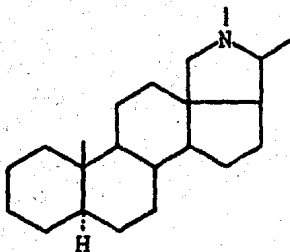
Varias sustancias han sido descritas, en las cuales la función nitrógeno esta colocada en diferentes posiciones del esqueleto esteroidal.

Así tenemos a los derivados del 20-amino pregnano



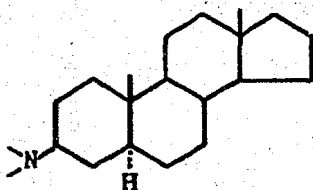
### 20-DIMETILAMINO-3 $\beta$ OL-5 $\alpha$ PREGNANO

Los derivados del conanino, que presentan un grupo 18-20 imino.



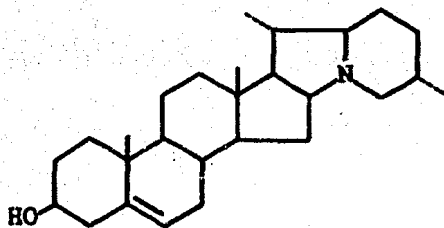
### 5 $\alpha$ CONANINO

Los derivados del 3 amino pregnano.



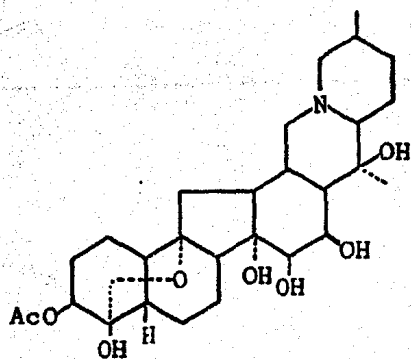
3  $\beta$  -DIMETILAMINO-5  $\alpha$ -PREGNANO

Los derivados de la solanidina, en la cual el nitrógeno forma parte de un ciclo de cinco y seis miembros en los anillos terminales.



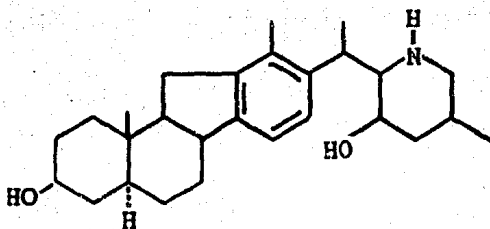
SOLANIDINA

Los derivados de la cevina, como por ejemplo la veratrina y zigadenina caracterizadas por una gran cantidad de oxihidrilos sustituyentes y el nitrógeno formando parte de dos anillos de seis miembros (5,16).



Z I G A Z I N A  
(3 monoacetato de zigadenina)

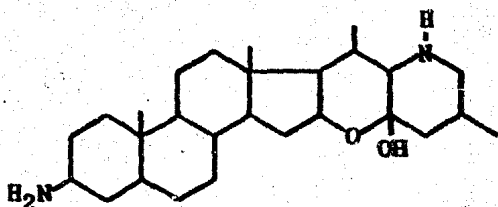
Los derivados de la veratramina (16), presentan un anillo aromático y el nitrógeno insertado en un anillo de 6 miembros. Como ejemplo tenemos la dihidroveratramina.



DIHIDROVERATRAMINA

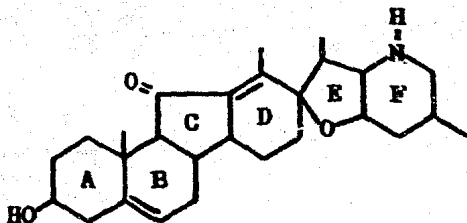
La solanocapsina es un alcaloide poco usual. Presenta dos funciones nitrogenadas, una en la posición 3 y otra forma parte de un heterociclo de seis miembros.





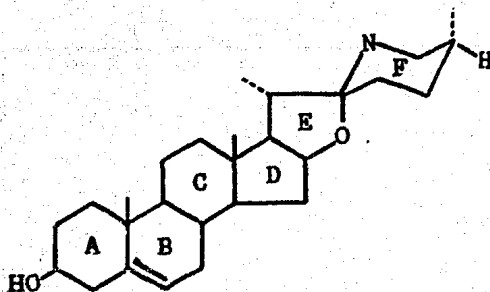
### SOLANOCAPSINA

Los derivados de la jervina, que presentan dos dobles ligaduras  $\Delta 5$  y  $\Delta 13,16$ , tienen al nitrógeno colocado en el último anillo (anillo F).



### JERVINA

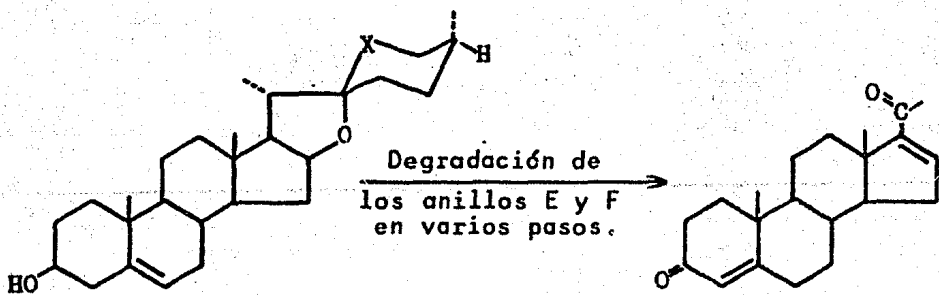
Finalmente tenemos a la solasodina y alcaloides derivados. Este grupo es muy semejante estructuralmente a las sapogeninas esteroidales, en los cuales el heteroátomo del anillo F en lugar de ser oxígeno es nitrógeno.



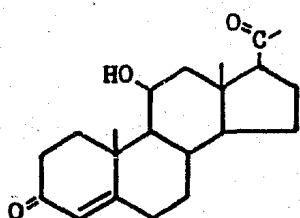
### S O L A S O D I N A

Por degradación de los anillos E y F en la solasodina y diosgenina en varias etapas sencillas, se obtiene hasta un 60% de rendimiento la 16-dehidroprogesterona, que mediante las reacciones químicas adecuadas, se obtienen anticonceptivos, hormonas sexuales y medicinas del tipo de la cortisona. Esas últimas contienen en el carbono 11 (C 11), una función oxigenada, que químicamente es difícil de obtener. Así se encontró un método enzimático por acción del moho *Rizopus nigricans*, que con un 90% de rendimiento y transcurriendo con una notable selectividad, efectúa la conversión directa de la progesterona a la 11- $\alpha$ -hidroxiprogesteroona, la cual es empleada como materia básica para la síntesis en gran escala de la cortisona y productos derivados.

A continuación se presenta el esquema condensado de la síntesis de cortisona a partir de solasodina o diosgenina según sea el caso:



X=NH en la Solasodina  
X=O en la Diosgenina



11α-Hidroxiprogesterona

Hormonas corticoidales

16.-Dehidroprogesterona

Varios pasos  
incluyendo un paso  
enzimático

Hormonas Sexuales

### SINTESIS DE CORTISONA

**II GENERALIDADES DE *Solanum marginatum* L**

## GENERALIDADES DE *Solanum marginatum* L.

La necesidad de encontrar nuevas fuentes de materias primas para la fabricación de hormonas sexuales, anticonceptivos, cortisona y derivados, nos condujo a la búsqueda de una planta mexicana, accesible para así efectuar su análisis.

La planta elegida fue *Solanum marginatum* L, que además de presentar en su composición el esteroide alcaloidal de nuestro interés, la solasodina, (2,4,9,10), ha sido utilizada en México desde épocas anteriores como un medicamento natural con marcada acción cicatrizante sobre úlceras varicosas, aplicando compresas sobre la parte afectada, y como agente antihipertensor mediante infusiones, haciendo uso en ambos casos de la planta total.

Por estas cualidades esta planta se vislumbra como un ejemplar con importantes perspectivas económicas y farmacológicas.

### CARACTERISTICAS BOTANICAS:

La planta *Solanum marginatum* L. pertenece a la familia de las Solanaceas (17). Esta familia se caracteriza por presentar flores actinomorfas o algo cigomorfas. Su caliz es pentadentado o pentapartido, su corola es rotada, con el tubo muy corto y el limbo abierto, plegado y pentadentado. Cinco estambres con las anteras libres y filamentos cortos.

Las anteras forman un cono en torno del estilo, dehiscentes por un poro apical.

La flor es el elemento principal para su clasificación. Esta constituida por un ovario bilocular multiovalado, con el estilo simple y estigma obtuso.

El fruto es una baya bilocular, multiseeminada, a veces bastante seca. Generalmente se presenta en forma de arbusto, armado de espinas o inerme. Las hojas se presentan partidas, enteras o pinadas y las flores se presentan en cimas extraaxilares.

Es una familia amplia compuesta alrededor de 90 géneros. Es muy importante económicamente por pertenecer a ésta, plantas alimenticias (14), además de ser una familia muy rica en alcaloides. Esta distribuida en regiones cálidas y templadas alrededor del mundo.

La clasificación botánica de esta planta es la siguiente:

División	Fanerógamas
Subdivisión	Angiospermas
Clase	Dicotiledoneas
Familia	Solanaceas
Genero	Solanum
Especie	marginatum l.

La planta *Solanum marginatum* L. se presenta en forma de arbusto de hasta 2 metros de altura, con las hojas y el tallo espinosos. La cara superior de las hojas es de color blanco verdoso y la inferior es lanuda-amarillenta, que miden hasta 18 cm. de largo por 13 cm. de ancho. Su flor es blanca, florece de agosto a finales de septiembre. El fruto es una baya de 2 a 3 cm. de diámetro, es de color verde-amarillento con sabor amargo y sin tegumento a diferencia del tomate.

Es una planta de origen africano. A continuación se presenta su hábitat mundial:

En América se encuentra en México, Colombia, Ecuador y en la porción más oriental del Brasil.

En África se encuentra en la zona de las sabanas que se localiza a uno y otro lado de la región de las selvas ecuatoriales. En Guinea, sur de Mali, Alto Volta, Norte de Togo y Dhomey; centro y norte de Nigeria, sur de Chad, sureste de Sudán hasta las montañas de Etiopía y las del territorio de Uganda.

En Asia, en la cuenca del Indo, gran parte del Ganges en el Dekan y partes de Indochina.

En la ciudad de México, la encontramos en sus alrededores, como por ejemplo la Cañada de Contreras, Santa Fé, el Desierto de los Leones, Cuajimalpa y en estados como Hidalgo, Michoacán y Guerrero.

El nombre común varía según la región donde se encuentre, así en la periferia del Distrito Federal se

le conoce como Sosa, mientras que en Guerrero se conoce como Cabalonga y Mala mujer en Michoacán.

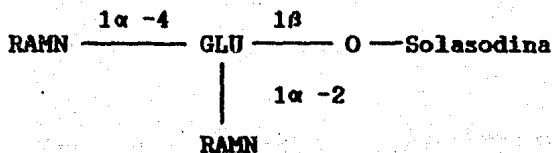
### GLICOALCALOIDES PRESENTES EN *Solanum marginatum* L.

La solasodina se encuentra en forma de glicósido en las plantas. El glicósido está compuesto por una cadena de azúcares unida al esteroide alcaloidal o aglicón (llamase de glucósido y aglicón en caso de que los azúcares sean solo glucosa).

Se han reportado en la literatura los siguientes glicoalcaloides (2,4,11,13,22).

- Solamargina:

Es un glicoalcaloide que presenta una triosa (22) formada por dos moléculas de ramnosa y una de glucosa, siendo el aglicón la solasodina.

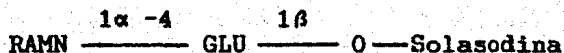


### SOLAMARGINA



-  $\beta$  Solamargina:

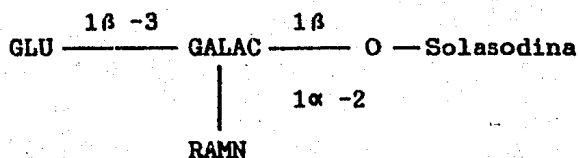
Este glicoalcaloide (13) presenta una molécula menos de ramnosa que la Solamargina, es decir, está constituida por una molécula de ramnosa y una de glucosa.



SOLAMARGINA

- Solasonina:

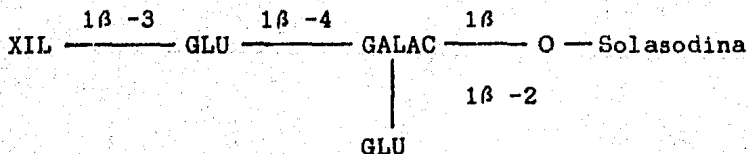
Es un glicoalcaloide formado por una solatriosa (22), que presenta una molécula de glucosa, una de galactosa y una de ramnosa. Su aglicón es la Solasodina.



SOLASONINA

-Tomatina:

Este glicoalcaloide presenta una molécula compuesta por una tetraosa: dos moléculas de glucosa, una de galactosa y otra de xilosa (2). Su aglicón es la Solasodina.



### TOMATINA

#### - Solasodamina:

Recientemente se encontró un tetrasacárido derivado de la Solasodina, la Solasodamina, encontrándose en *S. auriculatum*, *S. sodomaeum* y *S. marginatum*.

El tetrasacárido presenta una molécula de glucosa, dos de ramnosa y una de galactosa. El orden en que se encuentran presentes aun no ha sido esclarecido.



### SOLASODAMINA

Este tetrasacárido fue aislado en frutos verdes colectados en agosto. Así mismo la Solamargina ha sido aislada en frutos colectados hacia el mes de abril (4).

La Solamargina y la Solasodamina, ambas derivadas de la Solasodina coexisten en la planta como triosa y tetraosa respectivamente, siendo la combinación de azúcares variable.

### III CUANTIFICACION DE SOLASODINA EN HOJAS, VARAS Y FRUTO

## CUANTIFICACION DE SOLASODINA EN HOJAS, VARAS Y FRUTO

La planta fue recolectada en las inmediaciones del Desierto de los Leones, D.F. hacia el mes de agosto, mes en que florece la planta. Se clasificó en el Instituto de Biología de la U.N.A.M., como *Solanum marginatum* l.

Seca y molida la planta, se pesaron las cantidades obtenidas de cada una de las partes: 34.5 g. del fruto, 15.57 g. de hojas y 22.18 g. de varas.

### AISLAMIENTO DE ALCALOIDES.

Se eligió el método de extracción con disolventes orgánicos (8,19,22), por presentar ventajas de extracción selectiva y su evaporación no necesita de condiciones tan enérgicas como las necesarias para el agua.

El método consiste en una serie de extracciones en soxhlet, aparato que provee de una eficiente extracción continua con un volumen pequeño de disolvente.

Las extracciones se inician con hexano, agente desengrasante que disuelve las sustancias no polares (esteroles, clorofila, etc.). En seguida se utiliza cloroformo que extrae sustancias de polaridad media y finalmente se utiliza como disolvente metanol, que actúa sobre las sustancias polares en las que se encuentran los glicocalcoides. Estos son hidrolizados con HCl al 10% a reflujo en un periodo de 4 Hrs.

En el producto de la hidrólisis se encuentran azúcares, alcaloides y demás sustancias polares, como las Sapogeninas. Los aglicones se separan efectuando una extracción clorofórmica ácida, donde están en forma de clorhidrato y no son solubles en cloroformo.

Se alcaliniza la solución acuosa hasta un pH=10, liberando los alcaloides que son inmediatamente extraídos con cloroformo.

Las fracciones clorofórmicas obtenidas se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evaporan a sequedad, obteniéndose un sólido café en los tres casos.

Los sólidos se controlaron en cromatografía de capa delgada utilizando como eluyente una solución de 7 partes de metanol por 3 de cloroformo junto con una muestra patrón de Solasodina, en placas duplicadas. Se revelaron con el reactivo de Dragendorff característico de alcaloides y con ácido sulfúrico 4N que revela las demás sustancias orgánicas.

Esta cromatografía en capa delgada demostró la existencia de solasodina y otras sustancias orgánicas en las partes estudiadas de la planta, presentando un Rf. de 0.69 para el patrón de solasodina.

En las varas se pudieron detectar varias sustancias alcaloidales una de las cuales motivó su estudio debido a su gran polaridad (Rf. 0.05), aún después de ser hidrolizado.

#### CUANTIFICACION

Una vez comprobada la presencia de la solasodina en

las partes estudiadas, se efectuó un análisis cromatográfico de gases para su cuantificación en las siguientes condiciones:

Columna 5% O.V.- Cromosorb G 60/80 in  
Flujo de Nitrógeno = 30 ml/min  
Velocidad de la carta = 0.5 cm/min  
Rango de temperatura = 120°- 300° C  
Velocidad de incremento en la temp. = 10°/ min.  
Tiempo inicial = 0 min  
Tiempo final = 10 min  
Temperatura del inyector = 250° C  
Temperatura del detector = 250° C

Para la calibración del aparato se utilizó el método del patrón interno, que consiste en colocar un volumen preciso de una solución de concentración conocida dentro del aparato y se corre en condiciones establecidas. Esta sustancia presenta un tiempo de retención determinado y característico en el cual el área correspondiente es proporcional a la concentración utilizada. Se colocan los datos obtenidos del patrón dentro del graficador computarizado, dejando un periodo de retención (RTW), en el tiempo de retención en el que apareció el pico principal, (en nuestra experimentación la ventana utilizada fue de 5% del tiempo de retención).

Después se corren las muestras problema, inyectando un volumen conocido del mismo, registrándose la cantidad de sustancia problema al relacionarse el área y concentración de

muestra patrón, con el área localizada en el periodo de retención.

En nuestro caso particular se calibró el aparato utilizando una solución clorofórmica de solasodina en una concentración de 35 mg/l.

**TABLA DE RESULTADOS DE LA MUESTRA PATRON**

Volumen inyectado = 1  $\mu$  l

Concentración = 35 mg/ml

Tiempo de retención Rt = 23.26 min

Área = 500450 unidades

Relación área altura A/H = 0.522

Porcentaje del área %A = 16.626

En iguales condiciones pero incrementando 10 veces el factor de respuesta, se corrieron las tres muestras, las cuales se disolvieron previamente en cloroformo y/o metanol según fuera su solubilidad.

De acuerdo al volumen de aforo se inyectaron las muestras problemas.

**TABLA DE RESULTADOS DE LAS MUESTRAS PROBLEMAS**

**DE Solanum marginatum**

	FRUTO	HOJAS	VARAS
Peso total (gr)	34.500	15.569	22.182
Peso de la fracción CHCl (mg)	966.600	345.600	239.200
Aforo (ml)	3.000	3.000	1.000
Volumen inyectado ( $\mu$ l)	4.000	4.000	1.000
Aumento del factor de respuesta	10.000	10.000	10.000
Tiempo de retención (min)	23.960	23.090	22.980

Cont.

TABLA DE RESULTADOS DE LAS MUESTRAS PROBLEMA

DE *Solanum marginatum*

	FRUTO	HOJAS	VARAS
Area x 10	2.645	0.083	0.024
Cantidad de solasodina (mg/ml)	1850.700	57.900	17.100
Solasodina (mg) por (g) de planta	3.742	0.260	0.072

FORMULA UTILIZADA

$$\frac{\text{mg solasodina}}{\text{g planta}} = \frac{\text{mg/ml CMP} \times \mu\text{l VIP} \times \text{ml Af}}{\text{AFR} \times \mu\text{l VI} \times \text{g PT}}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \text{ CPM} = \frac{\text{Cmp} \times \text{AMP}}{\text{Amp}}$$

donde:

CMP es la concentración de la muestra problema

VIP es el volumen de muestra patrón inyectado

Af es el aforo de la muestra problema

AFR es el aumento de factor de respuesta

VI es el volumen de muestra problema inyectado

PT es el peso de la planta

Cmp es la concentración de la muestra patrón

Amp es el área de la muestra patrón

AMP es el área de la muestra problema

La concentración de la muestra patrón (Cmp), se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:



$$\text{Cpm} = \frac{\text{Sg} \times \text{P}}{\text{Ac}}$$

donde:

Sg son los gramos de solasodina,

Ac es el volumen de aforo de la muestra

P es la pureza.

La pureza de la muestra fue calculada de acuerdo con los datos obtenidos del cromatograma # 1, en el cual aparecen los siguientes picos de impurezas:

RT (min)	Area %
10.16	0.015
11.17	0.068
11.63	0.039
20.45	0.178

El porcentaje del área debida a la solasodina, apareció con un tiempo de retención de 23.26 min y 16.626%, con lo cual podemos calcular la pureza de la siguiente forma:

$$P = \text{As} / \text{At}$$

donde:

As es el área por ciento de solasodina

y At es el área total (impurezas más solasodina)

#### **IV AISLAMIENTO DE UN NUEVO ALCALOIDE**

## AISLAMIENTO DE UN NUEVO ALCALOIDE

Los glicoalcaloides son alcaloides esteroidales de muy alta polaridad por poseer azúcares enlazados. En la experimentación realizada para cuatificar la solasodina, se efectuó un paso en el que se realizó la hidrólisis de éstos con el objeto de liberar al aglicón de los azúcares. Era pues de esperarse que los aglicones presenten una polaridad menor a la del glicoalcaloide correspondiente.

Al correr en capa delgada la cromatografía de los hidrolizados del fruto, hojas y varas, revelarse con el reactivo de Dragendorff (característico de alcaloides) y ácido sulfurico 4N ( revela las sustancias orgánicas), se encontró en las varas, además de la citada mancha de solasodina, una mancha naranja con un  $R_f = 0.05$  la cual se pensó que fuera un glicoalcaloide con enlaces azúcares-aglicon muy estables.

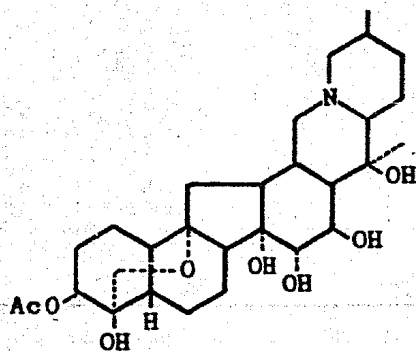
Se efectuó la hidrólisis, en condiciones más enérgicas (8 hrs. a reflujo), del supuesto glicoalcaloide para verificar el rompimiento de los enlaces de los azúcares.

Nuevamente se corrió la cromatografía en iguales condiciones ( 7 MeOH : 3 CHCl ) y volvieron a aparecer las manchas alcaloidales con un  $R_f$  de 0.05, tanto para el hidrolizado, como para el testigo.

Por lo general los enlaces de azúcar-aglicón no son tan estables, como para soportar una hidrólisis ácida en condiciones enérgicas, por lo que se supuso la existencia de un esteroide alcaloidal en cuya composición se encontraran grupos

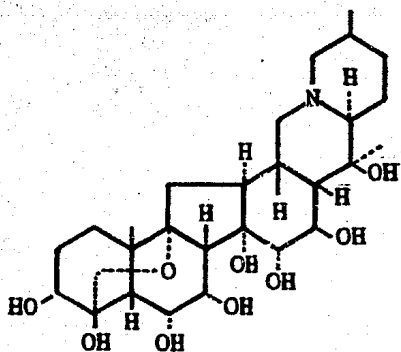


y derivados, como la zigazina,



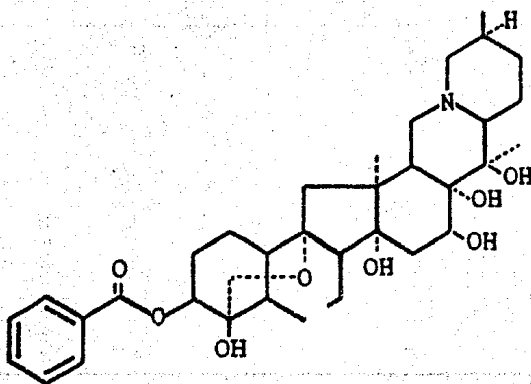
ZIGAZINA

la protoverina,



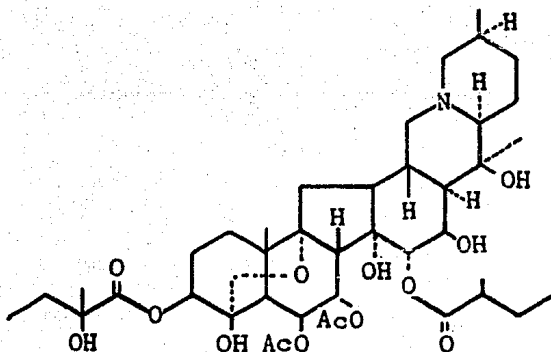
PROTOVERINA

la veratidina,



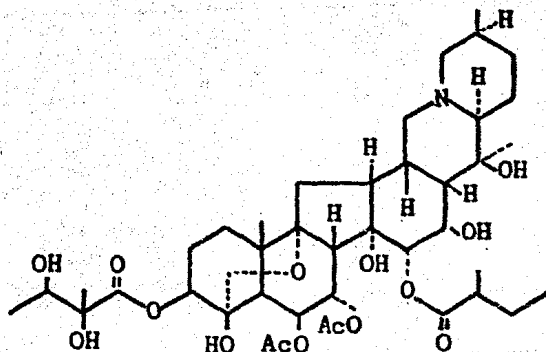
VERATIDINA

la protoveratina A,



PROTOVERATINA A

y la protoveratina B,



PROTOVERATINA B

todas ellas propias del género Veratum (3,5,10,12,16)

Sin embargo, en una revisión bibliográfica efectuada en el Chemical Abstracts, de 10 años a la fecha, bajo los nombres de Solanaceae, Solanáceas, Solanum y Solanum marginatum, no se encontró reportado ninguno de estos derivados esteroidales para el género Solanum.

Bajo estas premisas, se procedió a efectuar el aislamiento del alcaloide, a partir de las varas, parte donde se reveló su existencia por cromatografía en capa delgada para así poder efectuar los análisis correspondientes y elucidar su estructura.

#### AISLAMIENTO

Se recolectaron 2 kg de planta Solanum marginatum L. en los alrededores del Desierto de los Leones. Se identificó la planta como Solanum marginatum L. en el Instituto de

Biología de la U.N.A.M.

Se cortaron y separaron las varas de los frutos y hojas y se secaron al sol. Se molieron y pesaron 1000 g.

Se eligió el método de extracción con disolventes orgánicos. Esta vez solamente se utilizó metanol para atrapar las sustancias polares y su purificación se llevó a cabo por medio de una cromatografía en columna.

Se efectuó la extracción a reflujo por 8 hrs. Se filtró el extracto y se concentró a sequedad, obteniéndose aproximadamente 20 gr, de los cuales se tomaron 17.16 gr. del concentrado para correrlos en una cromatografía líquida en 427.5 gr de Celite: Florisil en una proporción de 3:1.

Se inició la primera elución con una mezcla de metanol: cloroformo en una proporción de 3:7 en 5 matraces de 500 ml en la cual aparecen sustancias poco polares.

La segunda elución se efectuó con una mezcla igual en 8 matraces de 200 ml. Aun no aparecen los glicoalcaloides.

La tercera elución se corrió con un eluyente de 5MeOH: 5CHCl<sub>3</sub>: 2.5 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> en 10 matraces de 50 ml. En esta fracción aparecen los glicoalcaloides.

La cuarta elución se efectuó con un eluyente de 7MeOH: 3CHCl<sub>3</sub> en 15 matraces de 50 ml. A partir del matraz # 3, aparece el alcaloide en cuestión FIV. La quinta elución se realiza con un disolvente más polar 2.5 CHCl<sub>3</sub>: 5MeOH: 2.5 NH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en 20 matraces de 50 ml. terminando de salir el alcaloide de alta polaridad.

La fracción FIV se separa en su parte soluble (FIVsa)



e insoluble (FIVia) en acetona.

La fracción FIVia se corrió en una columna de sílice de la cual solamente se pudo recuperar la fracción 141 y 142, eluidas con 9MeOH: 1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y que presentaron una mancha albina revelada con sulfato cérico y con reactivo de Dragendorff, el cual presentó un color albino, característico de las lactonas.

Continuando con nuestro alcaloide, éste se peracetiló y cromatografió en placa fina, encontrando 5 fracciones:

- A	Rf = 0.06
- B	Rf = 0.25
- C	Rf = 0.44
- D	Rf = 0.60
- E	Rf = 0.71

mismas que fueron extraídas en cloroformo.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo corridos en pastilla de KBr para las fracciones más acetiladas C, D, y E (# 3, 4, y 5). Los espectros de las fracciones D y E corridos en solución (# 6 y 7), sufrieron una hidrólisis por la humedad ambiental.

Se obtuvieron los espectros de RMN y masas para las fracciones D y E (# 8, 9 y 10, 11 respectivamente).

De la fracción FIV de varas se obtuvo el espectro de masas bajo las técnicas de Impacto electrónico y de Ionización química (# 12 y 13).

La fracción FIV se sometió a una silanización utilizando cloruro de trimetil silano, para darle una mayor

estabilidad al compuesto. De este derivado se obtuvieron los espectros de IR en pastilla y solución (# 14 y 15), de RMN (# 16) y de masas bajo la técnica Ionización química (# 17).

Bajo las mismas condiciones que los cromatogramas de gases para la cuantificación de solasodina en la planta total, se corrió la fracción FIV de las varas obteniéndose para el pico mayor un  $R_f$  de 15.84 min. Este pico también aparece en los demás cromatogramas, lo que nos indica que la sustancia estudiada está presente en la planta total.

V CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS

## **CROMATOGRAMAS**

**DATOS PROPORCIONADOS AL INTEGRADOR**

**HEWLETT PACKARD**

**% RTW**

**5**            **Porcentaje del intervalo requerido**

**RT**

**23.26**        **Tiempo de retención en el cual está abierto el  
intervalo o ventana.**

**AMT (mg)**

**35**            **Cantidad de solasodina colocada en el cromatógrafo**

**AMT/AREA**

**6.99x10<sup>-5</sup>**    **Relación calculada por el integrador.  
Factor de proporcionalidad el cual al multiplicarse  
por el área del problema, arrojará el resultado de  
la cantidad en (mg) directamente.**

**INTERPRETACION DEL CROMATOGRAMA**

**DE GASES # 1**

**MUESTRA PATRON DE SOLASODINA**

**RT (min)**

**23.26**

Es el tiempo de retención perteneciente a la muestra patrón de solasodina.

**AREA**

**500450**

Area correspondiente a la cantidad de solasodina introducida en el cromatógrafo.

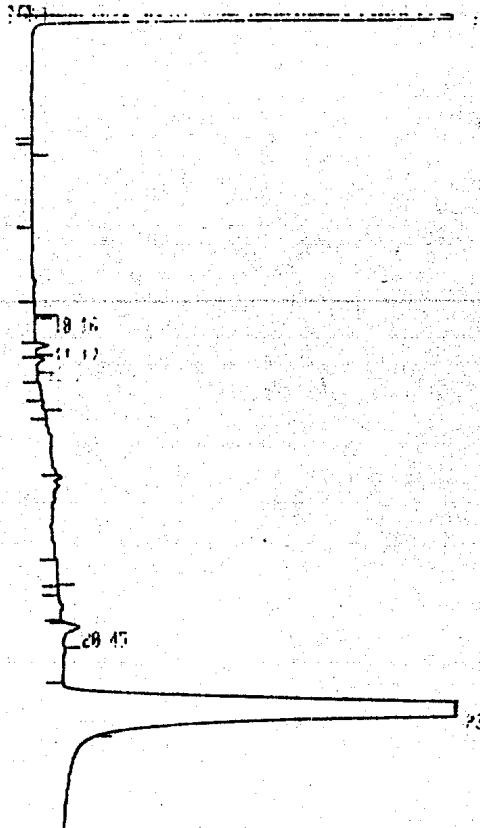
**AREA %**

**16.626**

Porcentaje de Area correspondiente a la fracción de solasodina en la solución, excluyendo el disolvente e impurezas.

LIST ZERO = 0.000

LIST ZERO = 0.000



STOP

RUN # 2

AREA:	RT	AREA	TYPE	AP/HT	AREA%
	0.29	2500900	PR	0.013	93.020
	10.16	456	BR	0.015	0.015
	11.12	2056	BR	0.14	0.062
	11.67	1180	BR	0.14	0.037
	20.45	5182	BR	0.253	"
	23.26	500450	PR	0.522	16.820

TOTAL AREA: 2610100  
MUL FACTOR: 1.0000E+00

EDIT CALIB

REF % RTW: 5  
% RTW: 5

CAL# 1

RT: 2 3 . 2 6  
ANT: 3 5  
ANT/AREA: . 0 0 0 0 6 9 9 7 3

CAL# 2

RT:

ESCAPE

LIST: CALIB

ESID

CALIB RUNS 1

REF % RTW: 5.00

% RTW: 5.00

CAL#

RT

ANT

ANT/AREA

1

23.26

3.5000E+01

6.9973E-05



INTERPRETACION DEL CROMATOGRAMA

DE GASES # 2

MUESTRA AISLADA EN EL FRUTO

RT (min)

23.96

Aparece el pico con el tiempo de retención característico de la solasodina

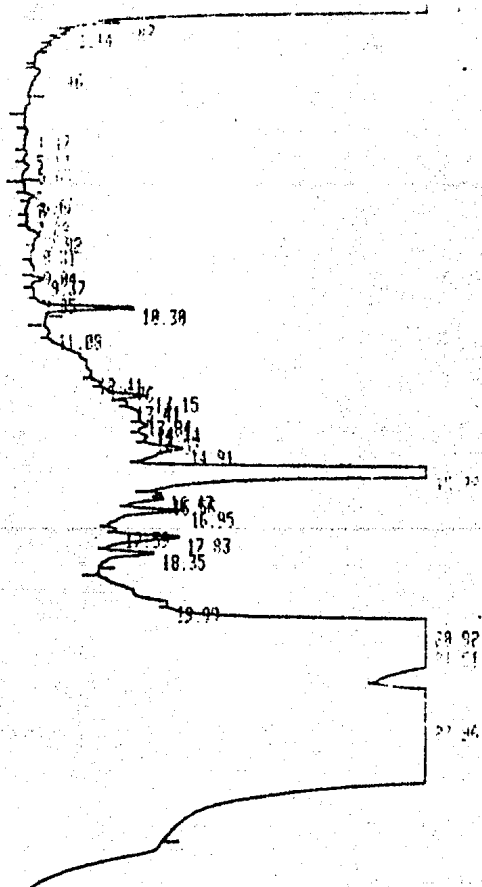
AMOUNT (mg)

1850.700

Cálculo interno de la cantidad de solasodina, derivado del estandar

10x

Aumento en la sensibilidad del detector del cromatógrafo



STOP

RUN # 10

ESTD

KT	AREA	TYPE	CALA	AMOUNT
23.96	2.6448E+07	VB	1	1359.200

TOTAL AREA= 2.6448E+07  
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

INTERPRETACION DEL CROMATOGRAMA  
DE GASES # 3  
MUESTRA AISLADA EN LAS HOJAS

RT ( min )

23.09

Aparece el pico con el tiempo de retención característico de la solasodina.

AMOUNT ( mg )

57.903

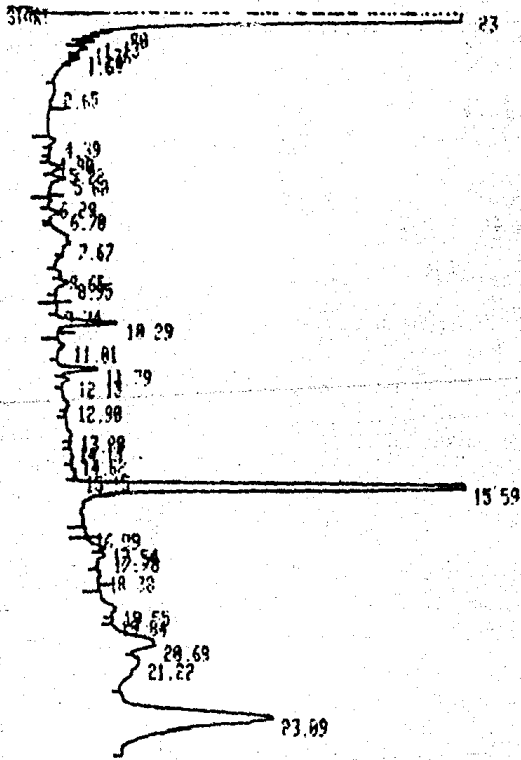
Cálculo interno de la cantidad de solasodina, derivado del estandar

10x

Aumento en la sensibilidad del detector del cromatógrafo

1/8x

Disminución en el factor de respuesta del integrador (sólo afecta la respuesta en la gráfica)



STOP

RUN # 12

ESTD	RT	AREA	TYPE	CALC	AMOUNT
	23.09	827510	VV	1	57.983

TOTAL AREA= 827510  
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

INTERPRETACION DEL CROMATOGRAMA

DE GASES # 4

MUESTRA AISLADA EN LAS VARAS

RT (min)

22.98

Aparece el pico con el tiempo de retención característico de la solasodina.

AMOUNT (mg)

17.066

Cálculo interno de la cantidad de solasodina, derivado del estándar

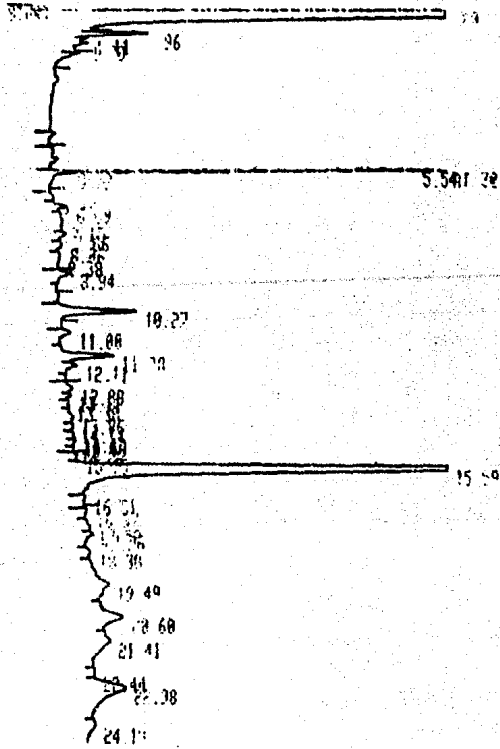
10x

Aumento en la sensibilidad del cromatógrafo

1/8x

Disminución en el factor de respuesta del integrador (sólo afecta la respuesta en la gráfica)

LIST ZERO = 0.00



STOP

RUN # 2

ESTD	AREA	TYPE	CHL#	AMOUNT
02.01	243966	UV	1	17.066

TOTAL AREA= 243966  
MUL FACTOR= 1.00E+00

## INTERPRETACION DEL CROMATOGRAMA

### DE GASES # 5

#### MUESTRA DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

RT (min)

15.84

Aparece el pico del alcaloide polar encontrado principalmente en las varas que aunque ya hidrolizado presentó igual polaridad.

AREA

1.12x 10

Area correspondiente

AR/HT

0.224

Area entre la altura de la misma

AREA %

11.385

Confirma ser de los compuestos más abundantes, como en la cromatografía en capa delgada.

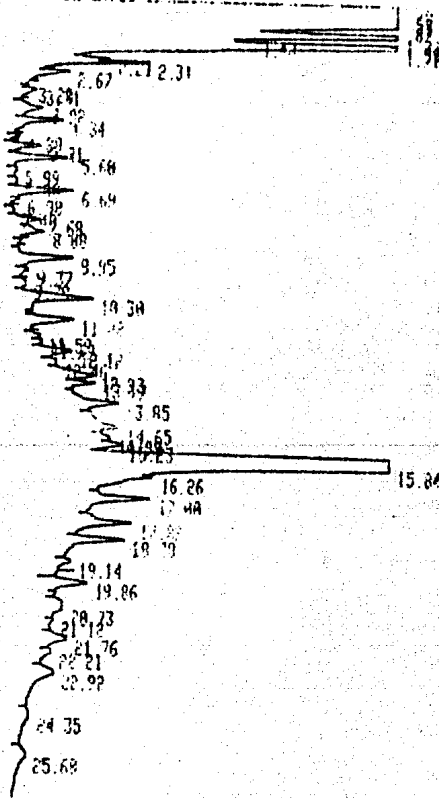
10x

Aumento en la sensibilidad del detector del cromatógrafo

1/8x

Disminución en el factor de respuesta del integrador

STOP



STOP

RUN # 13

ESID

RT	AREA	TYPE	CONC	AMOUNT
22.32	95580	VP	1	6.680

TOTAL AREA: 95580  
MUL FACTOR: 1.0000E+00



AREA#	RT	AREA	TYPE	AK-HIT	AREA
	0.28	5.3535E+07	SAB	0.129	74.340
	0.59	3460400	TPV	0.002	3.512
	0.71	1.5909E+07	TVV	0.167	16.230
	0.87	7665000	TPV	0.080	7.780
	1.33	1140000	TPV	0.112	1.157
	1.43	3250	TFP	0.035	0.007
	1.58	89013	TPV	0.053	0.091
	1.71	942710	TVB	0.085	0.157
	2.21	32098	TRV	0.091	0.033
	2.31	74727	TPV	0.095	0.076
	2.67	31563	TPP	0.143	0.032
	3.20	2393	TPV	0.068	0.002
	3.31	20301	TVV	0.179	0.021
	3.92	59040	TPV	0.269	0.060
	4.34	80780	TVV	0.105	0.062
	4.89	0625	TVV	0.124	0.007
	5.21	45203	TPV	0.162	0.041
	5.60	91938	TVV	0.160	0.093
	5.99	12623	TVV	0.213	0.017
	6.40	14208	TVV	0.232	0.014
	6.69	100000	TVV	0.173	0.102
	6.90	10039	TVV	0.129	0.016
	7.40	4128	TPV	0.190	0.004
	7.68	43450	TVV	0.172	0.044
	8.00	76127	TVV	0.277	0.077
	8.95	107640	TVV	0.211	0.109
	9.37	12913	TVV	0.142	0.013
	9.78	9522	TPV	0.192	0.010
	10.30	164800	TPV	0.254	0.157
	11.02	106150	TVV	0.242	0.108
	11.59	22551	TPV	0.199	0.024
	11.79	10000	TPV	0.222	0.009
	12.12	10000	TPV	0.268	0.005
	12.46	50000	TPV	0.225	0.054
	12.93	120150	TPV	0.244	0.121
	13.12	100000	TPV	0.117	0.120
	13.35	359150	TPV	0.115	0.367
	14.01	402710	TPV	0.219	0.417
	14.99	164700	TPV	0.252	0.107
	15.23	300000	TPV	0.215	0.207
	15.94	1.1011E+08	TPV	0.204	11.355
	16.70	100000	TPV	0.251	0.007
	17.00	100000	TPV	0.207	0.007
	17.30	100000	TPV	0.207	0.007
	17.60	100000	TPV	0.207	0.007
	17.90	100000	TPV	0.207	0.007
	18.20	100000	TPV	0.207	0.007
	18.50	100000	TPV	0.207	0.007
	18.80	100000	TPV	0.207	0.007
	19.10	100000	TPV	0.207	0.007
	19.40	100000	TPV	0.207	0.007
	19.70	100000	TPV	0.207	0.007
	20.00	100000	TPV	0.207	0.007
	20.30	100000	TPV	0.207	0.007
	20.60	100000	TPV	0.207	0.007
	20.90	100000	TPV	0.207	0.007
	21.20	100000	TPV	0.207	0.007
	21.50	100000	TPV	0.207	0.007
	21.80	100000	TPV	0.207	0.007
	22.10	100000	TPV	0.207	0.007
	22.40	100000	TPV	0.207	0.007
	22.70	100000	TPV	0.207	0.007
	23.00	100000	TPV	0.207	0.007
	23.30	100000	TPV	0.207	0.007
	23.60	100000	TPV	0.207	0.007
	23.90	100000	TPV	0.207	0.007
	24.20	100000	TPV	0.207	0.007
	24.50	100000	TPV	0.207	0.007
	24.80	100000	TPV	0.207	0.007
	25.10	100000	TPV	0.207	0.007

## ESPECTROS

ESPECTRO # 1

CARBONO 13

MUESTRA DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

CH Pico # 26

CH Picos # 23

CHO

HO-CH< Picos # 6 al 12 (Siete picos)

O=C< Picos # 1 y 2

INTERPRETACION:

Se distingue la existencia de siete grupos oxhidrilo  
unidos a CH.

Aparece un grupo cetónico.

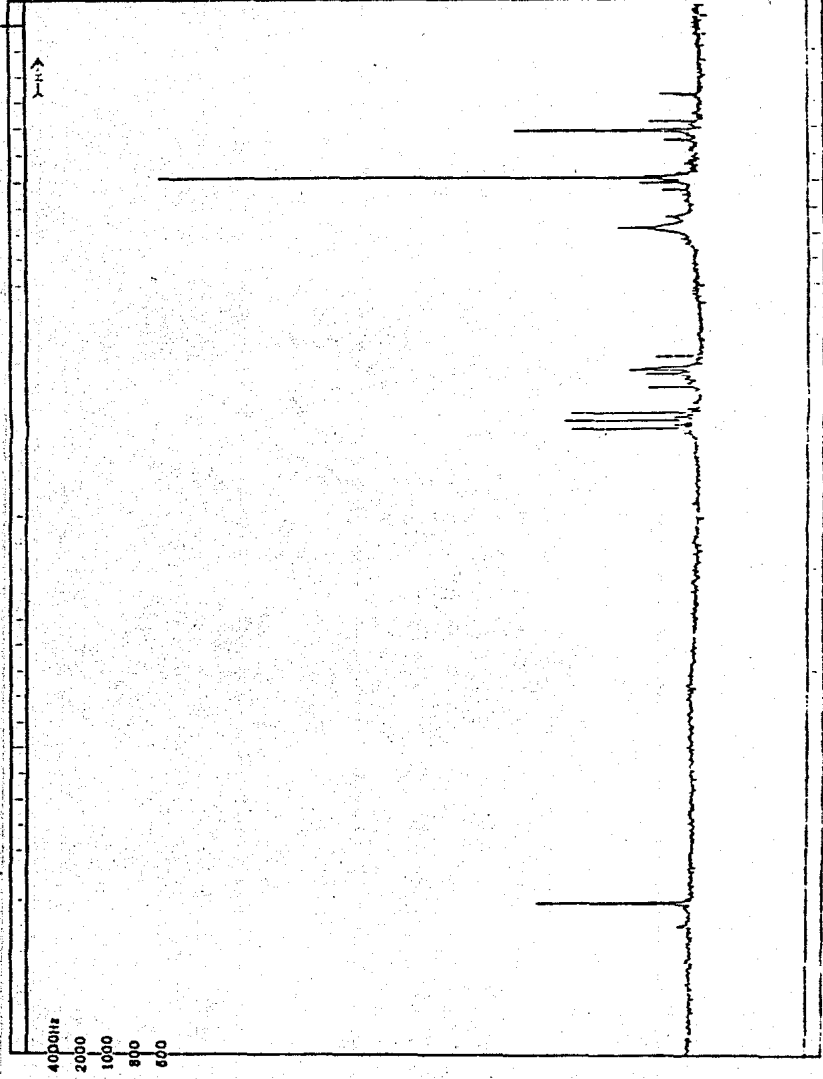
FT-80A SPECTRUM NO. 115  
 OPERATOR RS DATE 11/11/68  
 NUCLEUS C-13 FREQUENCY 25.28  
 SYNTHESIZER SETTING  
 EXPERIMENT NAME Acid  
 FILE NAME F 25.28  
 SAMPLE Acid

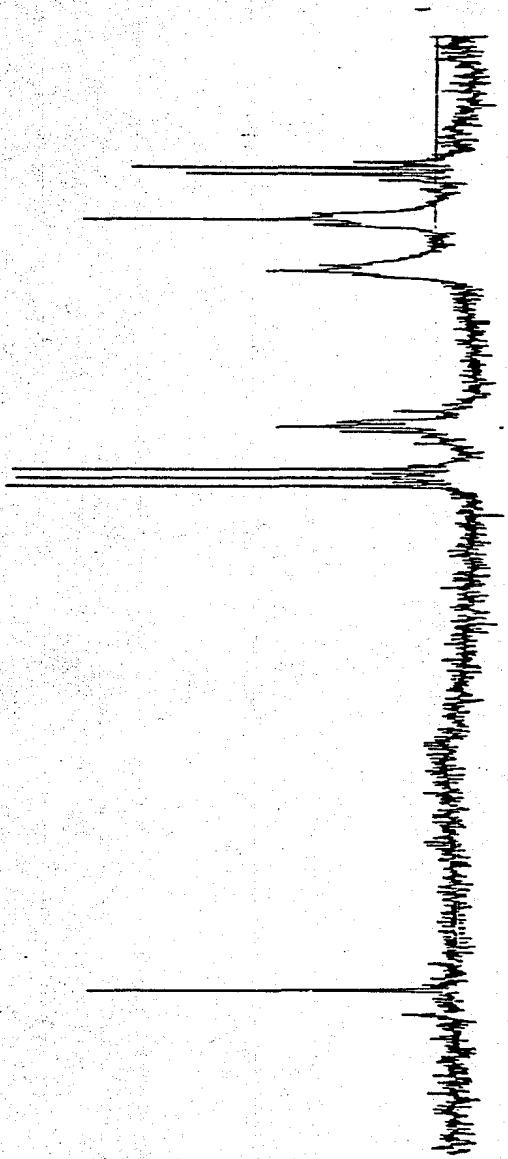
LOCK INTERNAL [ ] EXTERNAL [ ]  
 LOCK SIGNAL C  
 SPIN RATE 20 rpm TEMP 25 °C  
 INSERT 2 mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 2000 Hz  
 NO OF TRANSIENTS (NT) 256  
 ACQUISITION TIME (AT) 2.56 sec  
 PULSE WIDTH (PW) 10 sec  
 PULSE DELAY (PD) 10 sec  
 DATA POINTS (DP) 1024

TRANSMITTER OFFSET (TO) 0  
 HIGH FIELD [ ] LOW FIELD [ ]  
 RECEIVER GAIN (RG) 10  
 DECOUPLER MODE (DM) 0  
 DECOUPLER OFFSET (DO) 0  
 NOISE BANDWIDTH (NB) 10 MHz  
 ACQUISITION MODE (AM) 1

DISPLAY  
 SEIS ENHANCEMENT (SE) 0 sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) 2000 Hz  
 END OF PLOT (EP) 2000 Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 2000 Hz  
 END OF CHART (EC) 2000 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 1 Hz  
 REFERENCE LINE (RL) 0 Hz





ESPECTRO # 2

MASAS.

MUESTRA DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Impacto electrónico

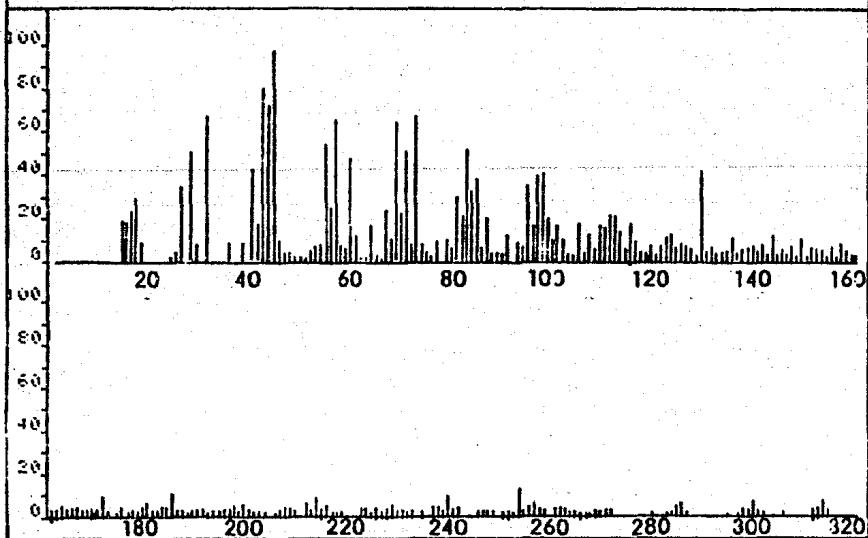
Fracción nitrogenada: m/e 112

Ultimo ión: m/e 551.5

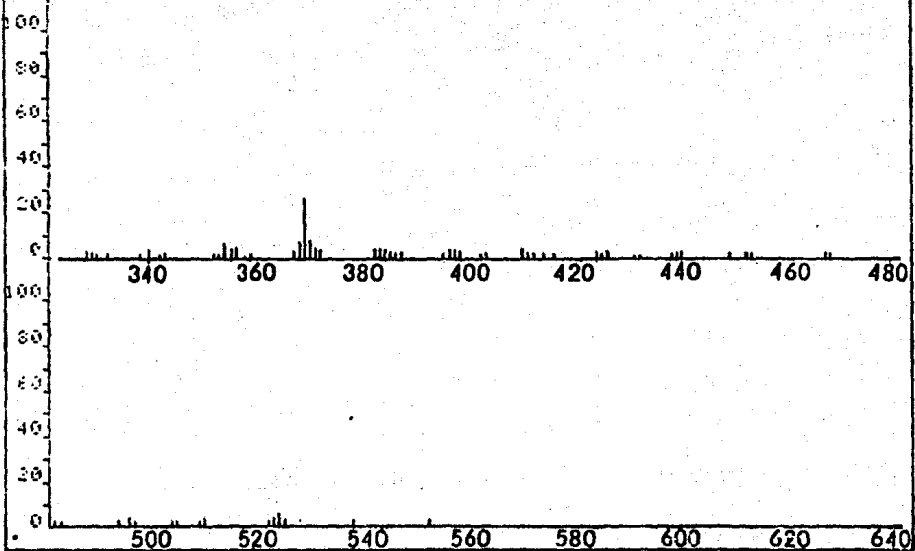
INTERPRETACION:

No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad. Se encuentra una fracción m/e 112 característica de los alcaloides esteroidales del tipo de la cevina.

LAST 4: 536.5, 1.6, 537.4, 2.3 550.7, 1.6 551.5, 2.3



LAST 4: 536.5, 1.6 537.4, 2.3 550.7, 1.6 551.5, 2.3





ESPECTRO # 3  
INFRARROJO  
FRACCION C DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH3 2960, 1462, 1382 cm<sup>-1</sup>

-CH2 2925, 2854 cm<sup>-1</sup>

CH INSATURADO

no aparecen

CHO

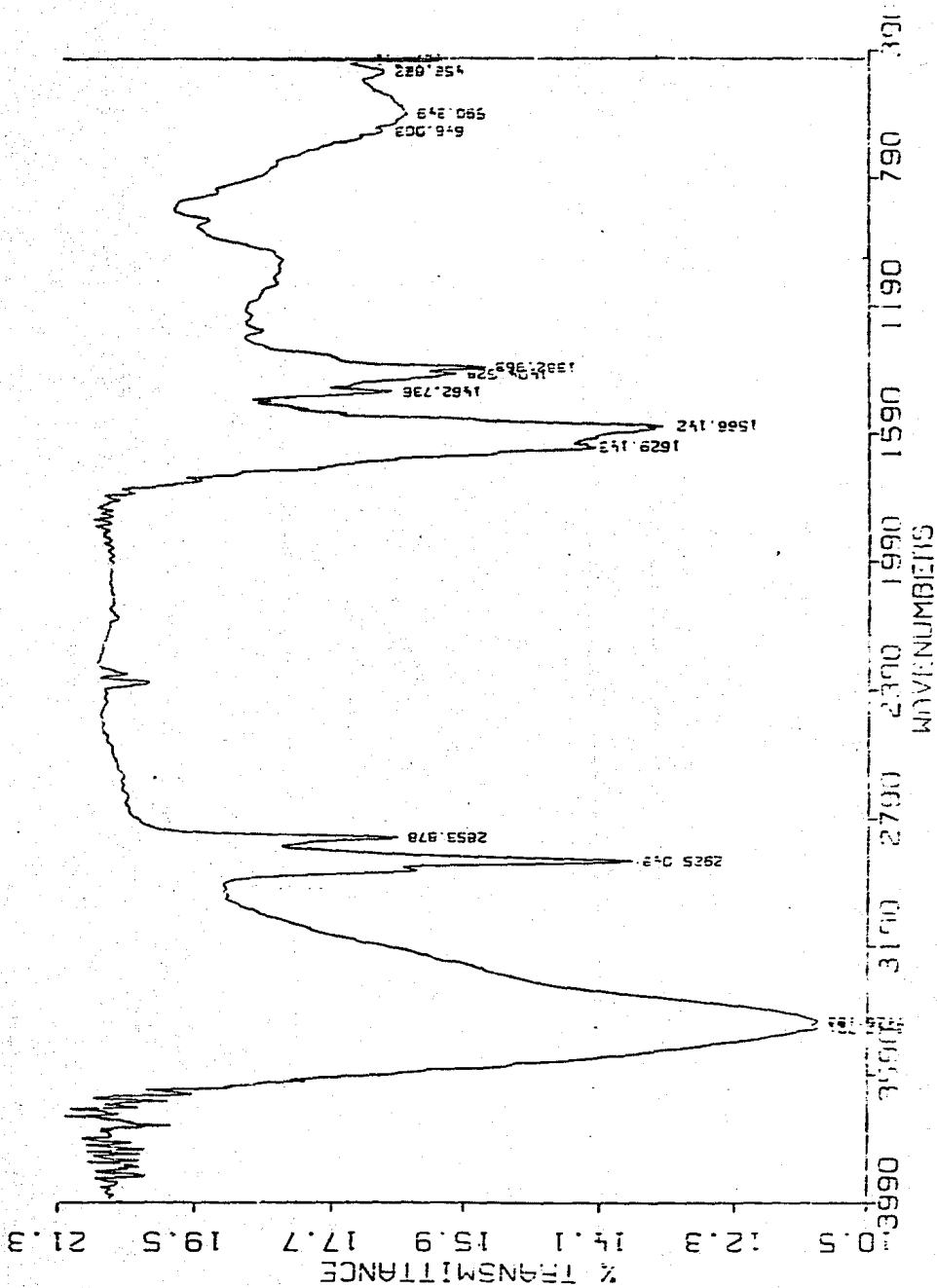
-OH 3447, 3426, 1404, 1150-1050 cm<sup>-1</sup>

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado. La fracción C sufrió una hidrólisis al ser corrida en pastilla de bromuro de potasio, muestra de ello son las bandas correspondientes a oxhidrilo.

DR. F. GARCIA C1/2/35 PASTILLA/KBR. L1/06/84

#3



ESPECTRO # 4

INFRARROJO

FRACCION D DERIVADO ACETILADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH3 2973, 1460, 1383 cm-1

-CH2- 2925, 2854 cm-1

CH INSATURADO

no aparecen

CHO

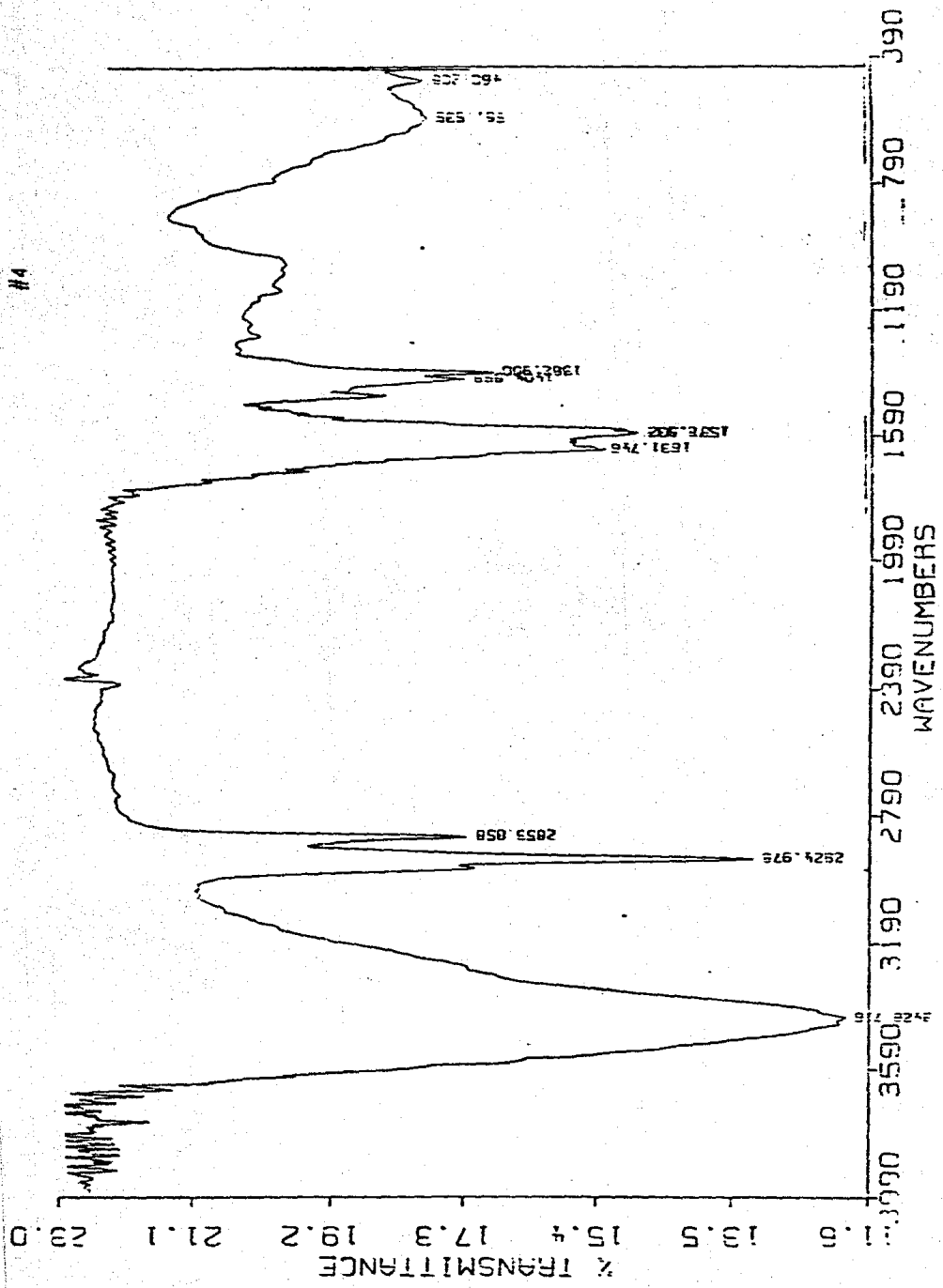
-OH 3447, 3426, 1405, 1129, 1068 cm-1

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado. La fracción D sufrió una hidrólisis al ser corrida en pastilla de bromuro de potasio, muestra de ello son las bandas correspondientes a oxhidrilo.

DR. F. GARCIA D1/2/35 PASTILLA/KBR 11/06/84

#4



ESPECTRO # 5

INFRARROJO

FRACCION E DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH<sub>3</sub> 2974, 1460, 1384 cm<sup>-1</sup>

-CH<sub>2</sub>- 2925, 2854 cm<sup>-1</sup>

CH INSATURADO

no aparecen

CHO

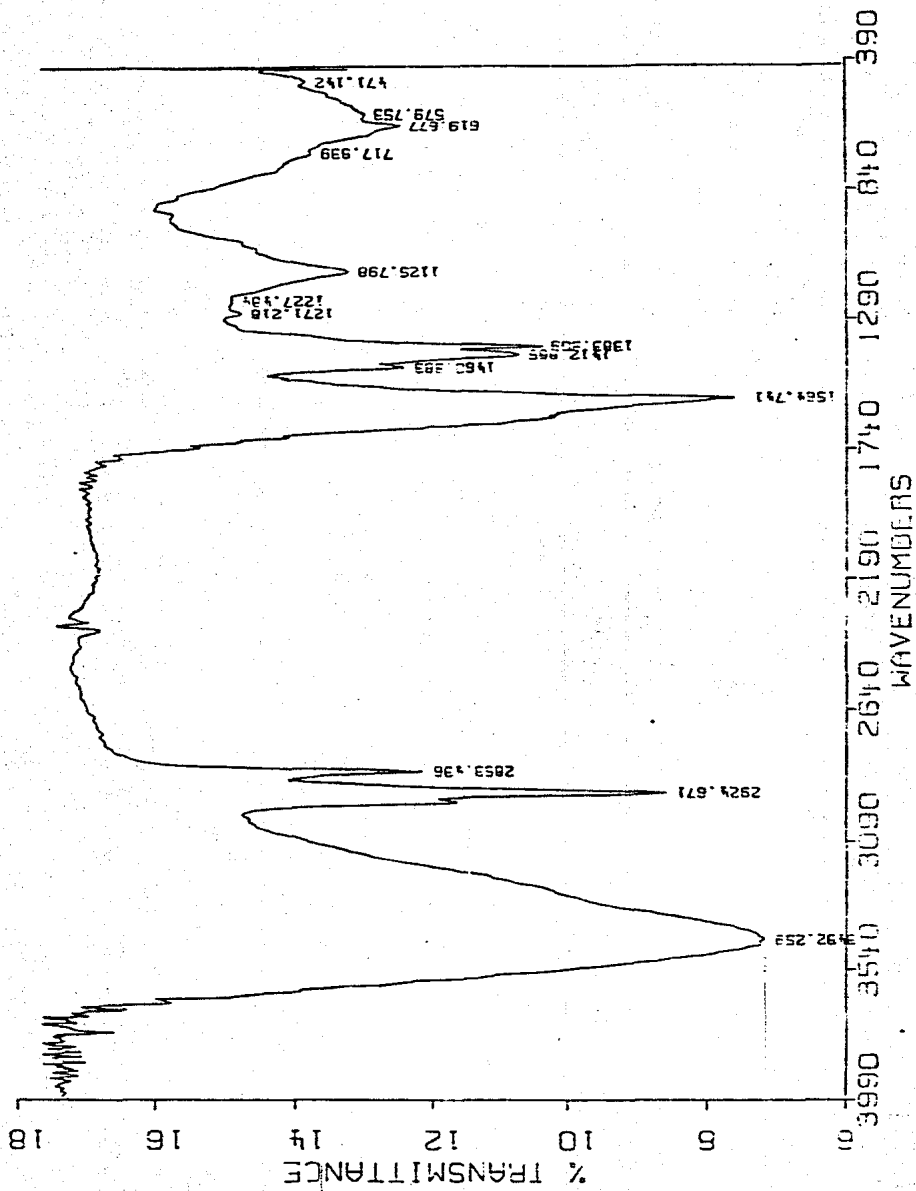
-OH 3432, 1413, 1126 cm<sup>-1</sup>

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado. La fracción E sufrió una hidrólisis al ser corrida en pastilla de bromuro de potasio, muestra de ello son las bandas correspondientes a oxhidrilo.

DR. F. GARCIA E1/2/35 PASTILLA/KBR. 11/06/84

#5



ESPECTRO # 6

INFRARROJO

FRACCION D DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH<sub>3</sub> 2948, 1460, 1373 cm<sup>-1</sup>

-CH<sub>2</sub>- 2929, 2855 cm<sup>-1</sup>

CH INSATURADO

no aparecen

CHO

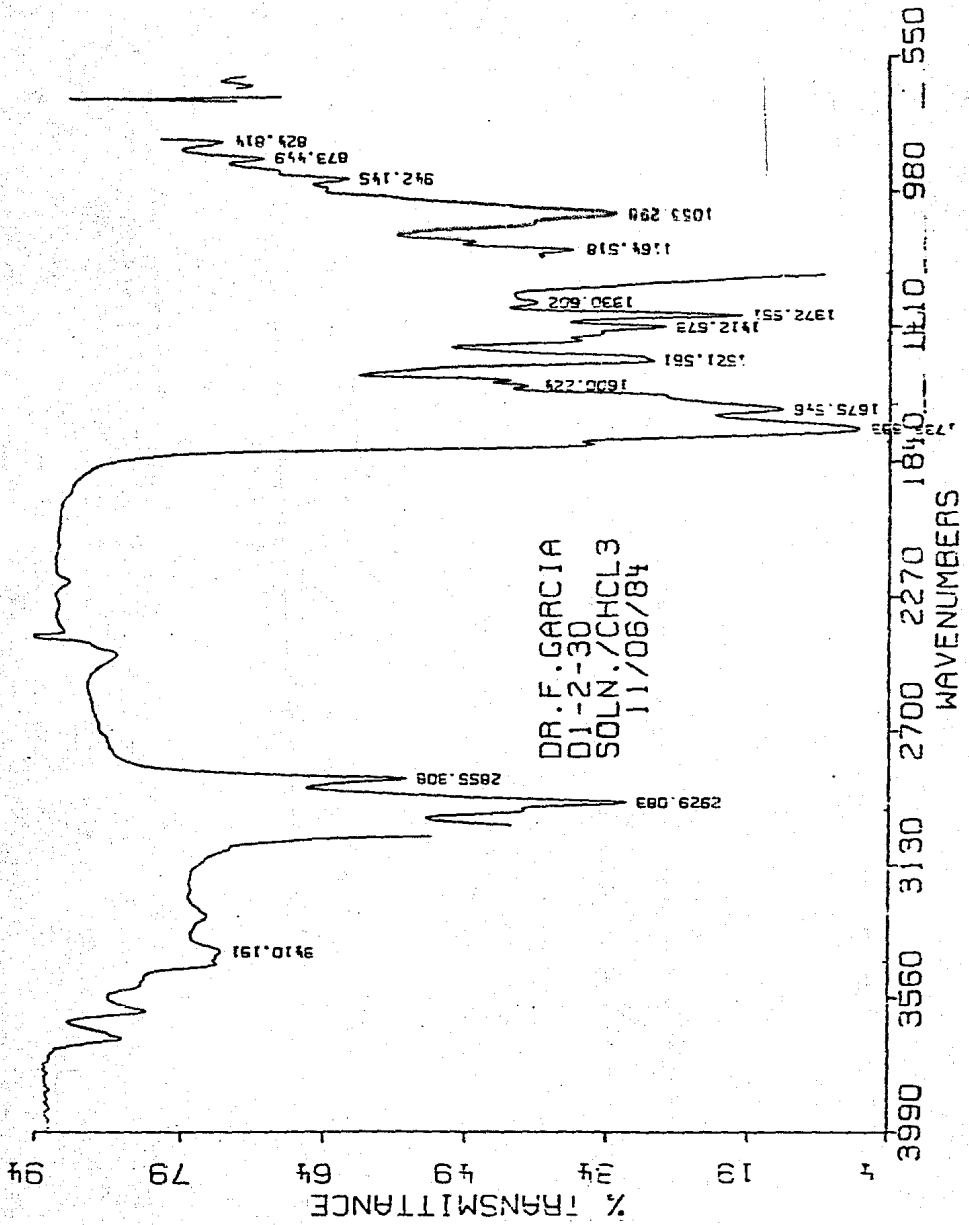
-OH no aparecen

R-COOR 1739, 1236, 1053 cm<sup>-1</sup>

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado. Así mismo encontramos bandas características de ésteres, que demuestran la presencia de grupos acetilo en la molécula.

#6





ESPECTRO # 7

INFRARROJO

FRACCION E DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH<sub>3</sub> 2959, 1460, 1372 cm<sup>-1</sup>

-CH<sub>2</sub>- 2929, 2855 cm<sup>-1</sup>

CH INSATURADO

>C=C< 3005, 1682, 1415, 969 cm<sup>-1</sup>

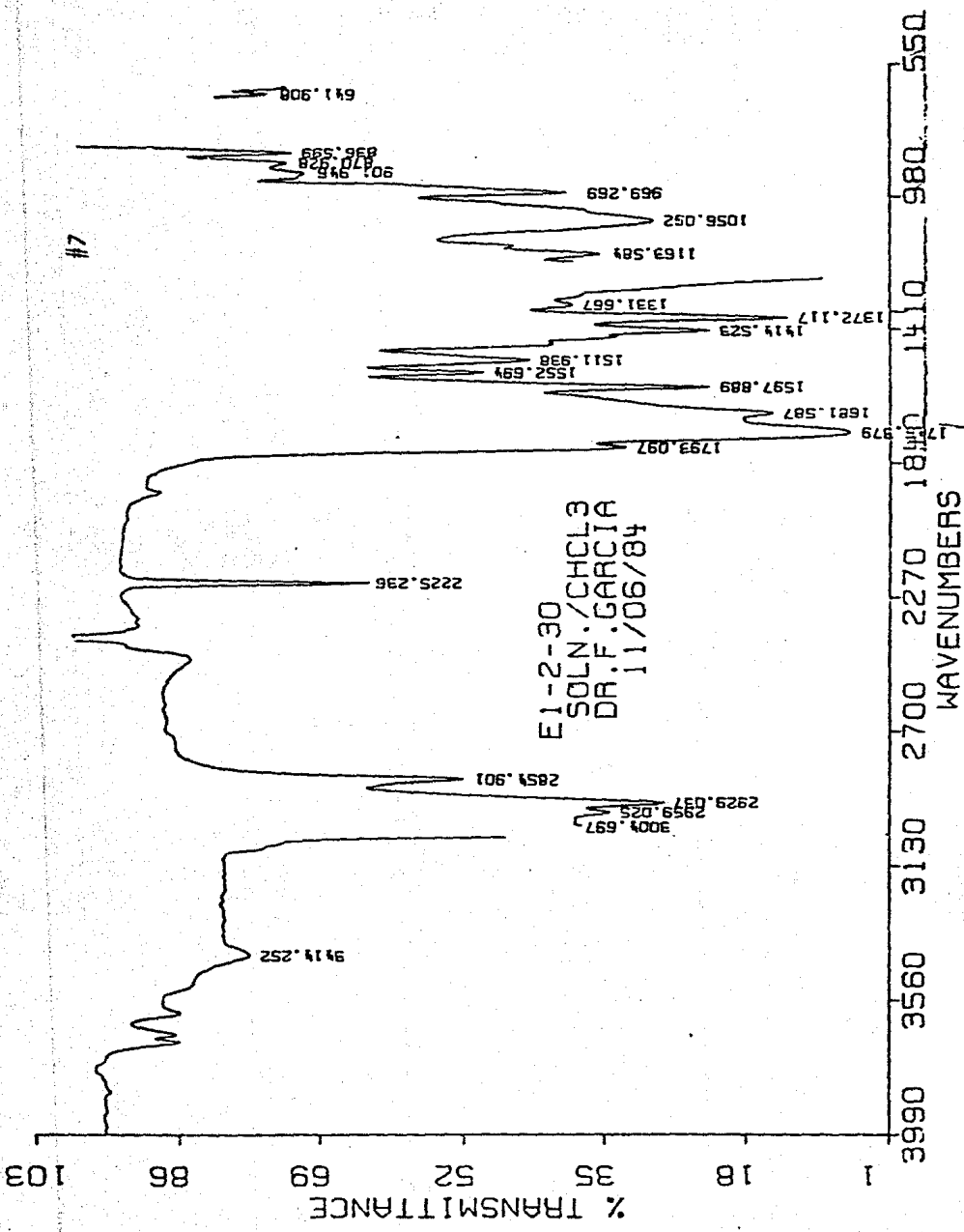
CHO

-OH no aparecen

R-COOR 1746, 1236, 1056 cm<sup>-1</sup>

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado e insaturado. Así mismo encontramos bandas características de ésteres, que demuestran la presencia de grupos acetilo en la molécula.



#7

ESPECTRO # 8  
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)  
FRACCION D DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

Solución	CDCl <sub>3</sub>		
Multiplete	0.8 ppm	CH	saturado
Singulete	1.25 ppm	CH <sub>3</sub> -C	cuaternario
Heptuplete	1.95-2.6 ppm	RCO-CH <sub>3</sub>	

INTERPRETACION:

El multiplete de campo 0.8 muestra la presencia de un hidrocarburo saturado complejo. Se verifica la presencia de un metilo unido a un carbón cuaternario, así como siete grupos acetilo en un campo de 1.95 a 2.6. No hay muestras de existencia de aminas primarias o secundarias.



ESPECTRO # 9  
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)  
FRACCION E DERIVADO ACETILADO  
DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

Solución	CDC13
Multiplete	0.8 ppm CH saturado
Singulete	1.25 ppm CH3-C cuaternario
Heptuplete	1.95-2.6 ppm RCO-CH3
Dobletes	5.75, 6.12, 7.25 ppm >C=C<

INTERPRETACION:

El multiplete de campo 0.8 muestra la presencia de un hidrocarburo saturado complejo. Se verifica la presencia de un metilo unido a un carbón cuaternario, así como siete grupos acetilo en un campo de 1.95-2.6. Aparece una insaturación de tipo olefinica conjugada unidas a un grupo muy polar, por lo cual presenta un gran desplazamiento. No hay indicios de amina primaria o secundaria.

FT-60A SPECTRUM NO. 101  
 OPERATOR J. J. DATE 10/1/68  
 NUCLEUS 13C FREQUENCY 125.76  
 SYNTHESIZER SETTING 125.76  
 EXPERIMENT NAME ALC/LIBO JP  
 FILE NAME ALC/LIBO JP  
 SAMPLE ALC/LIBO JP

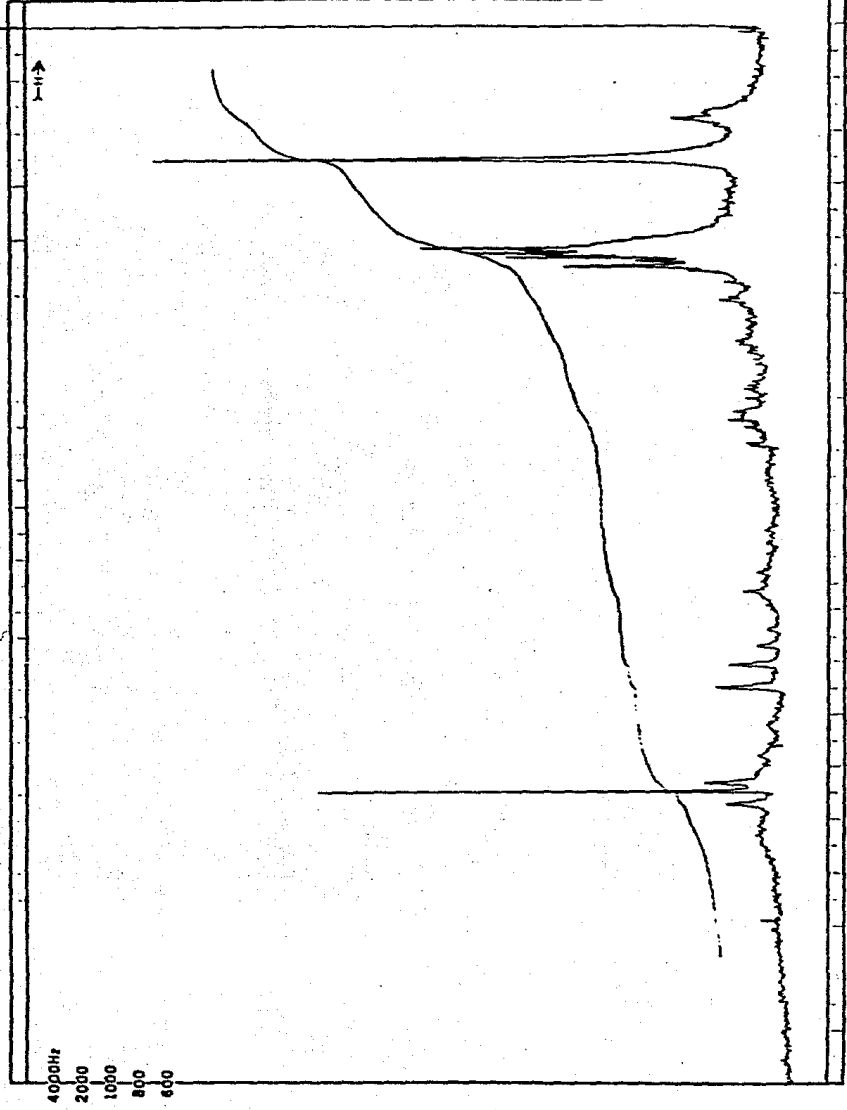
LOCK SIGNAL  INTERNAL  EXTERNAL  
 SPIN RATE 0 RPM TEMP. 25 °C  
 INSERT 0 mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 10000 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 100  
 ACQUISITION TIME (AT) 100 sec  
 PULSE WIDTH (PW) 100 sec  
 PULSE DELAY (PD) 100 sec  
 DATA POINTS (DP) 100

TRANSMITTER OFFSET (TO) 0  
 HIGH FIELD 0 LOW FIELD 0  
 RECEIVER GAIN (RG) 0

DECOUPLER MODE (DM) DM  
 DECOUPLER OFFSET (DO) 0  
 NOISE BANDWIDTH (NB) 100  
 ACQUISITION MODE (AM) AM

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) 100  
 WIDTH OF PLOT (WP) 100  
 END OF PLOT (EP) 100  
 WIDTH OF CHART (WC) 100  
 END OF CHART (EC) 100  
 VERTICAL SCALE (VS) 100  
 REFERENCE (RF) (IR) 100



ESPECTRO # 10

MASAS

FRACCION D DERIVADO ACETILADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Impacto Electrónico

Fracción Nitrogenada : m/e 112

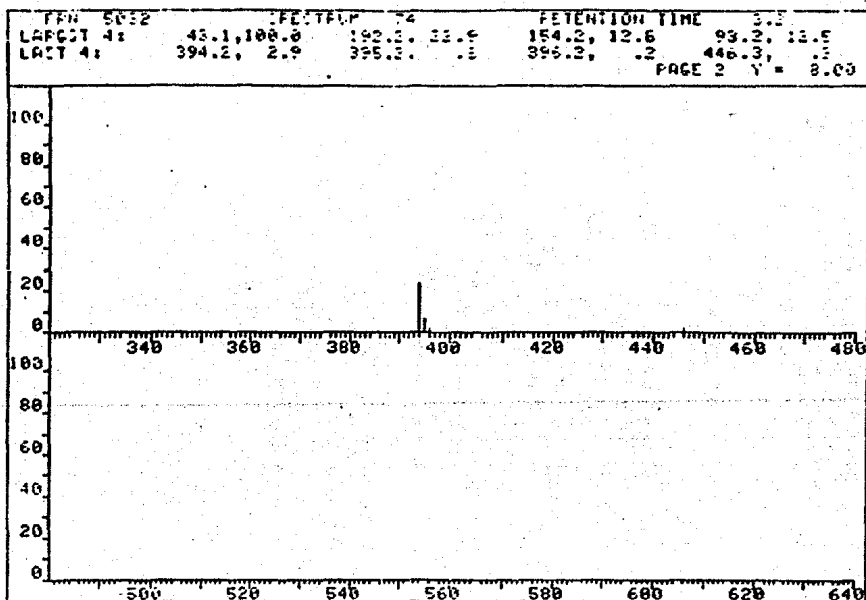
Ión Molecular: No aparece

Ultimo Ión: m/e 396.2

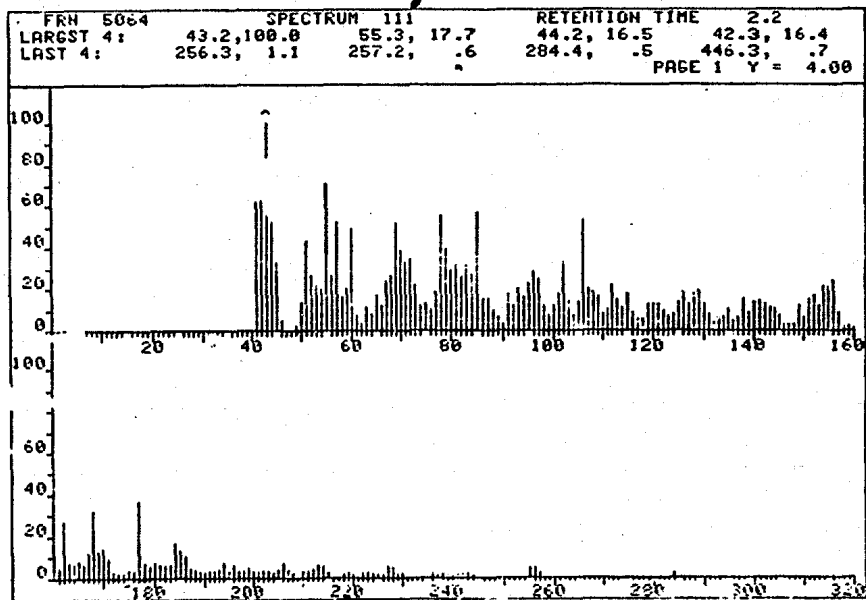
INTERPRETACION:

No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad. Se encuentra una fracción de m/e 112 característica de los alcaloides del tipo de la cevina y compuestos relacionados.

#10

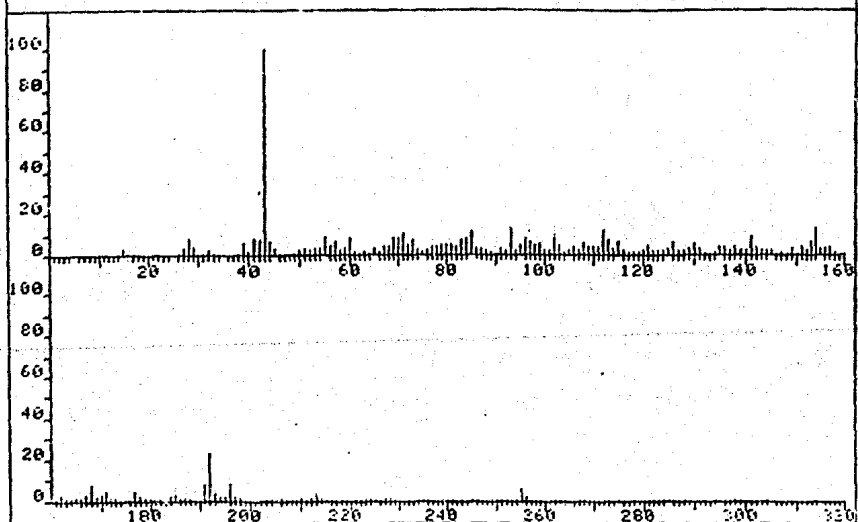


#10

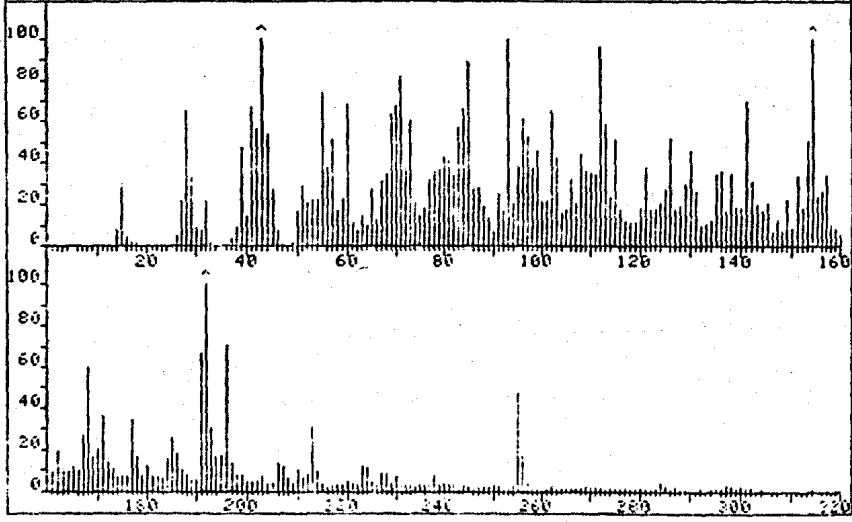




FRN 5032 SPECTRUM 74 RETENTION TIME 3.2  
LARGST 4: 43.1, 100.0 192.2, 22.9 154.2, 12.8 93.2, 12.5  
LAST 4: 394.2, 2.9 395.2, .8 396.2, .2 446.3, .3  
PAGE 1 Y = 1.00



FRN 5032 SPECTRUM 74 RETENTION TIME 3.2  
LARGST 4: 43.1, 100.0 192.2, 22.9 154.2, 12.8 93.2, 12.5  
LAST 4: 394.2, 2.9 395.2, .8 396.2, .2 446.3, .3  
PAGE 1 Y = 8.00



ESPECTRO # 11

MASAS

FRACCION E DERIVADO ACETILADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Impacto electrónico

Fracción Nitrogenada: m/e 112

Ión Molecular: No aparece

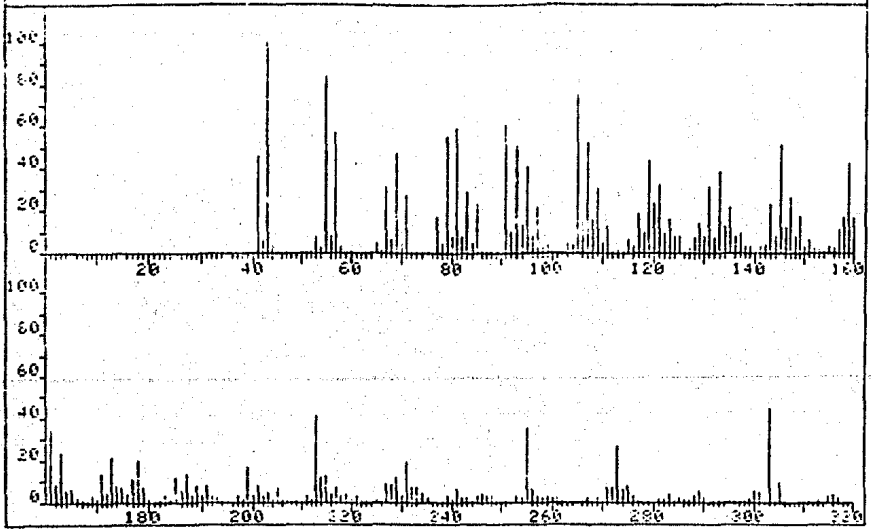
Ultimo Ión: m/e 430.8

INTERPRETACION:

No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad. Se encuentra una fracción de m/e 112 característica de los alcaloides del tipo de la cevina y compuestos relacionados.

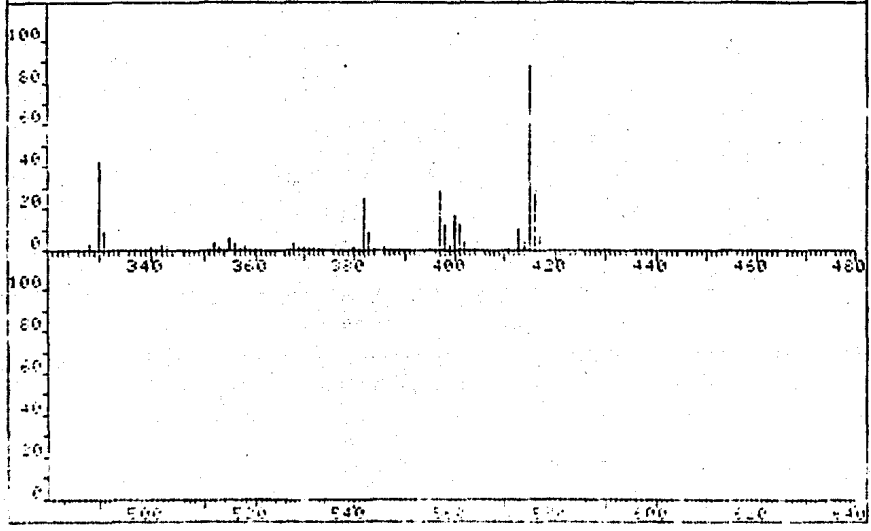
#11

PERCENTAGE OF COMPONENTS IN SAMPLE  
LAPSET 4: 41.2, 100.0 41.2, 100.0 41.2, 100.0 41.2, 100.0  
LAPSET 4: 428.8, .3 429.8, .2 430.8, .2 446.6, .2  
RETENTION TIME 3.0  
PAGE 1 Y = 1.00



FP# 5683 SPECTRUM 111 RETENTION TIME 3.0  
LAPSET 4: 43.2, 100.0 414.3, 38.3 55.3, 84.1 105.3, 74.6

LAPSET 4: 428.8, .3 429.8, .2 430.8, .2 446.6, .2  
PAGE 2 Y = 1.00



ESPECTRO # 12

MASAS

FRACCION "A" MATERIA PRIMA

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Impacto electrónico

Fracción Nitrogenada: m/e 112

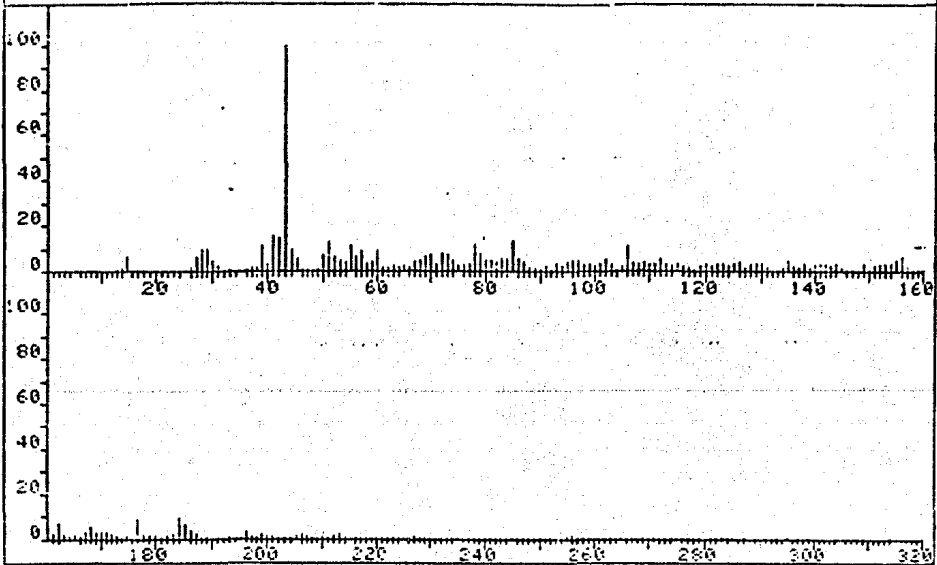
Ión Molecular: No aparece

Ultimo Ión: m/e 550

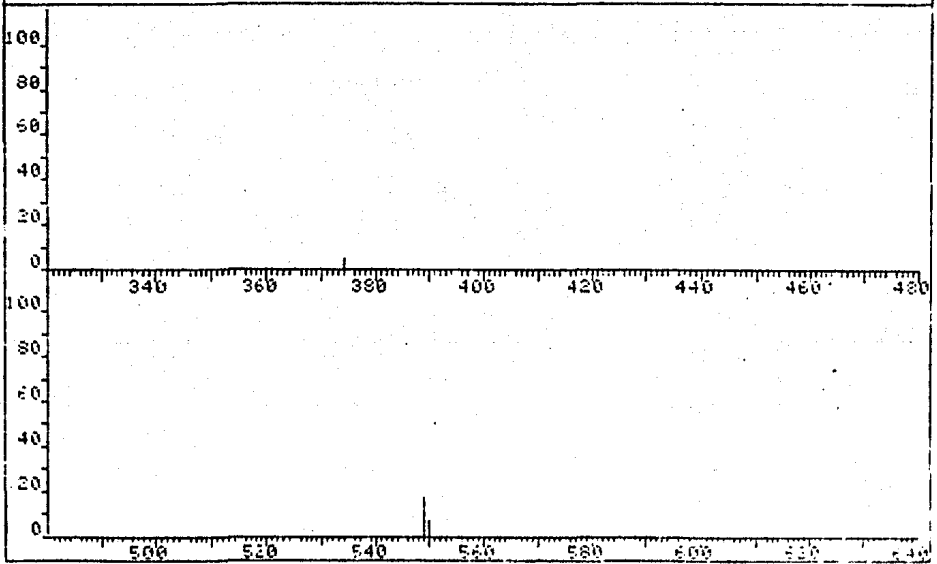
INTERPRETACION:

No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad, que como se puede observar, es menor a las fracciones acetiladas. Se encuentra una fracción de m/e 112 característica de los alcaloides del tipo de la cevina y compuestos relacionados.

FPN 5032	SPECTRUM 33	RETENTION TIME 1.7		
LARGST 4:	43.2, 100.0	41.1, 15.0	42.2, 14.4	85.2, 14.2
LAST 4:	320.5, .1	374.6, .2	548.8, .6	549.9, .2
PAGE 1 Y = 1.00				



FPN 5032	SPECTRUM 38	RETENTION TIME 1.7		
LARGST 4:	43.2, 100.0	41.1, 15.0	42.2, 14.4	85.2, 14.2
LAST 4:	320.5, .1	374.6, .2	548.8, .6	549.9, .2
PAGE 2 Y = 32.00				





ESPECTRO # 13

MASAS

FRACCION "A" MATERIA PRIMA

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Ionización Química

Fracción Nitrogenada: m/e 112

Ión Molecular: No aparece

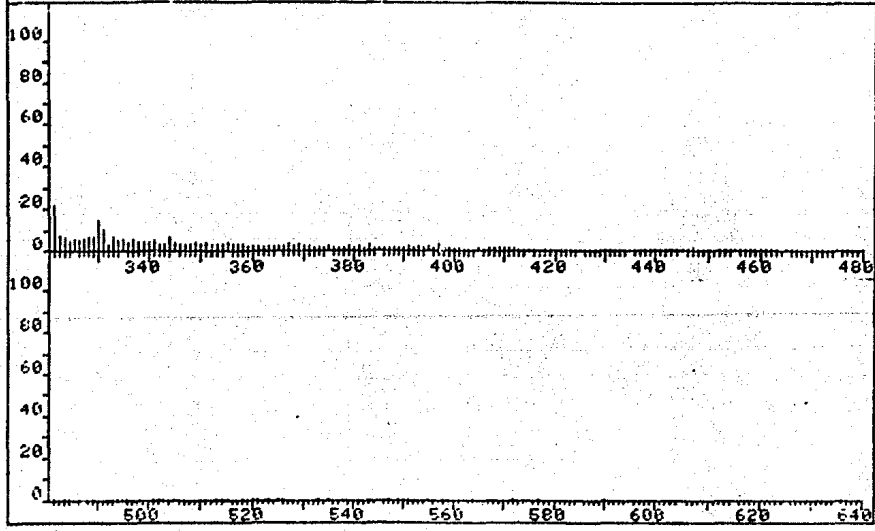
Ultimo Ión: m/e 590

INTERPRETACION:

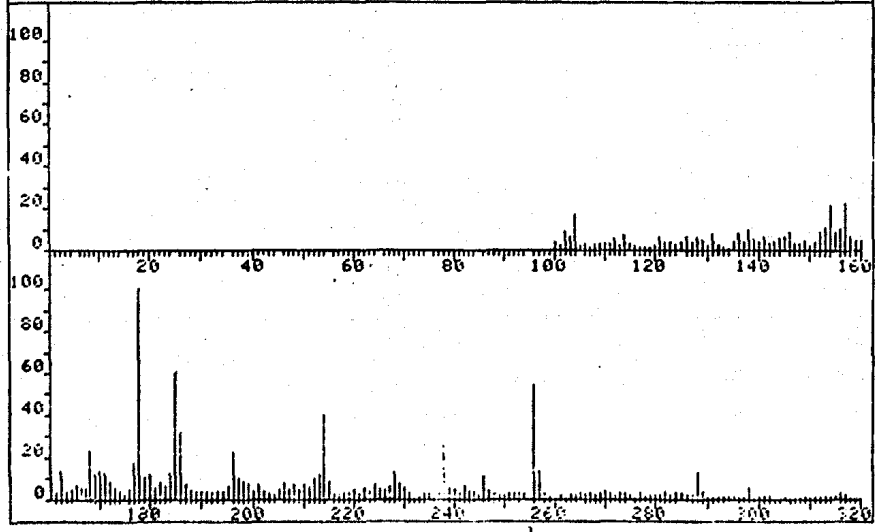
No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad a pesar de ser corrido en la técnica menos energética de la espectroscopia de masas. El último ión es mayor al obtenido en el espectro # 12 el cual fue corrido en la técnica de impacto electrónico. Aparece el pico de masa m/e 112 característico de los alcaloides del tipo de la cevina y compuestos relacionados.

FRN 6108	SPECTRUM 39		RETENTION TIME 2.3	
LAPSET 4:	178.1, 100.0	185.1, 59.5	256.1, 54.5	214.1, 39.8
LAST 4:	563.7, .1	572.2, .1	577.4, .1	589.7, .1
				PAGE 2 Y = 8.00

#13



FRN 6108	SPECTRUM 39		RETENTION TIME 2.3	
LAPSET 4:	178.1, 100.0	185.1, 59.5	256.1, 54.5	214.1, 39.8
LAST 4:	563.7, .1	572.2, .1	577.4, .1	589.7, .1
				PAGE 1 Y = 1.00





ESPECTRO # 14

INFRARROJO

DERIVADO SILANISADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH <sub>3</sub>	2976, 1488, 1340 cm <sup>-1</sup>
-CH <sub>2</sub> -	2959 cm <sup>-1</sup>

CH INSATURADO

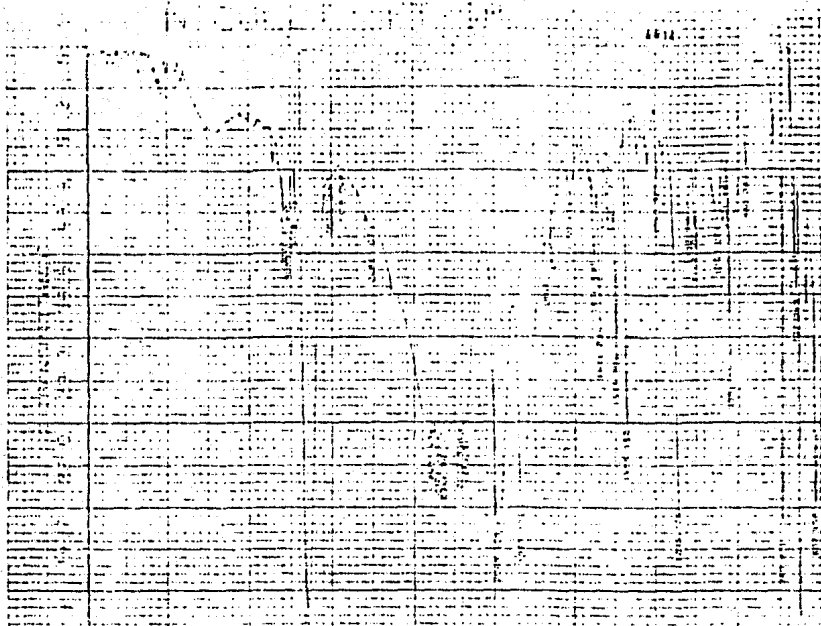
>C=C<	3088, 3038, 1466, 999 cm <sup>-1</sup>
-------	--

CHO

-OH	no aparecen
R-O-SiMe <sub>3</sub>	2407 a 2245 cm <sup>-1</sup>

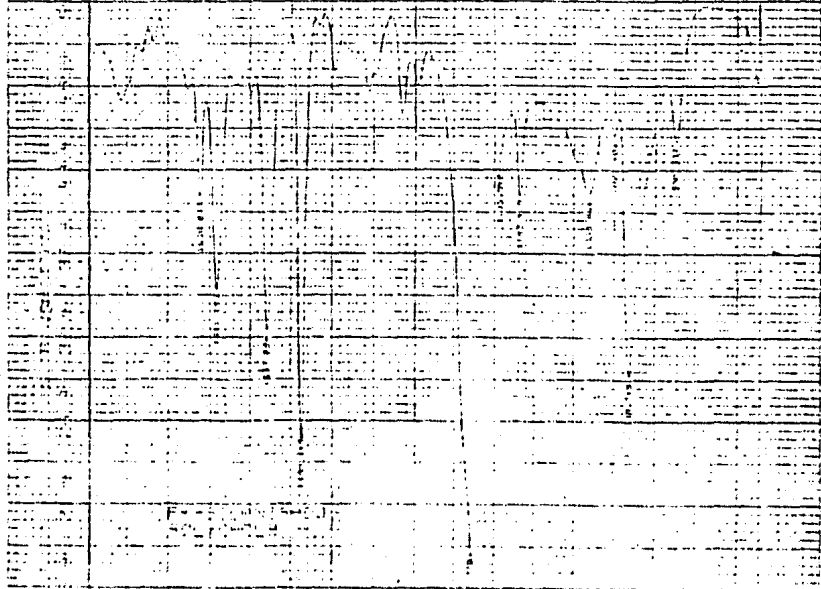
INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado e insaturado. Así mismo, encontramos bandas características de sililos, desapareciendo las bandas correspondientes a los oxhidrilos. No se hidrolizó por ser corrido en solución de CHCl<sub>3</sub>.



ECG tracing showing a regular rhythm. The rate is approximately 75 bpm. The P waves are upright and followed by narrow QRS complexes. The ST segment is slightly elevated, and the T waves are upright.

ECG tracing showing a regular rhythm. The rate is approximately 75 bpm. The P waves are upright and followed by narrow QRS complexes. The ST segment is slightly elevated, and the T waves are upright.



ECG tracing showing a regular rhythm. The rate is approximately 75 bpm. The P waves are upright and followed by narrow QRS complexes. The ST segment is slightly elevated, and the T waves are upright.

ESPECTRO # 15

INFRARROJO

DERIVADO SILANISADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

CH SATURADO

-CH <sub>3</sub>	2960, 1488, 1340 cm <sup>-1</sup>
-CH <sub>2</sub> -	2860 cm <sup>-1</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-Cl	2860 al 2480 cm <sup>-1</sup>

CH INSATURADO

>C=C<	3080, 3068 cm <sup>-1</sup>
-------	-----------------------------

CHO

-OH	3387 a 8875, 1165, 1055 cm <sup>-1</sup>
-----	--

INTERPRETACION:

Aparecen múltiples bandas de un hidrocarburo saturado e insaturado. Aparecen las bandas características del tetrametil silano, ya hidrolizado por haber sido corrida en película de KBr. Reaparecen las bandas características de oxhidrilos.

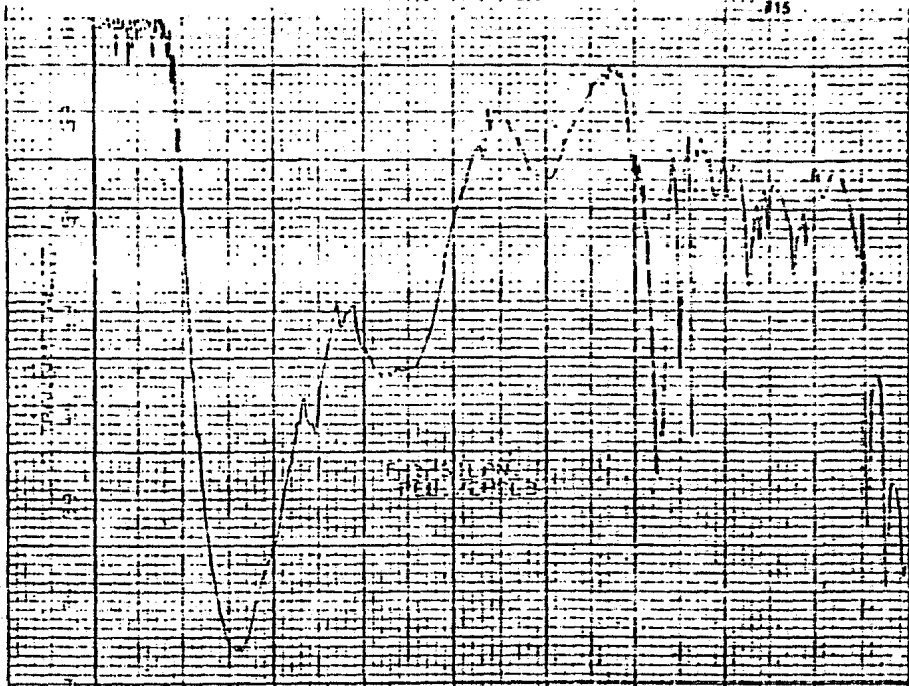
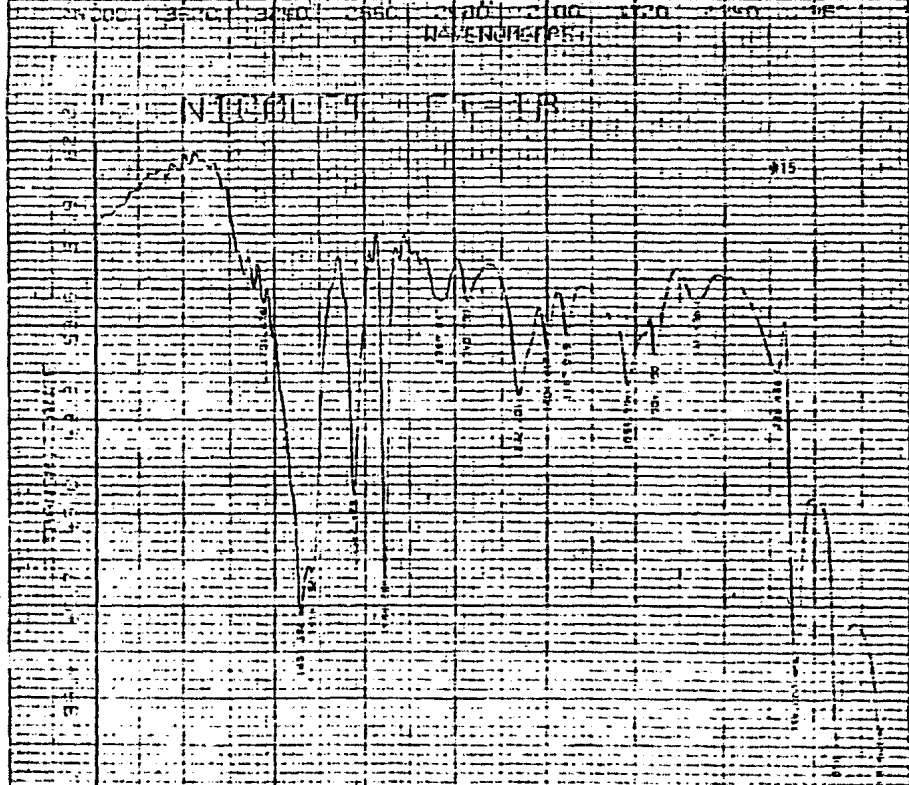
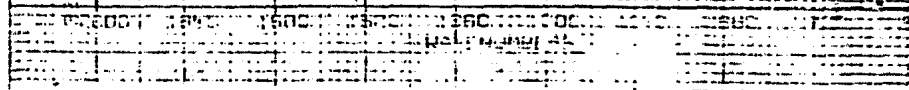


PLATE  
RECORDS



RECORDS



RECORDS

ESPECTRO # 16

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

DERIVADO SILANISADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

Solución	CDC13	
Singulete	1.25 ppm	CH3- C cuaternario
Multiplete	2.05 ppm	Me3- Si- OR
Triplete	2.75 ppm	R1R2 N-CH2-CH terciario
Singulete	5.25 ppm	RO-CH terciario (R= Gpo. polar)
Singulete	7.25 ppm	CDC13

INTERPRETACION:

A pesar de que el espectro no fue obtenido claramente, se puede deducir que el compuesto es silanizable.

FT-80A SPECTRUM NO. 3612  
 OPERATOR G.A. DATE 11/10/61  
 NUCLEUS <sup>13</sup>C FREQUENCY  
 SYNTHESIZER SETTING  
 EXPERIMENT NAME SILANISADO  
 FILE NAME #116  
 SAMPLE F. graphite

F-4-511

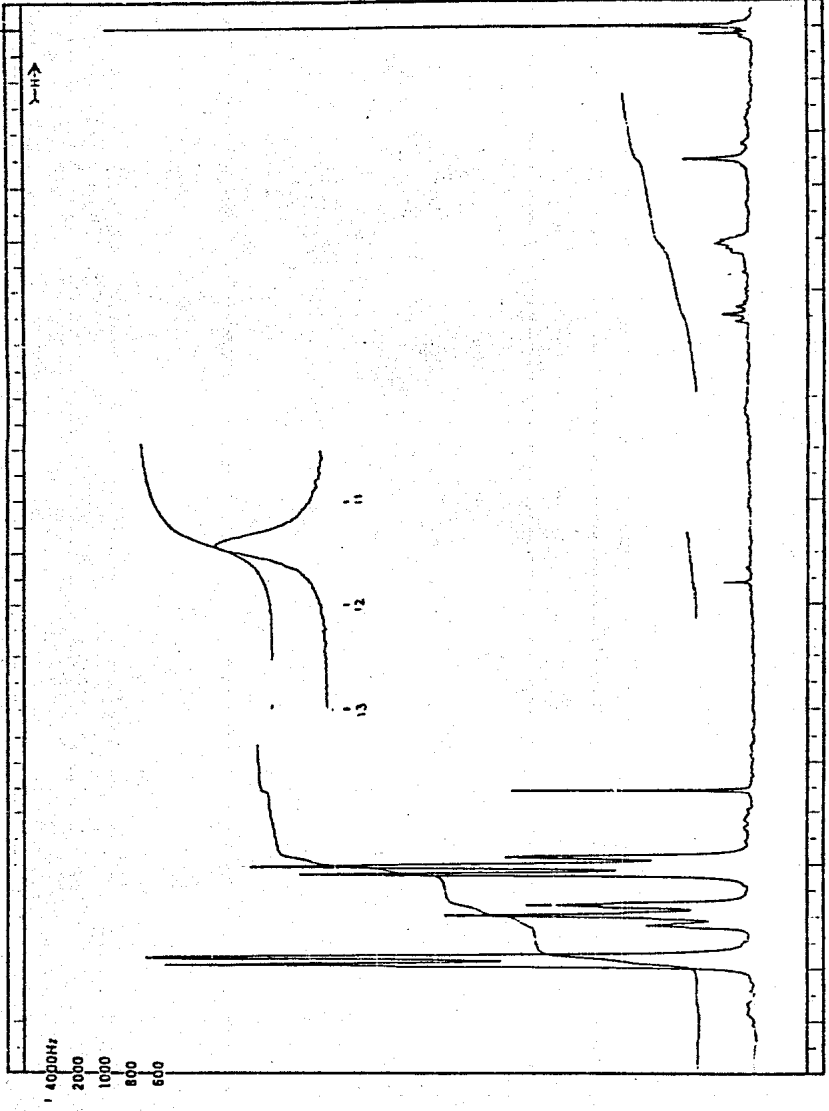
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 0000  
 SPIN RATE 0000 RPM TEMP 00 °C  
 INSERT 0000 mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1500 Hz  
 NO. OF TRANSPTS (RT) 15  
 ACQUISITION TIME (AT) 30 sec  
 PULSE WIDTH (PW) 10000 sec  
 PULSE DELAY (PD) 10000 sec  
 DATA POINTS (DP) 1000

TRANSMITTER OFFSET (TO) 0000  
 HIGH FIELD LOW FIELD  
 RECEIVER GAIN (RG) 0000

DECOUPLER MODE (DM)  
 DECOUPLER OFFSET (DO) 0000  
 NOISE BANDWIDTH (NB) 0000 MHz  
 ACQUISITION MODE (AM) 0000

DISPLAY  
 SENS ENHANCEMENT (SE) 0000  
 WIDTH OF PLOT (WP) 1000 Hz  
 END OF PLOT (EP) 0000 Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 1000 Hz  
 END OF CHART (EC) 0000 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 1000  
 REFERENCE LINE (RL) 0000



ESPECTRO # 17

MASAS

DERIVADO SILANISADO

DE LA FRACCION F IV AISLADA EN LAS VARAS

TECNICA: Ionización Química

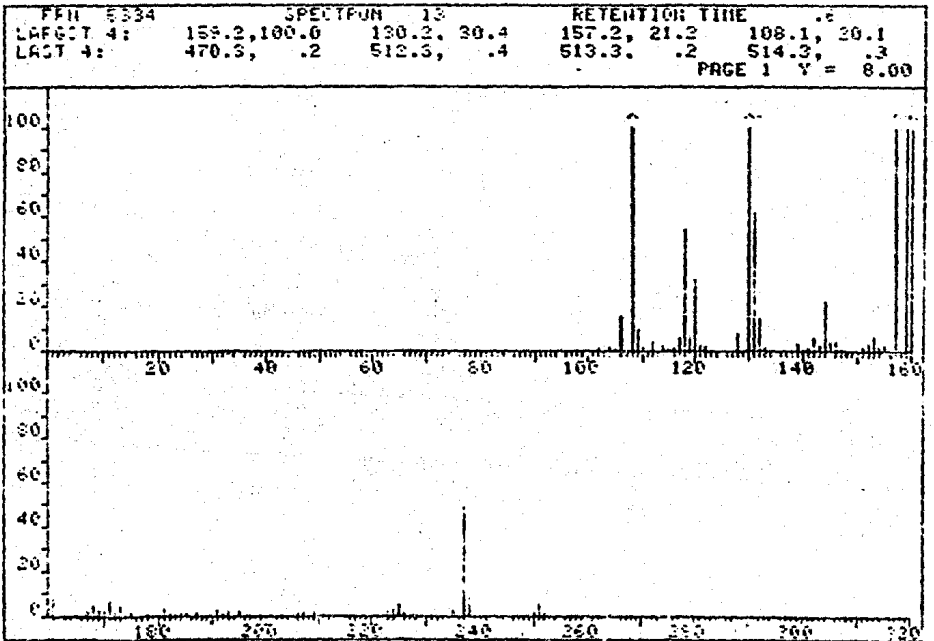
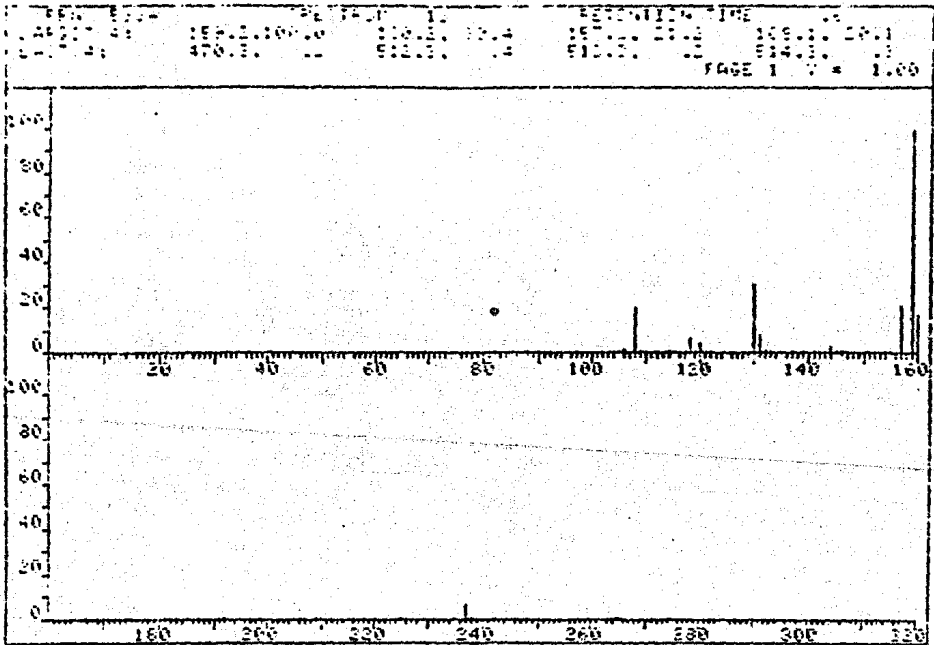
Fracción Nitrogenada: m/e 112

Ión molecular: No aparece

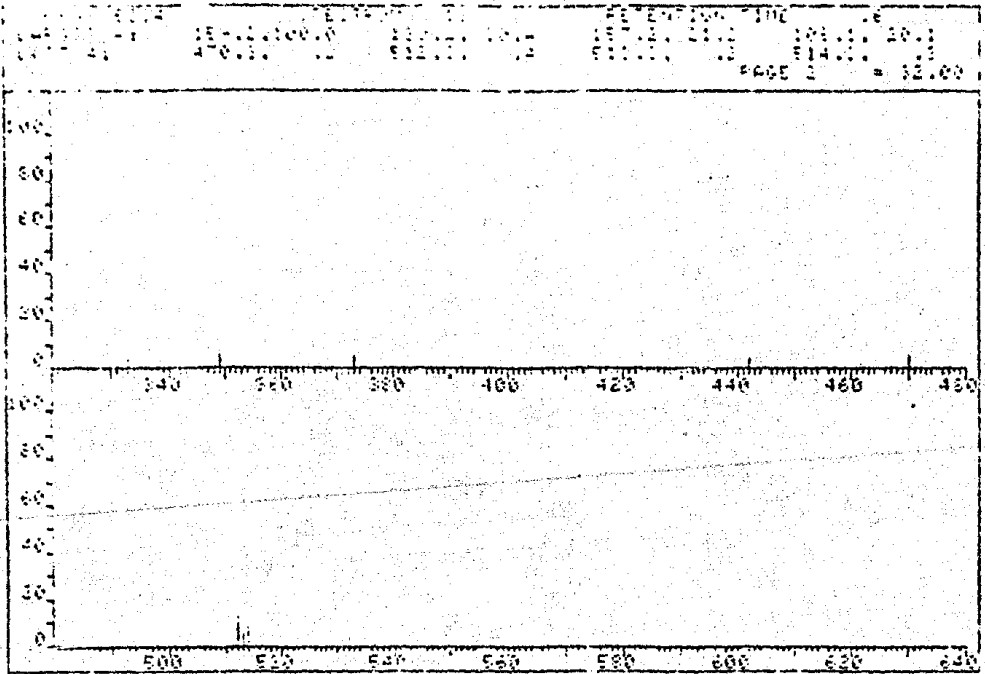
Ultimo Ión: m/e 514.3

INTERPRETACION:

No se logra obtener el ión molecular debido a su inestabilidad al contacto con el aire. Es uno de los más altos picos moleculares obtenidos del compuesto. Aparece el pico de masa m/e 112 característico de los alcaloides del tipo de la cevina y compuestos relacionados.







#### IV DISCUSSION

## PARTE I

Las muestras obtenidas del fruto, hojas y varas de la planta *Solanum marginatum* l. fueron corridas en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo Sigma 2 B. La columna utilizada fue de 5% de OV - 101 Cromosorb G 60/80 de Gf x 1.18m en vidrio.

El flujo de nitrógeno utilizado fue de 30 ml/min y el detector del tipo de ionización de flama, que permitió la obtención de una respuesta más veraz por tratarse de compuestos orgánicos de alto peso molecular.

La sensibilidad del detector se incrementó en un factor de 10x con respecto a la utilizada al correr la muestra patrón con el objeto de obtener datos de mayor confiabilidad.

Los cromatogramas anexados fueron obtenidos en un integrador Hewlett-Packard 3390 A en el cual fue atenuado el factor de respuesta 1/8x, con respecto a la muestra patrón, en hojas y en varas, con el objeto de presentar las señales dentro de los límites. En el fruto no se atenuó la respuesta, por lo cual la señal se excedió de los límites. Este hecho no altera los resultados, dado que el área de integración interna del aparato no es afectada.

Podemos observar que la cantidad de solasodina disminuye en las varas con respecto a las hojas y éstas con respecto al fruto en la siguiente proporción:

14.14 Fruto : 1 Hojas : 0.28 en Varas

Por otra parte, si tomamos en cuenta la cantidad total de solasodina en la planta, ésta aparece conforme los siguientes porcentajes:

	% Solasodina
Fruto	91.87
Hojas	6.37
Varas	1.76

Como se mencionó en el capítulo experimental, la cantidad de solasodina encontrada fue de: 3.742 g/gr de fruto, cantidad considerable para ser utilizada como fuente natural de la misma.

Sin embargo, no debemos olvidar que las hojas también cuentan con un porcentaje adecuado para su extracción, con la ventaja de poderse obtener durante todo el año de manera natural.

Otra característica que inclina la balanza a favor de la planta *Solanum marginatum* l. es el hecho de ser una planta mexicana silvestre y asequible por encontrarse en los márgenes del D.F. y cuyo cultivo no requiere de condiciones especiales en los invernaderos, con lo cual através de un cultivo adecuado, podemos obtener frutos en cualquier época del año.

## PARTE II

De la sustancia aislada en la fracción F IV del extracto metanólico de las varas de la planta *Solanum marginatum* L., podemos resumir lo siguiente:

### CARACTERISTICA

Revela anaranjado (+) con el reactivo de Dragendorff.

Se queda retenido en columnas ácidas.

No hay presencia de aminas primarias o secundarias, (espectros # 6,7,14).

Presenta bandas de hidrocarburo saturado, (espectros #3, 4,5,6,7,8,9,14,15,16).

Presenta bandas de insaturaciones, (espectros #7,9,14,15).

### CONCLUSION

Es un alcaloide.

Presenta nitrógeno en la molécula.

El nitrógeno forma parte de un ciclo en la molécula, es por lo tanto un nitrógeno terciario.

Se observa la existencia de un hidrocarburo saturado complejo.

En la fracción "E" y el derivado silanizado, apareció una insaturación muy polar, lo cual se conoce es producida por protones de tipo olefinico conjugado, observado en el espectro de RMN #9

## CARACTERISTICA

Aparece un singulete en 1.25 ppm, (espectros # 8,9,16).

Aparece un doblete en 1.02 ppm, (espectros # 8,9).

Su Rf. es cercano a cero aun corrido en medios polares.

Su Rf no varia al ser hidrolizado.

Aparece una banda ancha en 3400 (IR), (espectros # 3,4,5,15).

Se puede silanizar, (espectros # 14,16).

Se puede acetilar, (espectros # 6,7,8).

## CONCLUSION

Presenta un metilo cuaternario.

Presenta un metilo terciario.

Posee grupos de alta polaridad.

Los grupos polares estan a la molécula. No es un azúcar unido al aglicon lo que hace tan polar.

Presenta grupos oxhidrilo.

Se confirma la presencia de grupo oxhidrilo.

Por el número de picos en los espectros de RMN se deduce la presencia de siete grupos oxhidrilo.

## CARACTERISTICA

Sus derivados son lábiles

Masa molecular 550 (Espectro # 12).

Masa molecular 589 (Espectro # 13).

Aparece un ión molecular de masa 112 (Espectros #10, 11, 12, 13, 17).

## CONCLUSION

Hay cercanía de los grupos funcionales oxhidrilo, lo que infiere inestabilidad a los grupos unidos por fuerzas estéricas.

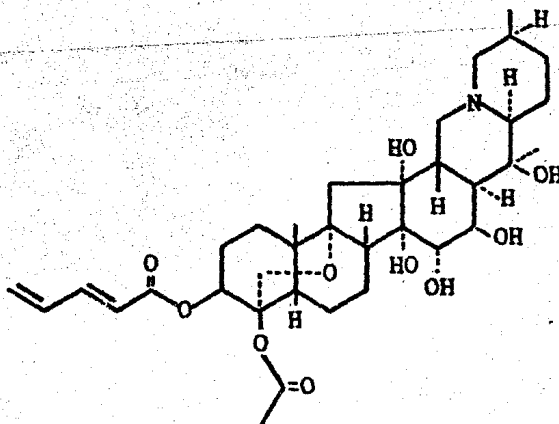
Aparece como ión de mayor masa molecular en la fracción "A" correspondiente a la materia prima por medio de la técnica de impacto electrónico.

Aparece como ión de mayor masa molecular en la fracción "A" correspondiente a la materia prima por medio de la técnica de ionización química.

Masa característica de fragmentación de alcaloides esteroidales del tipo de la cevina.

Estructurando lo anterior nos encontramos ante un alcaloide de fórmula compleja, rodeado por siete grupos oxhidrilo y una masa de fragmentación de alcaloides esteroidales típica de los derivados de la cevina. No presenta anillos aromáticos y presenta dos dobles ligaduras conjugadas.

De lo anterior proponemos la siguiente estructura:



- 3-((E)1,3-pentadienato)-4-acetato-4,9-epoxi-12,14,15,16,20-pentahidroxicévano.

Mostrando tres fragmentos, de los cuales la suma de los fragmentos I y II corresponden a la masa molecular del último ión obtenido en el espectro # 12, mientras que la suma de los fragmentos I y III corresponden a la masa molecular del último ión obtenido en el espectro # 13.



Acompañando la deducción de la estructura debemos de considerar el comportamiento medicinal de la planta *Solanum marginatum* L., la cual presenta una acción antihipertensiva.

Según Kupchan y Ayres (16), la protoverina, (propia del genero *Veratum*) presenta esta actividad, lo que nos refuerza a creer, que el fragmento I es el correcto pues el esqueleto básico es el mismo, que a diferencia de la protoverina presenta un oxhidrilo más en la posición # 12. No se descarta la posibilidad de que el alcaloide actúe en sinergismo con otras sustancias con las cuales aumente su actividad.

Al inicio de la experimentación, obtuvimos el espectro de Carbono-13 en la cual se confirma la existencia de 7 grupos oxhidrilo unidos a CH.

Además existe la banda de un grupo cetónico, el cual es producto del éter existente entre el carbono 4 y el 9, que al ser corrido bajo esta técnica reacciona para formar un carbonilo.

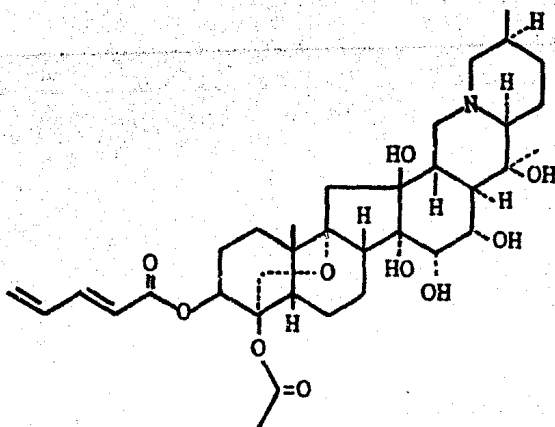
## V CONCLUSIONES

## PARTE I

Los investigadores mexicanos ya cuentan con la capacidad científica y tecnológica para sintetizar esteroides comerciales a partir de la solasodina, para los cuales se sugiere el cultivo de la planta *Solanum marginatum* L. como un magnifico candidato para su industrialización.

## PARTE II

Se propone la siguiente estructura:



- 3-((E)-1,3-pentadienato)-4-acetato-4,9-epoxi-12,14,15,16,20-pentahidroxicevano.

Como la estructura más probable, del alcaloide aislado en la fracción F IV proveniente de las varas, por reunir todas las características moleculares encontradas durante la experimentación.

## VIII BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Barquer, J.L.  
Química Orgánica de los Compuestos Biológicos  
Sección IV Bioquímica I  
España (1975).
- 2.- Bell, C. and Briggs, H. Solanum Alkaloids J. Chem.  
Soc. 1-18 (1942)
- 3.- Bentley, K.W.  
The Chemistry of Natural Products  
Vol III The Alkaloids  
Part II  
Chap V Steroid Alkaloids  
Interscience Publ.  
N.Y. (1965)
- 4.- Briggs, H. and Brooker, E.G. Solanum Alkaloids J.  
Chem. Soc. 284 1419-1421 (1958)
- 5.- Budzikiewiezi, Djerassi and Williams  
Structure Elucidation of Natural Products  
by Mass Spetrometry  
Vol 2 Steroids  
Holden Day Inc.  
San Fco. ( 1964)

- 6.- Clerk, S. Kahn, M. and Abhijit Mitra. Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations With Moderate Resolution. J. Organic Chem. 43 [14] 2923-2925 (1978)
- 7.- Djerassi, Carl.  
Steroid Reactions  
p. 327-365  
Holden Day Inc  
San Fco. (1963)
- 8.- Dominguez, X.A.  
Investigación Fitoquímica  
Parte I, II  
Capitulos 2, 3, 10, 15.  
Ed. Limusa  
México, D.F. ( 1979 )
- 9.- Feiser, L.  
Steroids  
p. 660-664, 847-895  
Reinholf Publ. Corp.  
N.Y. (1967)
- 10.- Giral, F.  
Productos Químicos y Farmaceuticos  
Vol III Aliciclicos, heterociclicos y naturales

p. 1631-1695

Ed. Atlanta, S.A.

México, D.F. (1956)

- 11.- Heftmann, E. Biogenesis of Steroids in Solanaceae.  
Phytochemistry 22 [9] 1843-1860 (1983)
  
- 12.- Henry, T.A.  
The Plant Alkaloids  
p. 661-663  
The Blakiston Company  
N.Y. (1960)
  
- 13.- Kusano, S. Bleister, J. and Sato, Y. Steroidal Constituents of Solanum Xantocarpum. Phytochemistry Vol [12] 397-401 (1973)
  
- 14.- Mendes Islas S.I.  
Estudio Químico y Farmacológico del Principio Activo Hipotensor de Solanum marginatum l.  
Licenciatura Q.F.B.  
U.N.A.M. (1980)
  
- 15.- Montoya, C., López, M. y Rubio, R. Intoxicación por Solanum pseudocapsicum. Rev. Med. IMSS 21 224-227 (1983)



- 16.- Morris Kupchan, S. and Ayres, C. Veratum Alkaloids  
XXXIX 1 The Structures of Protoveratrine A and  
Protoveratrine B Vol [82] 2252-2258 (1960)
- 17.- Sánchez, Oscar.  
La Flora del Valle de México  
p. 348-350  
Ed. Herrero, S. A.  
México (1973)
- 18.- Shoppee, C.W.  
Chemistry of the Steroids  
Chap. II, IV, VI  
Butterwoths Publications Limited  
N.Y. (1958)
- 19.- Silverstein, R.M. and Bassler, G.C.  
Identificación Espectrométrica de Compuestos  
Orgánicos.  
Cap. II, III, IV.  
Ed. Diana  
México, (1980)
- 20.- Taylor, D.A. The Isolation of Solasodine from Berries  
of Solanum macranthum. J. Chem. Soc. 856 4216 (1958)

- 21.- Urzda, A. and Cassels, B. K. Solasodine glycosides and Diosgenin from *Solanum pinnatum*. *Phytochemistry* [11] 3548- 3549 (1978).
- 22.- Varshney, I.P. and Dube, N.K. Chemical Investigation of *Solanum nigrum* Berries. *Jour. Indian Chem. Soc.* 47 [7] 717-718 (1970)
- 23.- Weston, R.J. An Investigation of Methods for Isolation of the Steroidal Alkaloid Solasodine from Native New Zealand *Solanum* Species. *J. and Chem. Biotechnol.* 28 657-666 (1976).

1972 A 1984

ARTICULOS RLACIONADOS ENCONTRADOS BAJO  
LAS PALABRAS LLAVE

- Solanaceae
- Solanaceas
- Solanum marginatum
- Sapogeninas
- Esteroides Alcaloidales

- 77: 111738f. Extraction of Solanum glycoalkaloids. Searle, G D., and Co. Brit. 1,284,044 (Cl. C07c), 02 Aug 1972, US Appl. 10,994, 12 Feb 1972.
- 77: 111578d. Solanum glycosides. VIII. Solashabanine and soladinine. Bite, Pal; Shabana, Marruan M. (Res. Inst. Pharm. Chem., Budapest, Hung.). Acta Chim (Budapest) 1972, 73 (3) 361-2 (Eng).
- 80: 2745f. Solanum alkaloids. CI. Absolute configuration at, carbon-22 and -23 of 23-hydroxy-22, 26-epiminocholestanes. Hoehne, E.; Seidel, I.; Reck, G.; Ripper, H.; Schreiber, K. (Zentralisnts. Phys. Chem., Akad. Wiss. D.D.R., Berlin Aldershof, E. Ger.). Tetrahedron 1973, 29 [19], 3065-9 (Ger).

- 94: 170987k. Glycoalkaloids of the Solanaceae. Osman, Stanley F. (East. Reg. Res. Cent., USDA, Philadelphia, PA1918 USA). Recent Adv. Phytochem. 1980, 14 (Resour. Potential Phitochem). 75-96 (Eng).
- 95: 200595w. Investigations on the content of steroidal alkaloids and sapogenins within Solanum sect. Solanum (Morelia) (Solanaceae). Carle, Reinhold (Lehrber. Bot; Univ. Tuebingen, D-7400 Tuebingen, Fed. Rep. Ger.). Syst. Evol. 1981, 138 (1-2), 6171 (Eng.).
- 97: 3048k. Chromatographic determination of steroidal compounds contained in plants of the Solanum genus. Basterrechea, Mario; Mopa, Jose L.; Llanes, Francisco; Coll, Francisco; Verez Bencomo, Vicente (Fac. Quim, Univ. Habana, (Habana, Cuba). Rev. Cubana Farm. 1981, 15(3). 247-51 Span).
- 83: 75631d. Extraction and separation of solasodine. Guerrero, Milton Belg. 814, 177 (CL. A61k, CO7g), 25 Oct 1974, US Appl. 331, 004, 09 Feb 1973; 28 pp.
- 84: 105933u. Solanum alkaloids. XVII. Sugar unit of solamargine. Briggs, Lindsay H.; Cambie, Richard C.; Hyslop, Derek M. (Dep. Chem. Univ. Auckland, Auckland, N.Z.). J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, (23), 2455-7 (Eng).
- 85: 1962g. Rapid method for evaluating selected Solanum specimens for solasodine content. Azarkova, A.F.: Kogan L. M. (Vses. Nauchno-Issled. Inst. Lek. Rast., USSR). Khim. (Farm. Zh. 1976 10 (1), 104-8 (Russ).

- 85: 99167z. Recovering and isolating solasodine and its glycosides. Guerrero, Milton (Escuela Politecnica Nacional), U.S. 3,960,839 (Cl. 260-210.5; CO7J21/00), 01 Jun, 1976, Appl. 331,004, 09 Feb 1973; 9pp.
- 86: 67711b. Application of a simple method for the alkaloidal analysis of Solanaceae crops. Adzet, T.; Masso, J.L. (Lab. Farmacongn. Farmacodinamia, Fac. Farm, Barcelona, (Spain). Rev. R. Acad. Farm. Barcelona 1976, 13, 35-8 (Spain).
- 86: 72993z. New steroidal alkaloids from Solanum Callium. Bird, G. J.; Collins, D.J.; Eastwood, F. W.; Gatehouse, B.M.K.C.; Jozsa, A.J.; Swan J.M. (Dep. Chem., Monash Univ. Clayton, Aust.). Tetrahedron Lett. 1976, (40) 3653-6 (Eng).
- 89: 152706k. Recovering and isolating solasodine. Guerrero, Milton (Escuela Politecnica Nacional, Quito) Can. 1,029,010 (Cl. 260-8), 04 Apr 1978, Appl 196, 612, 02 Apr 1974; 16pp.
- 90: 183159j. A survey of Australian Solanum plants for potentially useful sources of solasodine. Bradley, V Collins, D.J.; Crabble, P.G.; Eastwood F.W. Irvine, M. C Swan, J.M.; Symon, D.E. (Dep. Chem., Monash Univ., Clayton, Aust.). Aust J. Bot. 1978, 26 (6), 723-54 (Eng).
- 91: 171613k. The steroid alkaloids of Solanum. Schreiber, K. (Inst. Plant Biochem., Ger. Acad. Sci., Halle/Saale, Ger. Dem. Rep.). Linn. Soc. Symp. Ser. 1979, 7(Biol. Taxon. Solanaceae), 193-202 (Eng).
- 91: 171615n. Tropane alkaloids of the Solanaceae. Evans, WC. (Dep. Pharm., Univ. Nottingham, Nottingham, Engl.) Linn. Soc.

- Symp. Ser. 1979. 7 (Biol. Taxon. Solanaceae), 241-54 (Eng).
- 91: 171616p. Flavonoids of the Solanaceae. Harberne, J.B.; Swain, T. (Dep. Bot., Univ. Reading, Reading, Engl.). Linn. Soc. Symp. Ser. 1979, 7 (Biol. Taxon. Solanaceae), 257-68 (Eng).
- 92: 3187b. The flavonoid patterns of tuber-bearing *Solanum*, species. I. Characterization of flavonoid glycosides. Reznid, Hans ; Wietschel, Guenter (Bot, Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). Z. Pflanzenphysiol. 1979, 95 (3), 239-53 (Ger).
- 92: 82482v. TLC Separation and determination of tropane alkaloids in Chinese solanaceous plants. Ho, Li-Yi; Zhang, Yu-Zhong (Inst. Mater. Med., Chin. Acad, Med. Sci., Peking, Peop. R. China). Yao Hsueh Pao 1979, 14 (7), 421-7 (Ch).
- 93: 09902s. Simultaneous determination of solasodine, diosgenin and tigogenin. Carle, R; Reinhard, E. (Lehrber. Spezille Bot. Univ. Tuebingen, Tuebingen, Fed. Rep. Ger.). Planta Med. 1980, 38 (4) 381-3 (Eng).
- 93: 145646v. High-performance liquid chromatographic separation and analysis of steroidal constituents of two solanaceous plants. Tishbee, Arye; Kirson, Issac (Dep. Org. Weizmann Inst. Sci. Rehovot, Israel), J. Chromotogr. 80, 195 (3), 425-30 (Eng).
- 93: 146281m. Alkaloids of *Solanum marginatum* L. Chemical study. Sanabria Galindo Antonio (Colombia). Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm. 1979, 3 (3), 89-104 (Span).

94: 7720j. Solasodine from plants of the genus Solanum. Romero Sanchis, Pedro; Yunquera Chinchilla, Antonio; San Feliciano Martin, Arturo; Pérez Pascual, Miguel Antonio; Lopez Bahamonde, Juan Manuel (Compañía Española de Esteroides S.A.) Span. 483,726 (Cl. C0721/00 16 Apr 1980, Appl 29 Aug 1979) 24 pp.