

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SAPOGENINAS ESTEROIDALES
EN EL TALLO DE Yucca filifera.

T E S I S

JOAQUIN CRUZ EGUIA LIS MARQUEZ

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

1 9 8 3 .



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

C O N T E N I D O

	Página
1. Introducción	1
2. Parte teórica	5
3. Parte experimental	19
4. Discusión y Resultados	25
5. Conclusiones	30
6. Bibliografía	32

I N T R O D U C C I O N

La actividad humana ha conocido por siglos que las plantas producen substancias con usos específicos, por ejemplo: venenos, drogas, estimulantes, condimentos, almidones, azúcares, pero poco se conoció de la naturaleza química de los compuestos mismos, además de su valor económico. Los indígenas americanos obtuvieron algunas substancias a partir de las Yuccas. A un siglo de nuestra era, en época de la esclavitud, Dioscórides reconoce las mentas aromáticas, significando el inicio de la quimiosistemática. Al descubrirse América, se expande el Imperio Español, que en su lucha por el equilibrio Europeo, abre un campo de actividades nuevo a la burguesía en ascenso. Así, América descubrió a España nuevos caminos y objetivos del saber, como la valiosa; "Vida y obra de Francisco Hernández" quien describe en el tomo II, de la "Historia Natural de Nueva España" a las plantas del género Yucca y los usos conocidos por los indígenas, de la siguiente manera:

"Del Iczotl, que otros llaman quauhtepopopatli o escobas medicinales del monte, es también, como lo indica su nombre, un género de palma silvestre. Echa de su raíz dos o tres tallos hojas largas, angostas, gruesas, algo parecidas a las del lirio, pero mucho mayores y que brotan agrupadas del extremo de los tallos y flores blancas, olorosas, en recimos y formadas de seis pétalos, de donde nacen frutos semejantes a piñas de pino. Tiene éste árbol naturaleza fría y glutinosa, por lo que sus renuevos tostados hechos polvo y tomados con alguna bebida astringente y con chian o con bolo arménico, curan admirablemente las disenterías y detienen el aborto y el cocimiento de las hojas y de la raíz cura el síncope tomado en los momentos en que se presiente la invasión. No debo pasar en silencio que de las hojas de éste árbol se fabrican hilos muy buenos para tejer telas enteras, más pulidos y más fuertes que los que suelen fabricarse del metl; para ello se remojan las hojas en agua, se pisotean luego y se lavan, y después se maceran y asolean repetidas veces hasta que puedan convertirse en hilos listos para usarse.

Nace el íczotl en lugares montañosos, cualquier que sea su clima".

Las Yuccas han coevolucionado con la flora y la fauna nativas de América, África y las que fueron llevadas a Europa. Flores, frutos, hojas, tallos y raíces de varias especies de Yuccas, se han transformado en utensilios de trabajo y usadas para vestido, habitación, comestibles, como jabón o "veneno" para peces².

Muchos usos se conservan y se han encontrado otros ahora, en la ornamentación, en vías y medios de comunicación, espumante, en extintores de fuego, como aislante, para hacer engrudos y aparejos³.

Las saponinas (sapo, ñis, jabón) esteroidales son glucósidos libres de nitrógeno, de carácter neutro cuyos aglucones o geninas derivan del ciclopentanoperhidrofenantreno⁴. Se encuentran ampliamente distribuidas en las familias: Liliáceae, (Yucca, Trillium, Chlorogalum, Smilax, Nolina y Agapanthus); Amarilidaceae, (Agave, Manfreda); Escrofulariaceae (Digitalis); y Solanaceae (Solanum, Lycopersicum y Cestrum)⁵.

Varias especies de Yucca han sido estudiadas, adquiriendo ultimamente interés como fuente de sapogeninas alternativas, al barbasco.

Las sapogeninas, han sido la materia prima para la síntesis de hormonas en una de las tres principales industrias químico-farmacéuticas mexicanas y multinacionales, y juegan un papel preponderante en los programas de control natal (planificación familiar)^{3,6}.

También se incluyen en la familia de las Agaváceas (Engler y Hutchinson) las 30 especies del género Yucca, conocidas en México⁷.

La aplicación de datos químicos a la sistemática han demostrado que las micromoléculas (alcaloides, flavonoides, aminoácidos y terpenoides), son útiles en problemas a nivel de género o por abajo de él y las macromoléculas (proteínas, citocromo "C", ferredoxina, A.D.N. y A.R.N.) en la filogenia por arriba del nivel genérico⁸. Se conoce la biogénesis de algunas sapogeninas.

El conocimiento de las vías biosintéticas, de los productos naturales vegetales, es útil, para estimar las relaciones de las secuencias, de compuestos primitivos o avanzados, en estudios quimiotaxonómicos y en química bioorgánica.

De la Yucca filifera (izote ó palma china) se han estudiado las flores, frutos, hojas y tallos. Del fruto se han obtenido de 7 a 10 %, el más alto de sarsasapogenina hasta ahora?

El objetivo de este trabajo es el estudio del tallo de una especie:

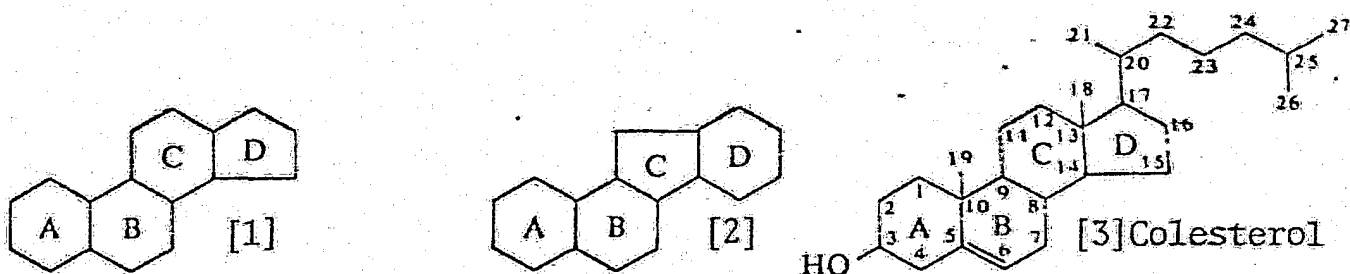
Yucca filifera Chabaud.

Las sapogeninas encontradas fueron: esmilagenina y tigogenina.

PARTE TEORICA

PARTE TEORICA

ESTEROIDES.- El término esteroide (steres, sólido) fué acuñado para referirse a cualquier estructura que fuera parecida al colesterol, colestanol, los epímeros -C-5 de este último -coprostanol- los ácidos biliares y otros en que la estructura tenga el mismo esqueleto nuclear del ciclopentanoperhidrofenantreno [1], pero ciertos alcaloides son análogos C-nor-D-homo [2]. Incluso los triterpenos con núcleo esteroide están biogenéticamente relacionados a los esteroides.



En el desarrollo de prácticamente todas las fases de la Química Orgánica, los esteroides han desempeñado un papel indispensable; como por ejemplo: aislamiento y análisis (métodos cromatográficos); reacciones orgánicas; síntesis total de productos naturales complejos; análisis conformacional; dispersión óptica rotatoria, espectroscopía I.R., U.V. y R.M.N.; dicroísmo circular, etc.; la primera determinación satisfactoria de cristalografía de rayos X en productos naturales, fué aplicada a colesterol en 1932.

A causa de la importancia académica, farmacológica y económica, han sido preparados en laboratorio paralelamente un número de esteroides, además de los que se encuentran naturalmente.¹⁰

Los esteroides de plantas incluyen esteroides con 27 ó más átomos de carbono, sapogeninas y alcaloides con 27 carbonos, esteroides C₂₁ básicos y neutros, aglucones cardiacos con 23 ó 24 carbonos y derivados de androstano (C₁₉) y estrano (C₁₈). Los esteroides han sido tratados como productos secundarios de plantas, pero ahora es evidente que todas las plantas - y así todos los organismos vivos - contienen esteroides de alguna clase. Aún las bacterias y las algas azul-verdes que durante mucho tiempo se creyó estaban libres de los esteroides, ahora se ha encontrado que contienen colesterol y otros esteroides. Sin embargo, es cierto que la distribución de algunos esteroides está limitada a algunas familias de plantas.

Al mismo tiempo es conveniente evidenciar que muchos esteroides se encuentran tanto en plantas como en animales. En realidad, la única clase de esteroides vegetales no encontrados en animales hasta ahora son los

alcaloides con 21 y 27 carbonos . Es muy probable que muchos esteroides en animales provengan del régimen alimenticio de una planta, como varios esteroides C₂₈ y C₂₉, las colageninas C₂₇ y los cardenolidos C₂₃. Algunas clases de esteroides animales no han sido encontrados en plantas hasta ahora -ácidos biliares, los alcoholes y los alcaloides C₁₉ y C₂₄- pero los hongos son capaces de realizar algunas de las transformaciones involucradas en su biosíntesis.

Los esteroides de plantas son de considerable interés práctico, los hongos y otros microorganismos son usados extensivamente en la preparación comercial de hormonas esteroides. Sin embargo, prácticamente nada se sabe acerca del papel de los esteroides en la fisiología de las plantas. Algunos de ellos tienen muy profundos efectos en animales y es improbable que no tengan efecto en las plantas en las que se encuentran⁵.

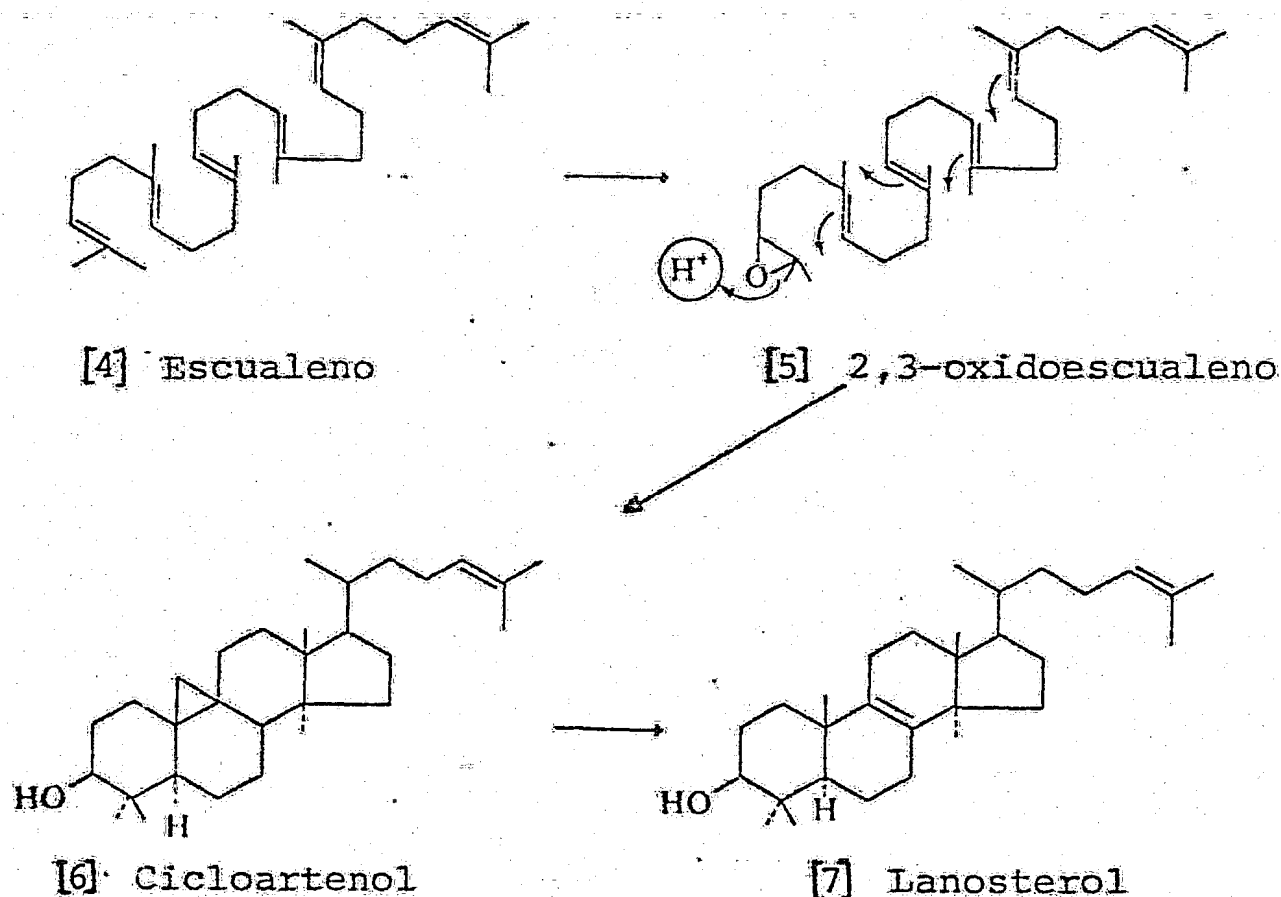
ESTEROLES C₂₇.- El colesterol [3] que se creyó era el esteroles típico y el pináculo de la evolución esteroles, recientemente se ha encontrado que está muy ampliamente distribuido entre las plantas. Hasta ahora el colesterol ha sido identificado en varias algas, que incluyen las rojas y azul-verdes, en Laminaria faeroensis y L. digitata, Penicillium funiculosum, Streptomyces olivaceus, Escherichia coli y en el polen de muchas plantas, incluyendo la palma de dátil, el chopo de Canadá; el girasol, el diente de león y la mostaza; en las esporas del helecho Polystichum filix mas; en las semillas de muchas plantas, incluyendo la soya, cacahuete, avena manzana y aguacate, en especies de Dioscorea, de Tamus communis, papas, Solanum demissum y S. polyadenium, tabaco, alubia, maíz, espinaca, Digitalis canariensis, D. purpurea y Haplopappus heterophyllus; en la corteza de árboles de pino, en la corteza de Erythrina suberosa y en las raíces del cactus Wilcoxia viperina.

La biogenesis del colesterol en plantas, como también en los animales, involucra la ciclización del triterpeno alifático, escualeno [4]. Se ha demostrado que el 2, 3-oxidoescualeno [5] es un intermediario en la ciclización iniciada por un protón que lleva a la formación de cicloartenol [6], el primer compuesto formado en plantas superiores y en algas¹¹.

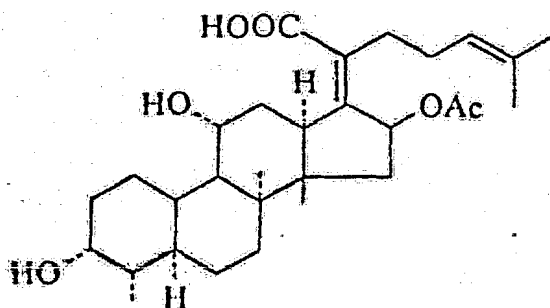
La conversión de cicloartenol a lanosterol [7] ha sido observada en el latex de Euphorbia cyparissias, pero la mayoría de las plantas no contienen cantidades apreciables de lanosterol.

Dependiendo del tipo de plegamiento y ciclización, el escualeno puede formar una variedad de triterpenos cíclicos, algunos de los cuales tienen un núcleo esteroide. Algunos hongos producen antibióticos esteroidales, como lo es el ácido fusídico [8]. En la conversión de triterpenos a esteroides los grupos metilo en C-4 y C-14 son eliminados. La secuencia en que suce

de la pérdida de los grupos metilo es variable, porque algunas plantas contienen esteroides en que el grupo metilo en 14 aparentemente es quitado primero como en el lophenol.



El doble enlace Δ^8 en el esteroide completamente desmetilado, zimosterol [9] es entonces corrido a la posición 5, para producir el precursor inmediato del colesterol, el desmosterol [10].



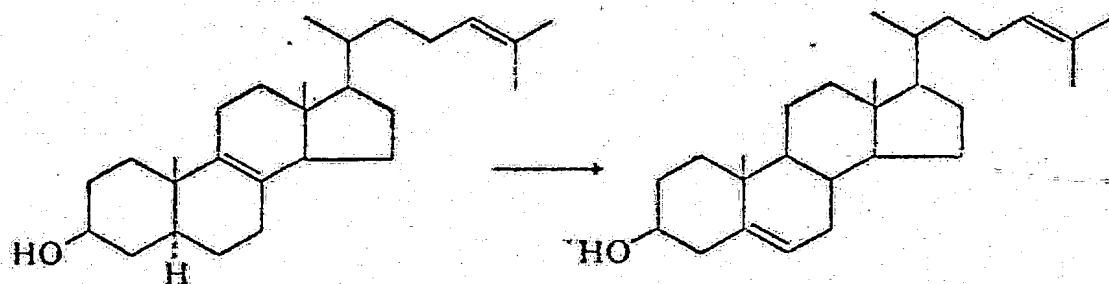
[8] Acido fusicico

La presencia de oxígeno en los esteroides está -- vinculada con el desarrollo de la fotosíntesis oxigenica -- con clorofila a -- que tiene un profundo efecto en la evolución metabólica y en la evolución relativa a los organismos en general. Hay un número de vías biológicas y reacciones enzimáticas que tienen una exigencia obligatoria por oxígeno molecular, una de las cuales es la vía del ácido mevalónico: epoxidación de escualeno a epóxido de escualeno [5] y su subsecuente ciclización a 3β -hidroxiesteroides; desmetilación oxidativa de metilos 4α y

4 β en esteroides¹²

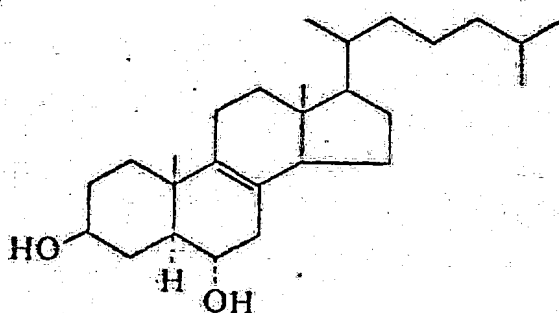
Se encuentran hidroxiesteroides C-3 con uno, dos o más grupos hidroxilos adicionales, tanto en plantas como en animales. En *Narthecium ossifragum*, se encuentra el 3,22-diol; en el cerebro humano, el 3,24-diol y en *Calibanus hookerii* el 3,16,22-triol¹³.

El peniocerol [11] y desoxiviperidona [12] la cual ha sido encontrada -entre otros esteroides- en el cactus *Wilcoxia viperina*, como también el chiograsterol [13] aislado de *Chionographis japonica* forman una transición hacia los esteroides con actividad de hormona de muda.

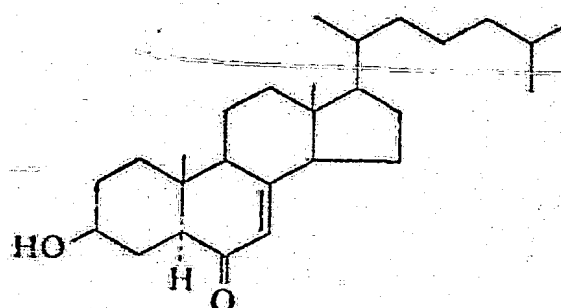


[9] Zimosterol

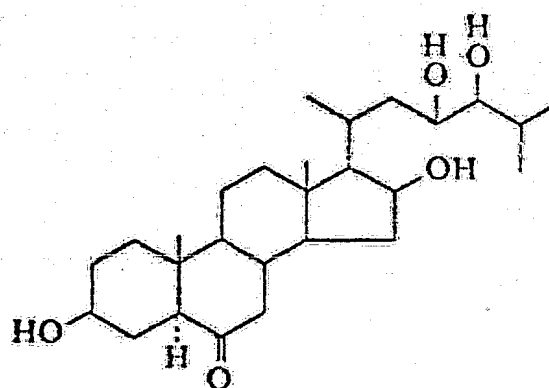
[10] Desmosterol



[11] Peniocerol



[12] Desoxiviperidona

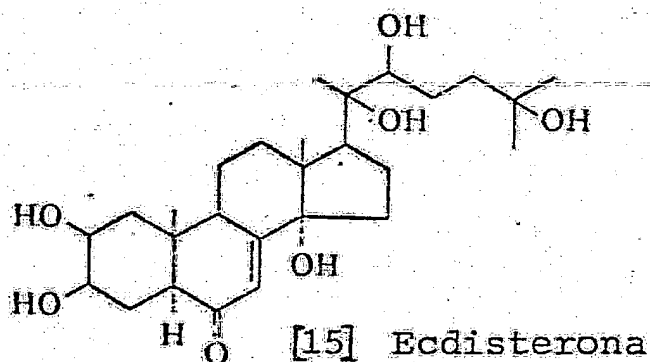
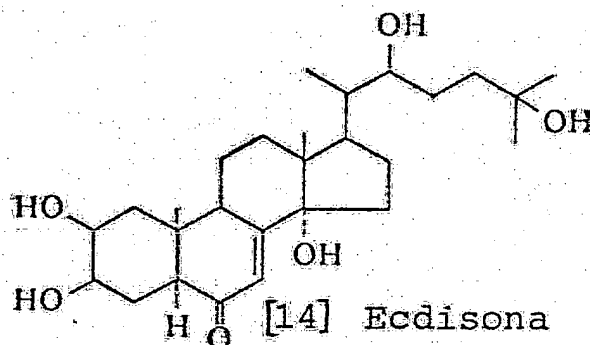


[13] Chiograsterol

Algunas veces son referidos como fitoecdisonas, porque las estructuras de las hormonas C₂₇ son análogas al de la ecdisona [14] que ha sido aislada primero de insectos y llamada α -ecdisona. En contraste a otros esteroides, las hormonas de insectos son solubles en agua, un hecho que puede parcialmente explicar la larga demora en su descubrimiento. Sus características comunes son el grupo 14 α -hidroxilo y el grupo Δ^7 -6-ceto.

La más representativa y ampliamente distribuida es la 20-hidroxiecdisona, mejor conocida como la hormona de insectos, ecdisterona, o la hormona de crustáceos, crustecdisona, y también llamada antes β -ecdisona.

La ecdisterona [15] ha sido encontrada en varias especies de helechos, Podocarpus y Achyranthes y en las hojas de mora y Vitex megapotamica. Recientemente ha sido demostrado que las plantas sintetizan ecdisterona y otras hormonas de muda C_{27} a partir de colesterol.



Más de 20 diferentes esteroides con actividad de hormona de muda de insectos han sido descubiertas en plantas hasta ahora. Los esteroides se encuentran en las plantas como glucosidos, acil glucosidos, como ésteres y en la forma libre. Las fitoesteroides son esteroides glucosidos, tal como el $O - \beta - D -$ glucosil sitosterol en umbelliferae, en la corteza de la higuera y en toronjas, el glucosido de colesterol en tabaco, o el ponasterosido A, el glucosido de la ponasterona A. La esterificación de los esteroides ha sido observada en bacterias, hongos y en plantas superiores. La ecdisterona ha sido encontrada en la forma de su acetato en 25, viticosterona E, en Vitex megapotamica.

SAPONINAS Y SAPOGENINAS.- La mención inicial de saponina se encuentra publicada por primera vez en 1819 en el "Manual de Química Teórica" -Kofler 1927-. Sin embargo está establecido que las saponinas se han utilizado con fines prácticos desde las primitivas experimentaciones científicas de los indígenas americanos hace siglos, como agente de lavado, veneno para peces, etc.

En analogía con la designación latina "principium saponaceum" fueron designadas como saponinas sustancias

naturales cuya solución acuosa manifiesta carácter espumoso!⁴

Saponina es el glucosido libre de nitrógeno que disuelto en agua, forma espuma permanente. Son útiles como sustitutos del jabón, ya que no son alcalinas ni son precipitadas por agua dura, y como agentes espumantes en extintores. Forman compuestos moleculares con colesterol y otros 3β -hidroxiesteroides -usadas para aislamiento, separación y purificación- la digitonina supera a todas las otras en dar complejos esteroides de gran insolubilidad!¹⁵

Poseen efecto hemolítico cuando son inyectadas en el flujo sanguíneo de animales, porque se combinan con el colesterol en las membranas de los eritrocitos -in vitro- se contrarresta adicionando colesterol y también fracasa si están presentes taninos en extractos de plantas- son altamente tóxicas para animales de sangre fría, quizá debido a su marcada actividad en disminuir la tensión superficial.

Los peces muertos por saponinas son comestibles puesto que las saponinas no son absorbidas por la mucosa del tracto digestivo que se estimula localmente. Dosis altas provocan vómito. La enorme actividad capilar de las saponinas provoca un cambio de la permeabilidad de las membranas animales. Irritan la mucosa nasal y causan estornudo.

Las saponinas atrajeron la atención a causa de la observación de los efectos anestésicos locales en el sitio de la inyección!¹⁶ Las saponinas son fácilmente extraídas de plantas con agua caliente o etanol y evaporando del extracto en vacío; alternativamente se han extraído con etanol y precipitado con adición de éter o sales de plomo.

Por hidrólisis con ácido -HCl ó H₂SO₄- , con enzimas naturales, de plantas o microorganismos, las saponinas dan sapogeninas C₂₇ y varios azúcares. Se habían purificado y caracterizado las saponinas con dificultad debido a su gran peso molecular, siendo ahora de gran ayuda la R. M.N. de C13. Las sapogeninas son más estables y fácilmente aisladas en condiciones puras; la sarsapogenina, tigogenina y otras se habían considerado C₂₆ hasta 1935.

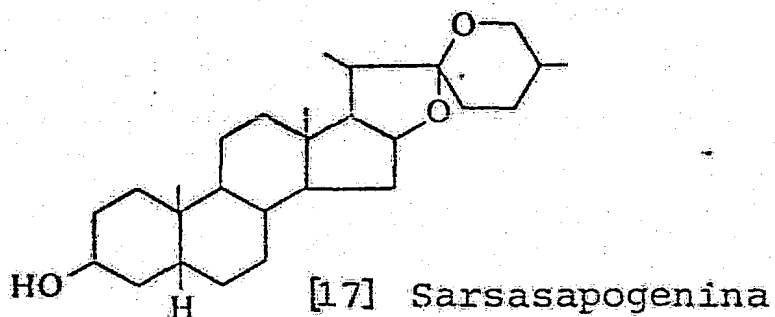
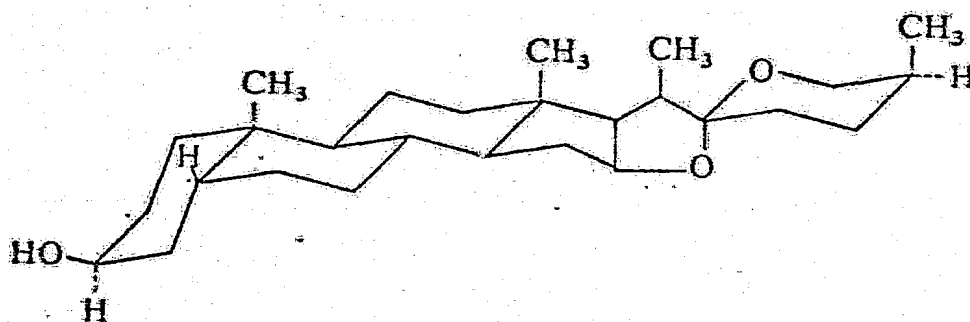
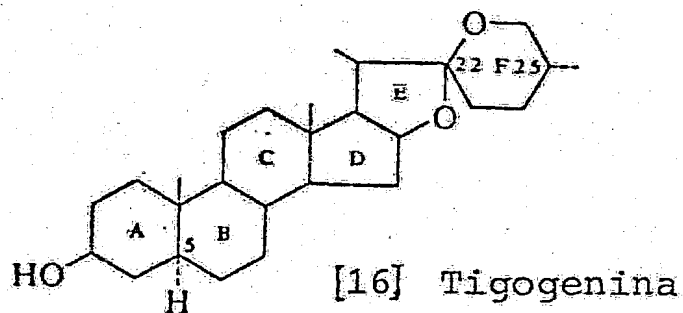
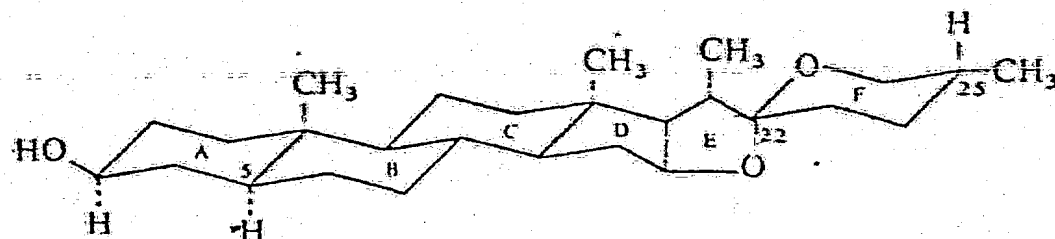
El carácter C₂₇ se estableció con precisión, por análisis de 1 g. de muestra de sarsapogenina y clorogenina, mas generalmente por degradación.

SAPOGENINAS C₂₇.-Existen sapogeninas espirostánicas y no espirostánicas.

Las espirostánicas tienen la misma configuración en todos los carbonos, excepto C-5 y C-25. La fórmula estructural de la tigogenina [16] y sarsapogenina [17] presentan también las relaciones conformacionales. La fórmula conformacional correspondiente muestra el grupo 3β -hidroxilo ecuatorial en los esteroides A/B trans (5α) como la tigogenina [16] pero axial en los esteroides A/B cis (5β) tal como la sarsapogenina [17].

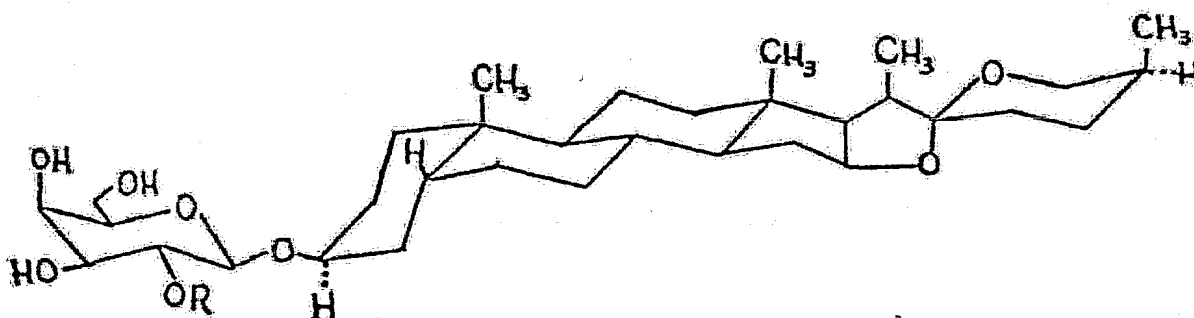
El grupo metilo ecuatorial en C-25 de la tigo---

nina es indicada por una línea punteada en [16] y el -- grupo metilo axial en C-25 de sarsasapogenina por una línea continua en [17].

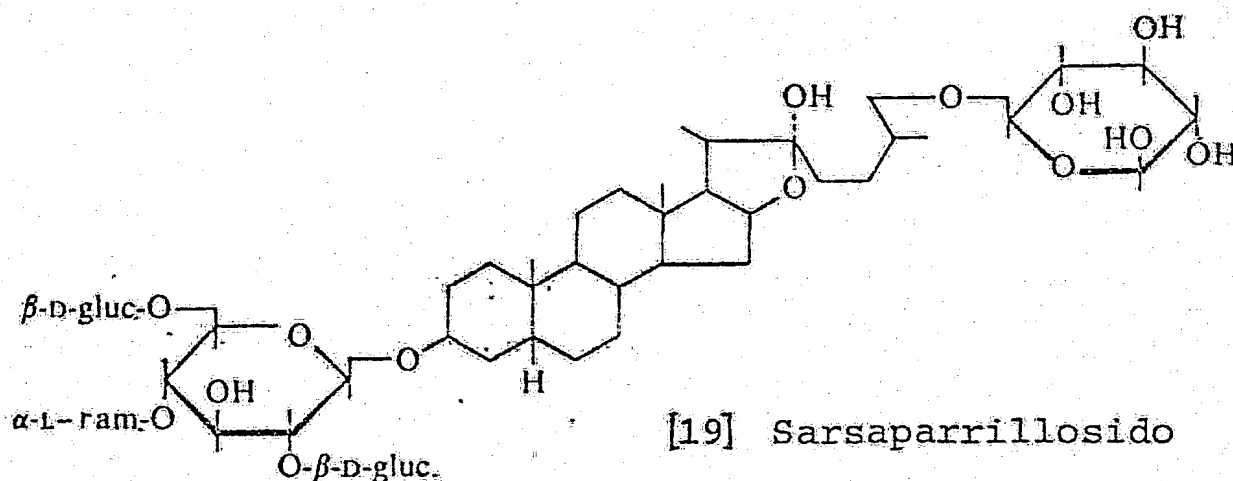


En las plantas las sapogeninas se encuentran en la forma de sus glucósidos, las saponinas. La sarsasapogenina [18] está combinada con 2 azúcares en una cadena que está unida al carbono 3 de sarsasapogenina.

[18] : 1R = H
2R = Xilosil = Filiferina A
3R = Glucosil = Filiferina B



Ordinariamente el grupo hidroxilo en C-3 se encuentra involucrado en la formación del glucósido pero también han sido aisladas las saponinas que tienen un azúcar unido a otra posición del aglucón, al C-27 como en el sarsaparrillosido [19].



Por hidrólisis de este glucósido el anillo F se cierra con la formación de sarsasapogenina [17].

Las plantas sintetizan saponinas debido al colesterol, pasando por tal intermediario, en el cual la cadena lateral se conserva abierta por un azúcar.

La diosgenina [20] y su epímero-25, yamogenina, son formados aparentemente primero, y luego es reducido el doble enlace. Así la diosgenina formaría la tigenina, [16], o su epímero-5 β ; esmilagenina y yamogenina se reduciría a sarsasapogenina [17] o a su epímero-5 α , neotigenina.

La oxigenación de estos esteroides en varias posiciones por consiguiente producen las muy conocidas geninas; 12-cetodiosgenina (gentrogenina), 12-cetoyamogenina (correlogenina) y 12-cetotigenina (hecogenina).

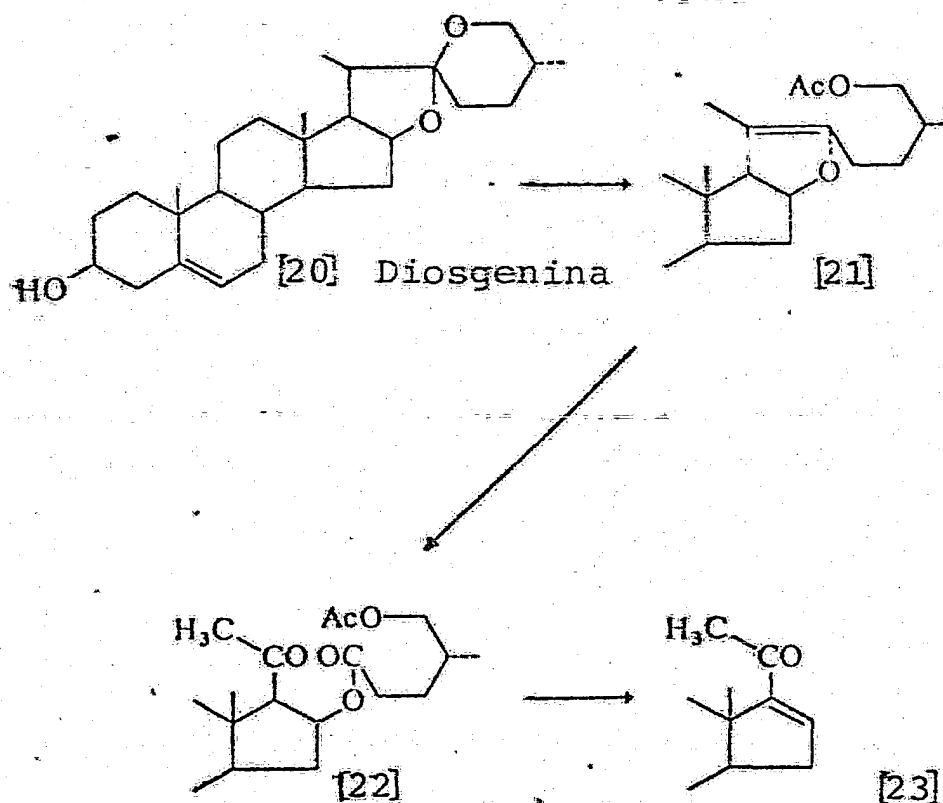
La 2 α -hidroxitigenina es llamada (gitogenina), la 15 β -hidroxitigenina es digalogenina y la 2 α -15 β -dihidroxitigenina es la digitogenina.

La diosgenina ha sido extraída principalmente de la raíz del barbasco mexicano, el tubérculo de la *Dioscorea composita* nativa, que ha disminuido en contenido de esta, al ser taladas las zonas en que crecen silvestres -aún las más jóvenes- en el afán de enriquecimiento de las industrias farmacéuticas nacionales y multinacionales¹⁷. Es la principal materia prima para la preparación comercial de progesterona por el siguiente proceso:

Cuando la diosgenina, [20], es tratada con anhídrido acético es convertida al diacetato de pseudosapogenina [21]. La oxidación con ácido crómico de ésta última produce la cetona, [22], la cual es hidrolizada a un derivado pregnano insaturado, [23].

Este producto es fácilmente convertido a proges

terona, y es de interés que el análogo Δ^{16} -5 α -pregnen-3 β -ol-20ona sea producido además de la neotigogenina y tomatidina, cuando es administrado el colesterol-4-C¹⁴ a una planta en crecimiento de Lycopersicon pimpinellifolium.



Las saponinas esteroidales están muy ampliamente distribuidas entre las plantas y trabajos recientes indican que es probablemente aún más amplia.⁵

CARACTERÍSTICAS DEL GENERO Yucca.

Son plantas perennes y suculentas; algunas especies son acaulescentes, otras son arbustivas y otras arborescentes. Sus hojas son ascendentes, generalmente están agrupadas hacia los extremos de los tallos; -- son más o menos rígidas, fibrosas, planas o convexas; -- los márgenes son lisos, dentados o fibrosos; el ápice es agudo. La inflorescencia es en panícula, puede ser erecta o pendular. Las flores son campanuladas o globosas, tienen seis pétalos curvados, libres o ligeramente unidos en su base de los segmentos; el ovario es súpero, trilocular, con óvulos numerosos de placentación axilar. El fruto puede ser indehisciente, tanto carnoso (baya), como seco y esponjoso; o dehiscente -- (cápsula). La semilla es plana, lisa o rugosa, brillante u opaca; de color negro cuando madura, con o sin ala marginal.^{8a.}

TAXONOMIA

A través del tiempo y según los criterios de diferentes especialistas, la clasificación del género Yucca y otras plantas afines ha sufrido numerosas modificaciones, lo que frecuentemente origina confusiones.

Los botánicos tradicionales consideran el género en la familia Liliaceae, pero en los últimos años la mayoría de los especialistas lo consideran en la familia -- Agavaceae. Las saponinas, y otros compuestos químicos producidos por diversas plantas, son útiles para la clasificación (Químio-taxonomía)?

DISTRIBUCIÓN GEOGRAFICA

El género cuenta con unas 47 especies de las -- cuales 29 a 30 crecen en nuestro país, todas son de hábitos xerófitos, pues aunque Y. elephantipes y Y. aloifolia viven en zonas húmedas formando parte del Bosque -- Tropical Caducifolio, comprendidas en los tipos Af, Am y Aw del Sistema de Koeppen; se localizan en los substratos menos húmedos. Igualmente Y. treculeana var. succulenta, puede vivir en este tipo de Bosque aunque -- también se le encuentra en áreas menos húmedas formando parte del Bosque Espinoso.

La misma Y. lacandonica propia del Bosque Tropical Perennifolio, siendo epífita está adaptada a condiciones xerófitas.

Las especies restantes son características de -- nuestras zonas áridas y semiáridas, y forman parte del Matorral Desértico, o del Izotal.

Rzedowski siguiendo a Trelease y a otros especialistas, señala que el centro de dispersión del género Yucca se localizan en la Altiplanicie Mexicana, pero su área actual de distribución se extiende desde la gran -- curvatura del Río Missouri en los Estados Unidos --cerca de la frontera con Canadá-- hasta Centroamérica, las Islas Bermudas y las Antillas. Cuatro especies crecen en Egipto.

Se tiene la impresión de que en épocas pasadas la distribución geográfica del género, fue muy amplia -- pero se ha ido restringiendo paulatinamente a las regiones desérticas, en donde la competencia con otras plantas es menor.

Las especies caracterizadas por producir frutos secos o capsulares, predominan en la parte norte del -- área de dispersión del género, desde Dakota del Norte -- hasta Durango y desde la costa del Atlántico hasta Nevada; con excepción de la Región de los Grandes Lagos, en los Estados Unidos.

En cambio las especies de frutos carnosos o bayas predominan en la parte sur del área de dispersión, extendiéndose desde el sur de las Montañas Rocallosas hasta la Península de California; el Altiplano Mexicano y Centroamérica como, es el caso de Y. aloifolia que llega hasta Centroamérica.

Se considera que Y. valida, Y. filífera, Y. decipiens y Y. periculosa son especies vicariantes, es decir son plantas íntimamente emparentadas taxonómicamente, pero distribuidas en áreas geográficas separadas.

Actualmente en nuestro país las mayores existencias de plantas del género Yucca se localizan en los siguientes lugares:

1º. En la península de Baja California desde la región de Ensenada hasta la Paz, en donde se distribuye Y. valida principalmente en el área de San Ignacio en el Municipio de Melegé, en donde alcanza densidades hasta de 300 plantas por Ha. En algunas localidades se mezcla con Y. whipplei, Y. peninsularis y Y. schidigera.

2º En el área que abarca desde el centro hasta el noreste de nuestro territorio, abarcando los estados de México, Michoacán, Hidalgo, Querétaro, Guanajuato, San Luis Potosí, Nuevo León, Zacatecas y Coahuila; en que crece Y. filífera mezclada en algunas áreas con Y. decipiens, Y. carnerosana, Y. treculeana, Y. Thompsoniana y Y. torreyi. Las mayores densidades de Y. filífera se localizan en los Municipios de Salinas Victoria, N. L. y en el Municipio de Guadalcázar, S. L. P.; en donde existen áreas con más de 300 plantas por hectárea.

REPRODUCCION.

Las Yuccas se reproducen tanto sexualmente -es decir, por semilla- como vegetativamente o sea por brotes o retoños.

Aparentemente la floración de las Yuccas arborescentes (muy ramificadas) como Y. filífera y Y. decipiens, no es uniforme en una misma planta; ya que mientras unas ramas están en plena floración (antesis), -- otras apenas la inician y otras más empiezan ya a fructificar. Es por este motivo que la época de floración y de fructificación de cada especie -en una misma localidad- puede durar más de un mes.

Parece ser también que las ramas que florecen un año, dejan de hacerlo al siguiente?

POLINIZACION.

Todas las especies del género son entomófilas y su polinización sólo es posible, mediante la intervención de una pequeña mariposa cuya larva se desarro

lla en el interior de los frutos, el adulto deposita - sus huevecillos en el ovario de las flores transportando así el polen desde las anteras al estigma.

Este insecto pertenece a la familia Prodoxidae y al género Tegeticula (sin. Pronuba).

Por el hecho de que estas plantas pueden reproducirse también vegetativamente, se concluye que las mariposas dependen más de las Yuccas, que éstas de las primeras, ya que sin la presencia de las flores de Yucca, las mariposas no podrían existir.

Se sabe también que la Tegeticula convive con otros insectos, algunas veces en forma muy estrecha como sucede con otra mariposa de su misma familia, del género Prodoxus. Esta depende aparentemente del tallo de los frutos de las Yuccas para el desarrollo de sus huevecillos y sus larvas, pero para que existan estos frutos es necesario que la Tegeticula polinice previamente las flores.

Recientemente Bastida determinó que Y. filífera y Y. decipiens son polinizadas (en San Luis Potosí) por Tegeticula mexicana.

GERMINACION Y CRECIMIENTO.

Los porcentajes de germinación de las semillas en la mayoría de las especies oscilan entre 60 y 80%.

Sin embargo la viabilidad sólo alcanza un 48%.

A pesar de la gran cantidad de semillas que se forman y de los altos porcentajes de germinación y viabilidad, el número de plantas que alcanzan su estado adulto es muy bajo, sólo prosperan las semillas que germinan al abrigo de otras plantas, que las defienden contra las inclemencias del tiempo y contra el pastoreo.

En general el crecimiento de las plántulas es lento, al principio éstas se confunden con algunas gramíneas, después adquieren la forma de una planta suculenta; las hojas embrionales duran por lo menos un año. La Comisión Nacional de las Zonas Áridas estimó el crecimiento anual -3.8-7.6 cm.- y el promedio de edad de las Yuccas que están explotando -mas de - 300 años- en el país.^{18b.}

Yucca filífera Chabaud

Planta arborescente, hasta de más de 10 m de altura, muy ramificada (plantas viejas) hasta 40 ramas.

Hojas hasta de 55 cm de largo por 3.6 cm de ancho; linear oblanceoladas, constreñidas cerca de la base, rígidas, generalmente ásperas en ambas superficies; con numerosos filamentos espiralados de color blanco, fácilmente quebradizos, por lo que son más notables en las hojas jóvenes. El escape sobresale del follaje panícula más o menos cilíndrica, pendular; hasta de

1.50 m. de largo, multiflora.

Flores extendidas, pediceladas; pedicelos hasta de 2.7 cm. de largo; segmentos del perianto de 3.8-5.2 cm. de largo por 0.7-2.5 cm. de ancho, los segmentos interiores algo más cortos y más anchos; filamento de 1.0-1.5 cm. de largo; pistilo de 2.3-2.5 cm. de largo; ovario de 1.8-2.0 cm. de largo por 0.4-0.5 cm. de diámetro. Fruto colgante, oblongo, de 5.0-8.8 cm. de largo por 2.7-3.3 cm. de diámetro; termina en un pico de 0.2-0.7 cm. de largo. Semillas de 8 x 2 mm., algo rugosas. Florece de fines de abril a fines de mayo. Localidad típica: Coahuila. Area de distribución, estados de: Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, San Luis Potosí, Tamaulipas, México, Guanajuato, Queretaro, Hidalgo, Michoacán.

Las mayores densidades se localizan en dos zonas, ubicadas una en el Municipio de Salinas Victoria, N.L.; y la otra en el Municipio de Guadalcazár, S. L. P.

Hábitat: Planicies con suelos profundos, bien drenados o con deficiente drenaje (cuencas endorreicas); con altitudes entre 500 y 2400 m. snm. Forma parte del estrato arbóreo, principalmente en el Matorral Desértico.

Es Y. filífera la especie con más amplia distribución y que presenta las mayores densidades, aunque tal como sucede con otras especies, cada día son substituidas sus áreas de dispersión, por terrenos de cultivo.

Nombre Vulgar: Palma China (San Luis Potosí), Palma corriente (Coahuila), Izote (Centro del País), Mají o Bají (lengua otomí, Ixmiquilpan, Hgo.), Yambasí (lengua tarasca, Michoacán)?

TALLO.- Kenney y Wall aislan sarsasapogenina y posiblemente willagenina en pequeña cantidad, en el tallo de Yucca filífera y posteriormente Woodburry, Wally Willaman encuentran esmilagenina (0.5-% en base seca) pero solo durante marzo y abril a medida que comenzaba la florescencia en la misma planta.^{18c,19}

Romo de Vivar et al. encuentran mayor cantidad de sarsasapogenina -0.12%- en la corteza y menor cantidad --0.03%- en tallo descortezado?

Por otra parte en tallos de Yucca baccata, Y. elata y Y. torrei se recolectaron insectos -Lepidoptera, Coleoptera e Himenoptera- y sus larvas en una compleja interrelación con hormigas. Hay una tendencia que indica una especificidad de insectos por especies de Yucca, en una interrelación coevolutiva.^{18d.}

Hostettman-Hostettman K.-Nakanishi aislan una mezcla de filiferinas A y B de Cornus florida (Cornaceae) encontrando propiedades moluscidas en ellas.²⁰ Las mismas filiferinas se aislaron de frutos de Yucca filífera?

P A R T E E X P E R I M E N T A L

PARTE EXPERIMENTAL

Se desarrolló en el laboratorio de Química Farmacéutica y Productos Naturales, a una altitud de 2,240 m. (s.n.m.), Presión media 580 m.m. de Hg. y temperatura media mensual mínima de 12.2°C y máxima de 18.9°C.²¹

DETERMINACIONES ESPECTROSCOPICAS

INFRARROJO (I.R.)*.- Los Espectros de absorción en el I.R., se determinan en un espectrómetro Perkin-Elmer 337 utilizando pastillas de bromuro de potasio y aire como referencia.

ESPECTROS DE MASA (E.M.)**.- Son realizados en espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer 4 RS, por introducción directa.

APARATOS Y REACTIVOS

Los puntos de fusión se determinan en los aparatos Fisher Johns y en microscópico Kofler sin corrección de termómetro.

Se usan lámparas de luz ultravioleta (U.V.) de onda corta UVS-11 y onda larga UVL-21 (Ultra Violet Products Inc.).

Para concentrar por evaporación a presión reducida se usa un Rotavapor-R (Büchi).

Todos los reactivos son de grado analítico y los disolventes se secan y destilan antes de usarse.

Para cromatografía en capa fina, preparativa y en columna se usa sílica gel (Merck).

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA (C.C.F.)- Con grosor de 0.25 m.m.

CROMATOGRAFIA EN CAPA PREPARATIVA (C.C.P.)- Con grosor de 1.25-1.50 m.m. En ambos casos se utilizan placas de vidrio de 20 X 20 cm. y de 20 X 5 cm. El adsorbente es dióxido de silicio suspendido en acetato de

etilo (aproximadamente 1:1, p:v) en forma de sílica gel, 60 G. Los valores de R_f se multiplican por 100 de acuerdo a Stahl.²²

La capa se prepara extendiendo uniformemente sobre las placas de vidrio, la suspensión homogénea del adsorbente, con una varilla de vidrio. Previamente se colocan tiras de cinta adhesiva, de 1-2 cm. de ancho, en los lados para darle el grosor requerido a cada capa.

CROMATOGRAFIA EN COLUMNA.- El tamaño de grano es de 0.06-0.2 m.m. Se suspende uniformemente, por agitación continua en el mismo medio que se usa y se empaqueta la columna.

DESARROLLO DE LAS CROMATOPLACAS Y VISUALIZACION

Para c.c.f. y c.c.p. se corren distancias de 100-150 m.m. Se usan cámaras saturadas por 1-2 hrs., cubriéndoles previamente toda la pared interna con papel filtro.

La visualización en capa delgada se efectúa bajo luz U.V. de onda corta, onda larga y después por reacción colorida con I_2 y/o H_2SO_4 (5N), con calentamiento de 100-120°C por 5-30 min., observando continuamente si hay reacción colorida y si esta cambia o permanece igual durante todo el tiempo.

Para c.c.p. las zonas de las sustancias separadas también se hacen visibles, primero en forma no destructiva, por aspersión fina de agua destilada, como se ha descrito.²³ Después bajo luz U.V. de onda corta y larga.

SECADO DE LA CAPA ("Activación").- Se secan previamente 10-30 min. al aire, seguidas de calentamiento a 110°C por 30 min.-2 hrs., en relación al grosor de la capa.

* Realizados en la Facultad de Química.

** Se determinaron en el Laboratorio de Toxicología de la Secretaría del Trabajo.

I.- SECADO DEL TALLO

El tallo, con corteza de Yucca filifera procedente de Puebla, pesa 1.3 Kg. y se seca al aire a temperatura ambiente. (Fig. 1).

II.- MOLIDO DEL TALLO

Se cortan finamente los trozos y se muelen hasta hacerlos polvo.

III.- EXTRACCION DE LAS GRASAS

Al tallo molido se le extrajeron las grasas con heptano (n-heptano) a reflujo, en Soxhlet, hasta que se agotaron. El heptano se desechó sin estudiar lo contenido, ni la cantidad total. Lo restante del tallo desengrasado se secó perfectamente al aire.

IV.- HIDROLISIS DE LAS SAPONINAS

Se efectúa la hidrólisis de acuerdo al método de Giral F. et al, con algunas modificaciones²⁴. Ya seco el tallo, se hidrolizan las saponinas, (filiferinas), -- con HCl 10%, hirviendo a reflujo durante 8 hrs. Se enfria la solución y se filtra. El filtrado no se trabaja. El residuo se lava con Na-HCO₃ en solución al 5% hasta pH neutro, después se lava con agua y se seca.

V.- AISLAMIENTO DE LAS SAPOGENINAS

El residuo seco se extrajo con heptano a reflujo, calentado en baño de vapor durante 4-5 hrs. cada vez (4-veces). Se reúne el heptano filtrado y se concentra en rotavapor. Se obtienen 8.8 gr. de sapogeninas crudas (0.67%) de aspecto graso y de color amarillo naranja.

VI.- PURIFICACION DE LAS SAPOGENINAS

Por c.c.f. se observa que en benceno como eluyente, se eliminan impurezas que acompañan a las sapogeninas.

Se separan por cromatografía en columna con benceno y se obtienen aproximadamente 300 fracciones, se controlan por c.c.f., resultando 4 fracciones diferentes. Se cristalizan en acetona y posteriormente en etanol y se secan. Estas 4 fracciones separadas se denominan sapogenina AB, Fracción N, Fracción W y Sapogenina Z.

SAPOGENINA AB.- Se hace c.c.f. en hexano-metanol-acetona (9:1:1) separando un número de manchas con la mayor distancia entre ellas. Por cromatografía en columna con hexano-metanol-acetona (9:1:1) se obtuvieron 150 mg. (0.011%).

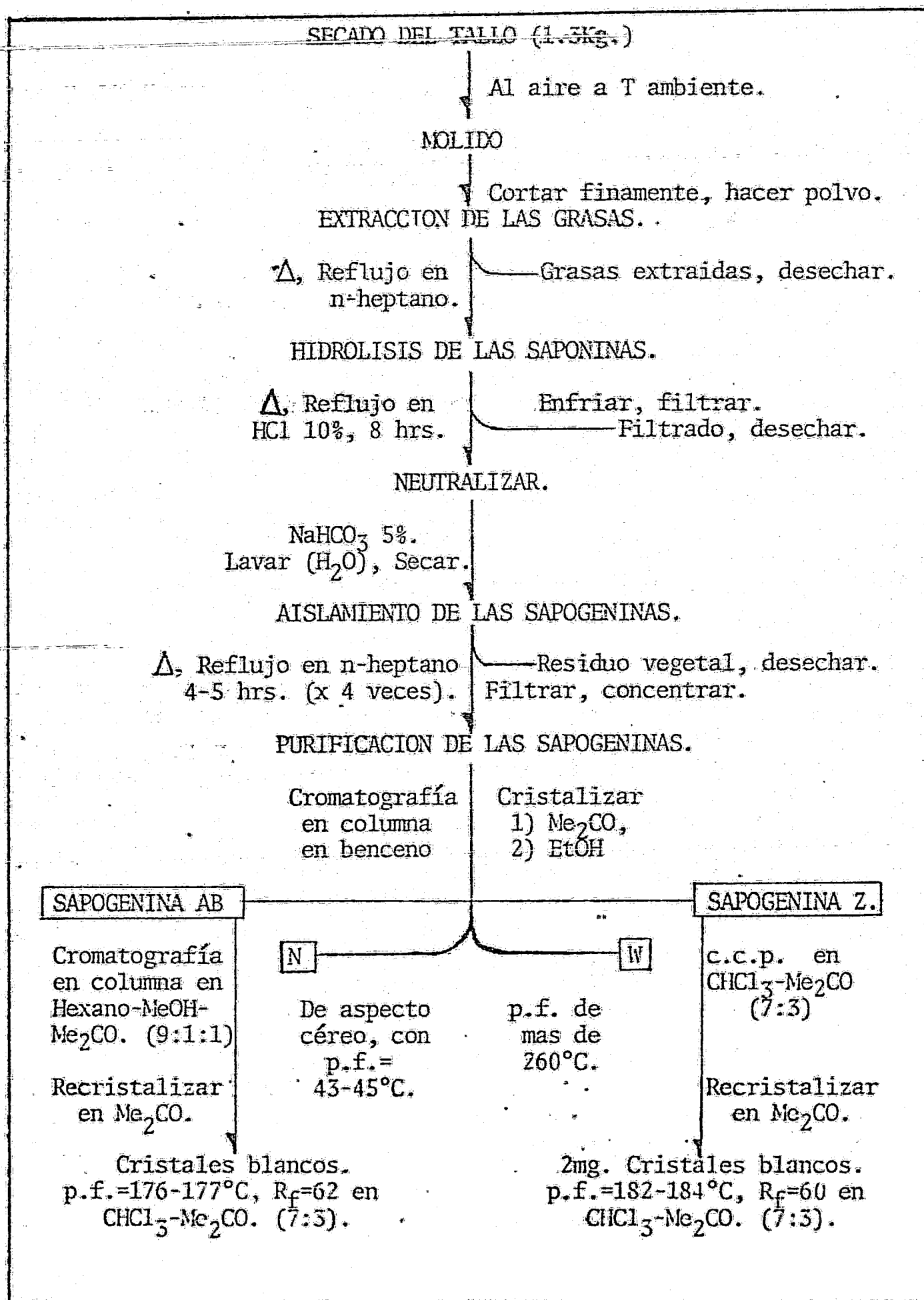


Fig. 1. ESQUEMA DEL PROCESO DE AISLAMIENTO, PURIFICACION E IDENTIFICACION DE SAPOGENINAS ESTEROIDALES EN TALLO DE Yucca filifera.

Se separan 3 manchas en c.c.f. con $R_f = 28$, $R_f = 50$ y $R_f = 66$ en cloroformo-acetona (7:3) por lo cual se cristalizan 68 mg. de esta fracción, varias veces en acetona formando cristales de color blanco con p.f. = 176-177°C.

Estos cristales muestran una mancha en c.c.f. de $R_f = 62$ en cloroformo-acetona (7:3), que bajo luz U.V. es de color naranja brillante; y visible, con H_2SO_4 5N y calentamiento, de color café tenue.

FRACCION N. - Peso 200 mg. (0.01%) de apariencia cerosa y p.f. = 43-45°C. Por c.c.f. en cloroformo-acetona (7:3) mostró una sola mancha, con polaridad menor que esmilagenina y sarsasapogenina, usadas como referencias puras.

FRACCION W. - Se observan 3 manchas en c.c.f. en cloroformo-acetona (7:3) con $R_f = 28$, $R_f = 54$ y $R_f = 66$.

No se determina el punto de fusión con exactitud -- pues es mayor de 260°C.

SAPOGENINA Z. - A 90 mg. (0.006%) de este producto se le hace cromatografía en columna con cloroformo-acetona (7:3) y en acetona forma cristales blancos. En Kofler, una pequeña parte de estos funde primero, p.f. = 173-175°C, y la mayoría después, con p.f. = 184-185°C, sin apreciarse diferencia alguna de los cristales para cada punto de fusión.

Al comparar una muestra considerada auténtica de esmilagenina, por c.c.f. en cloroformo-acetona (7:3), se tienen 4 manchas, de $R_f = 31$, $R_f = 44$, $R_f = 59$ y $R_f = 76$ y con la sapogenina Z, $R_f = 31$, $R_f = 50$, $R_f = 60$ y $R_f = 79$. Las manchas de $R_f = 59$ y $R_f = 60$, revelan de color café amarillento, son esmilagenina y la sapogenina Z respectivamente.

A los 35 mg. contenidos en los tubos 75-90 de la columna, por c.c.p. con cloroformo-acetona (7:3), en la zona de las bandas separadas; se les hace visibles con una aspersión de agua. Se separan 2 bandas, la de menor $R_f = 60$, se seca, se observa con lámparas de luz U.V., se desprende con espátula de la placa, se extrae con cloroformo caliente y recristaliza en acetona, como agujas blancas, p.f. = 182-184°C, obteniéndose 2 mg.

DISCUSION Y RESULTADOS

DISCUSION Y RESULTADOS

Al iniciar a trabajar con el tallo de una planta silvestre colectada en el estado de Puebla se le identifica como Yucca filifera Chabaud.

Piña Luján nos comunica posteriormente que no ha encontrado ésta especie en ese estado, por lo cual habría que comprobar qué Yucca es.

En 1.3 Kg de tallo, con corteza, de planta se aislan 8.8 g de una mezcla de 4 compuestos, de los cuales solo 2 son sapogeninas, y en rendimiento del 0.018% (240 mg), menor al encontrado antes en corteza, pero muy próximo al del tallo de Yucca.^{9,7}

Al purificar la sapogenina AB por cromatografía en columna y obtener cristales blancos en acetona, da un p.f. = 176-177°C.

Por c.c.f. en cloroformo-acetona (7:3) se revela la AB del mismo color, café claro y de $R_f = 62$, similar al de tigogenina.

Se corren los espectros de I.R. y E.M. de AB. El espectro de I.R. corresponde pico a pico, o sea banda por banda con el I.R. de una muestra pura de tigogenina. (Fig. 2, Fig. 3).

El E.M. muestra un ión molecular, M^+ de 416m/z y el pico base a 273m/z, otros picos se encuentran a 57, 71, 117, 173, 230, 287 y 344m/z. (Fig. 4).

Por lo tanto la sapogenina AB se identifica como tigogenina por c.c.f., I.R. y E.M.

La fracción N por c.c.f. en varios medios da una sola mancha, aparentemente esta pura, es un sólido de consistencia cerosa y temperatura de fusión, p.f. = 43-45°C, no se identificó.

De la fracción W, por c.c.f., se encontraron 3 manchas diferentes, pero no fue posible cristalizarla, ni determinar el punto de fusión exacto por no contar con termómetro de más de 260°C, por lo cual no se caracterizó esta fracción.

La sapogenina Z por c.c.p. en cloroformo-acetona (7:3) da una banda, y ésta por c.c.f. revela del mismo color y con el mismo R_f que esmilagenina. En el mismo medio, esmilagenina (25 α) tiene menor R_f que sasapogenina (25 β) como se ha descrito.²

Con 2 mg de sapogenina Z pura, de p.f. = 182-184°C se corre el espectro de masas. (Fig. 5).

Se encuentra el ión molecular M^+ de 416m/z, el pico base de 207m/z y los demás picos de 28, 45, 69, 105, 139, 153, 177, 267, 283 y 343m/z.

Se identifica a la sapogenina Z por p.f., c.c.f. y E.M., comprobándose que es esmilagenina.

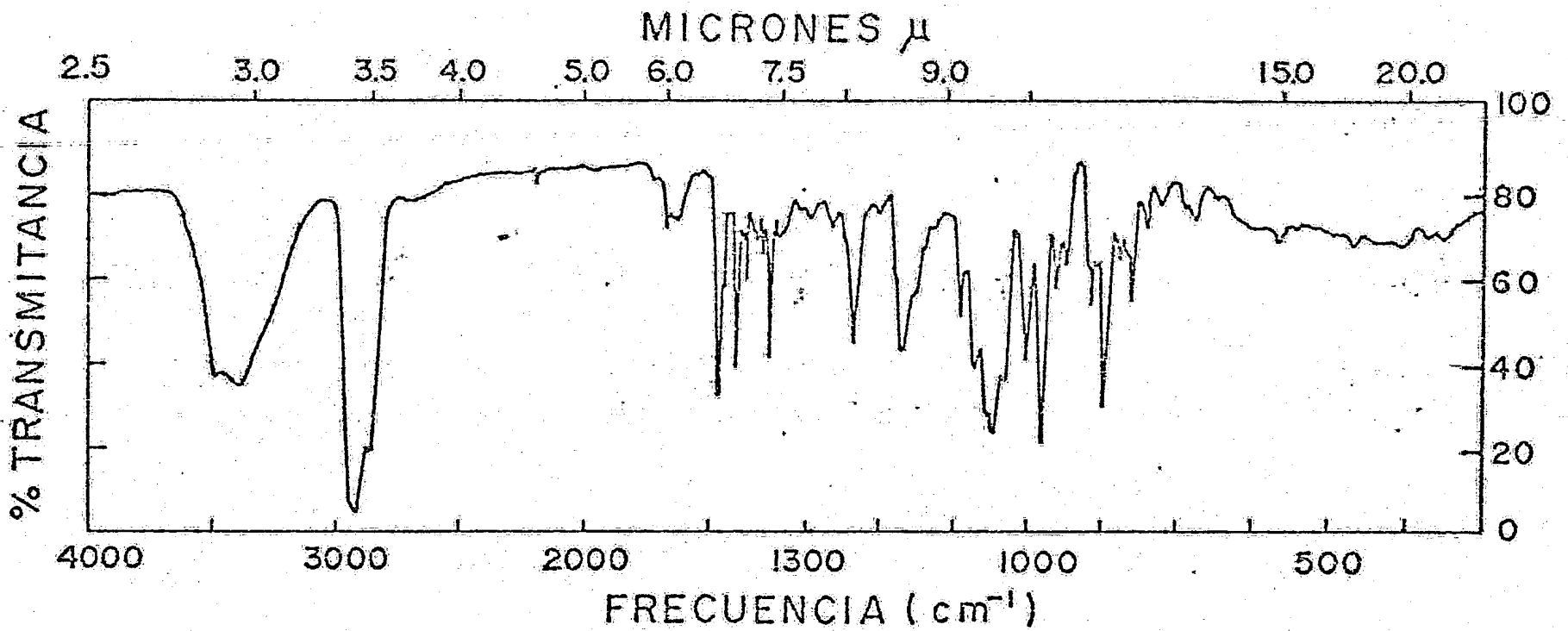


Fig. 2. Espectro infrarrojo de la sapogenina AB del tallo de Yucca filifera.

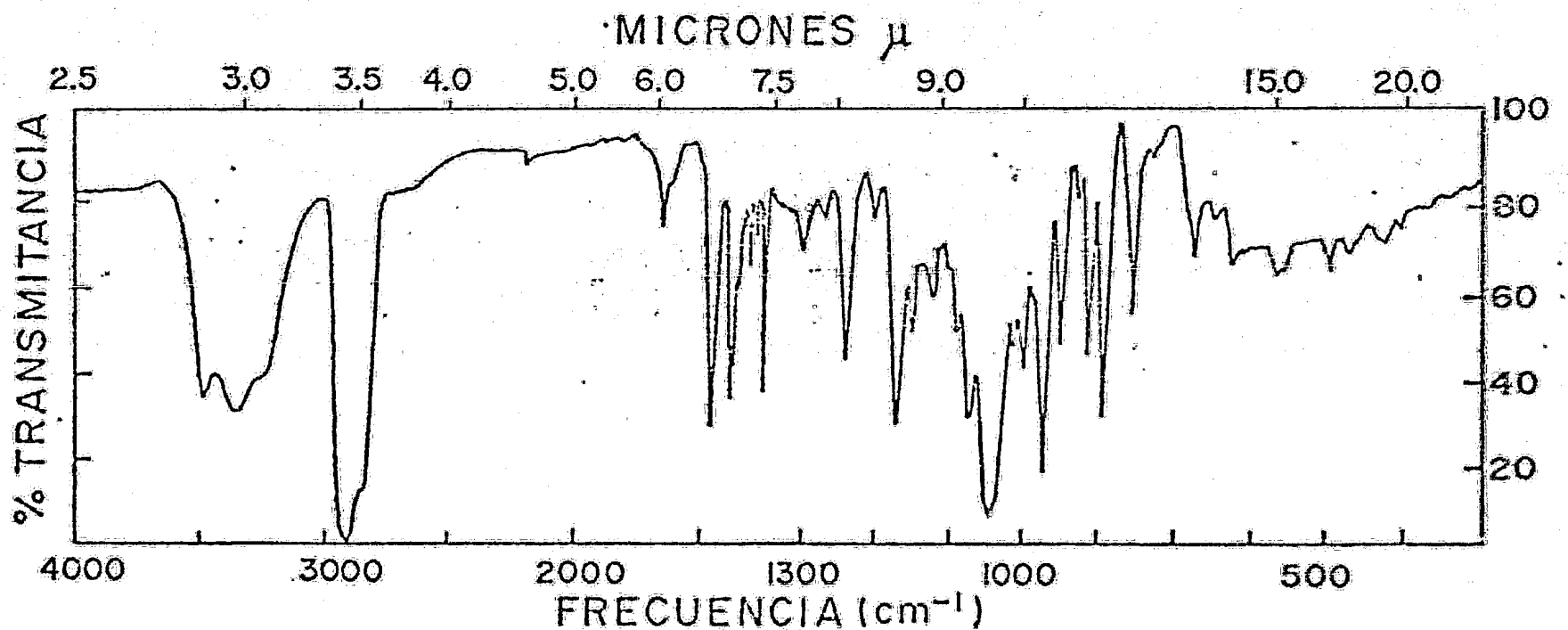


Fig. 3. Espectro infrarrojo de la tigogenina, muestra usada como referencia pura.

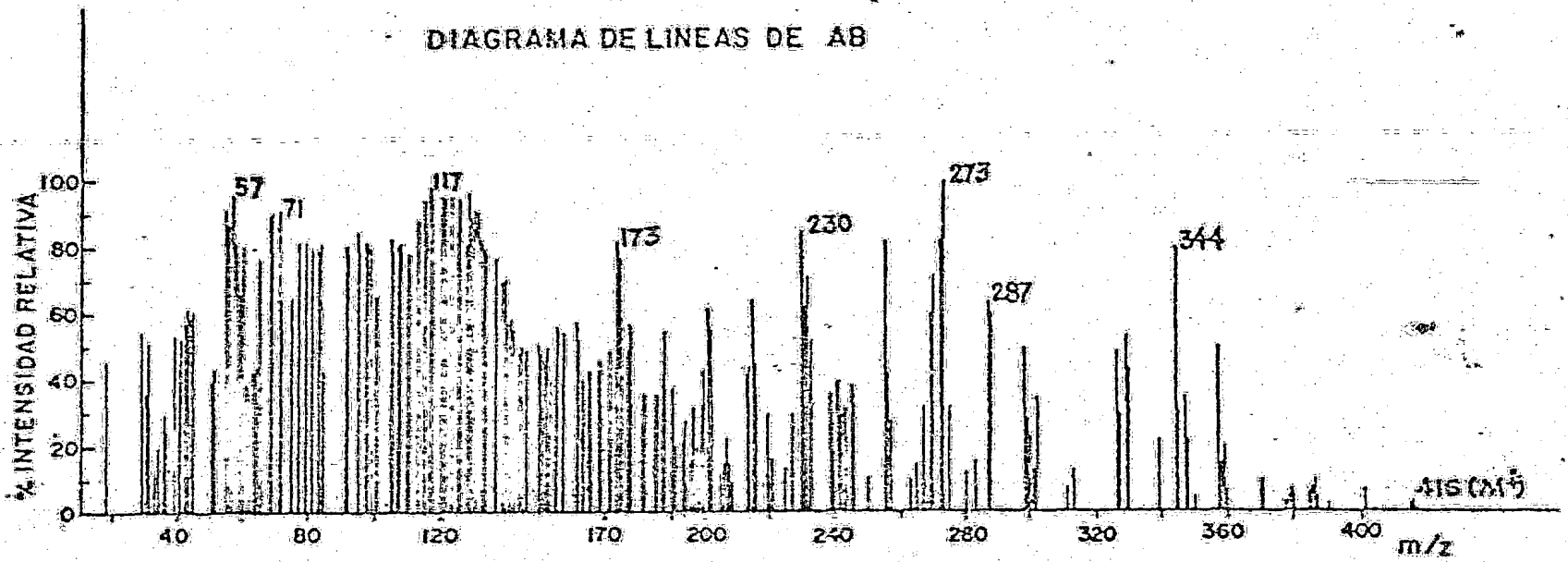


Fig. 4. Diagrama de líneas de la sapogenina AB.

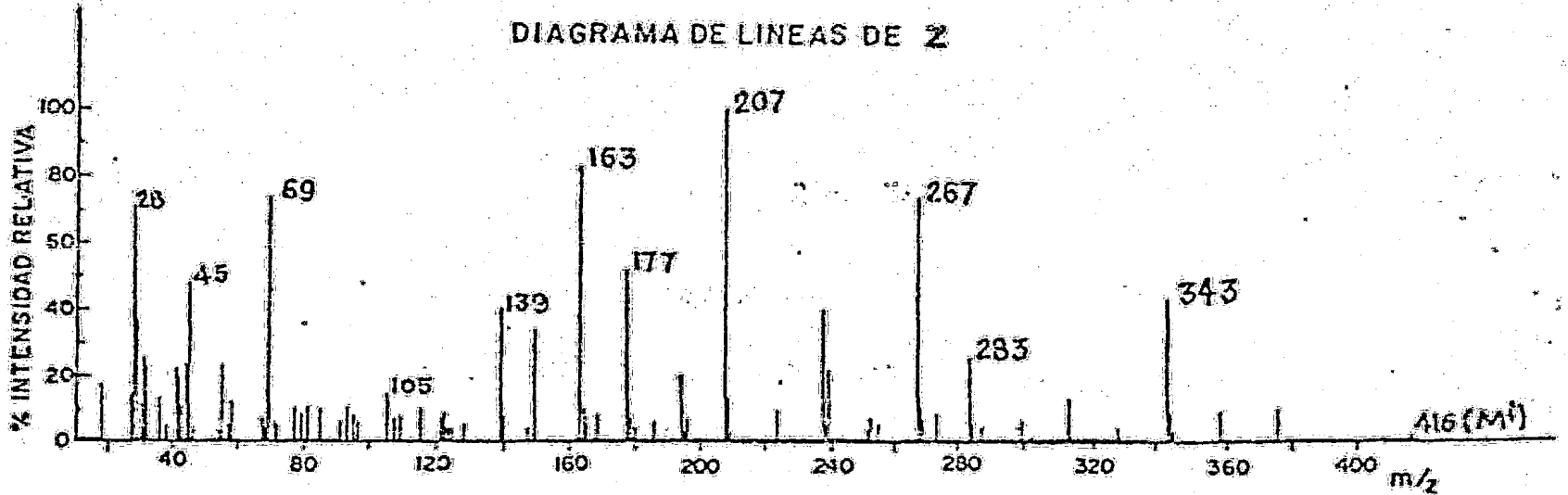


Fig. 5. Diagrama de líneas de la sapogenina Z.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

1. Se encuentran en el tallo de Yucca filifera dos sapogeninas, en menor cantidad a la encontrada antes en otras yuccas y se identifican, estas son: esmilagenina y tigenina.
2. La esmilagenina ya se ha encontrado en el tallo de yuccas pero solo cuando hay florescencia en ellas.
3. En el tallo de Yucca filifera se han encontrado sarsapogenina y willagenina, pero no en la planta estudiada.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. Hernández F., Historia Natural de Nueva España. (Obras Completas) UNAM, México, D.F., III (II): 770-771 1959.
2. Matuda, E., Piña Luján, I., Las Plantas Mexicanas del Género Yucca, Publicación del Gobierno del Estado de México, 1980.
3. Sánchez, J.J., Ciencia y Desierto, II (3): 25-29, 1981.
4. Heftmann, E., and Mosettig, E., "Biochemistry of Steroids". Reinhold, New York, 1960.
5. Heftmann, E., Steroids en: "Phytochemistry". Ed. Miller, L.P., Reinhold, New York, II: 171-226, 1973.
6. Rivera, M., Guzmán, C. Los despobladores. Ed. Secretaría de Prensa del SPAUNAM, México, 1977.
7. Hegnauer, R., Chemotaxonomie der pflanzen, Birkhauser Verlag, Basel, II: 25-36, 1963.
8. Jones, B.S., Luchsinger, E.A., "Plant Systematics". Mc Graw Hill, New York, 1979.
9. Romo de Vivar A., Arreguin B., Camacho R., Guerrero G., Ortega A. y Castillo M.J., Revista Latinoamericana de Química, 5: 240-243, 1974.
10. Nakanishi K., et al., Natural Products Chemistry. Steroids. Kodansha-Academic Press. Tokio, Japón. Vol. I, P. 1-10; 421-545, 1974.
11. Goodwin, T.W. Biosynthesis of sterols. en: "The Biochemistry of Plants", Academic Press, 4: 485-507, 1980.
12. Chapman, D.J., Ragan, M.A., Evolution of biochemical pathways: evidence from comparative biochemistry. Annual Review of Plant Physiology, 31: 639-678, 1980.
13. Giral, F., Rivera, C., The Structure of Calibagenin, Phytochemistry, 14: 793-796, 1975.
14. Stoll, A. und Jacker, E., en: Moderne methoden der pflanzen analyse (Ed.) Paech, K., Tracey, M.V. Springer-Verlag, Basel, II: 25-36, 1963.
15. Shoppe C.W. Chemistry of The Steroids. London, Butterworths, pag. 398, 1964.

16. Burger, A., Medicinal Chemistry, Wiley-Interscience, New York, II: 1607-1618, 1970.
17. a) Gereffi, G., Los oligopolios internacionales, el estado y el desarrollo industrial de México: el caso de la industria de hormonas esteroides, p. 217-264.
b) Stassmann, W.P., Innovación, tecnología y desarrollo económico, en "Dinámica de la empresa mexicana", El Colegio de México, p. 351-372, 1977.
18. a) Piña Luján, I., Algunos aspectos sobre las plantas del género Yucca, p. 13-20.
b) Orta, C.A., La Yucca: recurso natural del desierto, p. 135-143.
c) Wall, H.E., Yucca and Agave-Renewable biomaterials for production of steroid hormones, p. 257-277.
d) Fowler, H.G., Behavioral and population ecology of a major Yucca herbivore. "Yucca". Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coah., México. (III Conferencia Internacional sobre Yucca). 3: 91-113, 1980.
19. Keney H.E., Wal M.E., Journal of Organic Chemistry 22: 468-469, 1957.
20. Hostettman K., Hostettman Kaldas M., Nakanishi K., Helvetica Chimica. Acta 61 (6): 1990-1995, 1978.
21. Giral, F. Enseñanza de la química experimental, O.E.A., Washington, D.C., p. 104-105, 1969.
22. Stahl, E., Thin layer chromatography Springer-Verlag, Berlin, p. 52-105, 1969.
23. Gritter, R.J., Albers, R.J., Journal of Chromatography 9: 392, 1962.
24. Giral, F., Alvarez, J.A., e Hidalgo, C.C., Saponina y Sapogenina del sacamecate (Calibanus hookerii), Ciencia, XXIV (5-6): 233-236, 1966.