

70
29

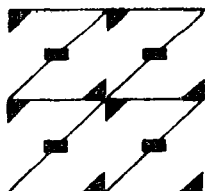


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"



Estudio fitoquímico de
Solanum polytrichon,
una especie de papa silvestre mexicana



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
JUAN CARLOS VAZQUEZ LIRA
DIRECTOR Q ARTURO EDUARDO CANO FLORES

MEXICO D.F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 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.

Dedicatorias.

A mis padres Juan y Amelía a quienes admiro y respeto por su valor ante la adversidad. por el apoyo incondicional con un profundo amor y por el sacrificio brindado para darme una educación.

A mi hermano Ramsés por haberme cambiado el curso de mi vida. y por confiar en mí la admiración de un niño.

A mi tío Abel por sus consejos tan oportunos.

A Luisa por su amor y cariño incondicional.

Agradecimientos.

Alejandro Ruiz Cancino: Su constante empeño y sacrificio además de sus consejos me han permitido admirarlo todos los días. su entusiasmo por el presente trabajo, provocó en mí un compromiso especial: en donde quiera que este quiero darle las gracias por su amistad y orientación en todo momento. Recuerdo que Usted me dijo que para poder hacer realidad nuestros sueños, debemos amar lo que hacemos y sacrificar lo que tenemos. A su memoria con respeto.

Arturo E. Cano Flores: Sus consejos y regaños me han ayudado en el desempeño de mi vida. su compromiso mas allá de la docencia me ha permitido conocerlo y sentirme orgulloso de poder contar con Usted. le doy las gracias por confiar en mí y por considerarlo un buen amigo.

Vicente Hernández: Pocos son los amigos que se conocen y pocos los que son más que amigos. te agradezco tu amistad incondicional hoy y siempre

Octavio Godínez: Amigo, me da mucha alegría contar con tu amistad y te agradezco el apoyo brindado durante todos estos años.

Elizabeth Basulto: Gracias por tus consejos y por haberme abierto las puertas de una entrañable amistad.

Ma. Luisa Velasco: Le agradezco la confianza depositada en mí, y con el compromiso de seguir siempre adelante.

Se agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, el cual forma parte del proyecto M-214394.

Se agradece al personal técnico-académico del Instituto de Química de la UNAM, en especial al Dr. Federico García Jiménez, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Angéla Sotelo López el apoyo brindado en la realización del presente proyecto.

A mi muy querida Universidad, que he ha abrigado como otro más de sus hijos, que me ha brindado el conocimiento y compromiso con la sociedad. Como universitario pondré en alto el nombre de mi pueblo y como mexicano el nombre de mi patria.

“Por mi raza hablará el espíritu”.

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
Índice	i
Notaciones empleadas	v
I. Resumen	1
II. Introducción	2
III. Fundamentación teórica	5
1. Generalidades	5
2. Descripción e importancia de la papa	9
3. Alkaloides en la papa	17
4. Factores que afectan la síntesis de glicoalcaloides	39
5. Toxicología de glicoalcaloides	41
6. Aislamiento, identificación y caracterización de alkaloides	43
IV. Planteamiento del Problema	45
V. Objetivos	46
1. Objetivo general	46
2. Objetivos particulares	46
VI. Hipótesis de trabajo	48
VII. Material	49
VIII. Metodología	54
1. Diagrama general de trabajo	54

2. Primer estudio preliminar	55
3. Segundo estudio preliminar	56
4. Preparación de reactivos.....	57
4.1. Reactivos generales de alcaloides.....	57
4.2. Reactivos específicos para detección de alcaloides por CCF.....	59
5. Parte aérea.....	60
6. Extracto etanólico de parte aérea.....	61
7. Pulpa y cáscara.....	71
8. Determinación de saponinas	72
9. Determinación cualitativa de glicoalcaloides por CLAR en pulpa	72
10. Sustancias aisladas de pulpa y cáscara	73
IX. Resultados.....	75
1. Estudio preliminar.....	75
2. Parte aérea	78
3. Extracto etanólico de parte aérea	79
4. Pulpa y cáscara	81
5. Determinación cualitativa de glicoalcaloides por CLAR en pulpa.....	83
6. Sustancias aisladas de pulpa y cáscara	84
7. Determinación de saponinas	84
X. Discusión de resultados	85
1. Determinación cualitativa.....	85
2. Parte aérea	88

3. Extracto etanólico de parte aérea	89
3.1. Fracciones [203-246]	89
3.2. Fracciones [406-428], [429-460] y [461-512]	91
3.3. Fracciones [513-662]	92
3.4. Fracciones [605-620]	99
3.5. Fracciones [663-705]	100
3.6. Fracciones [706-760]	104
3.7. Fracciones [761-780]	108
3.8. Fracción [782]	109
3.9. Fracciones [783-803]	114
4. Pulpa y cáscara	114
4.1. Determinación cualitativa	114
4.2. Sustancias obtenidas de pulpa y cáscara	115
4.3. Determinación de glicoalcaloides por CLAR en pulpa.	116
5. Determinación de saponinas	116
XI. Conclusiones	118
XII. Sugerencias.....	119
XIII. Espectros.....	120
Espectro 1. IR (KBr) de la sustancia aislada de las fracciones [203-246].....	120
Espectro 2. EM (IE. 70 eV) de la sustancia aislada de las fracciones [203-246]....	121
Espectro 3. IR (KBr) de la sustancia aislada de las fracciones [406-428].....	122
Espectro 4. IR (KBr) de la D-glucosa.....	123

Espectro 5. EM (IE, 70 eV) de la D-glucosa	124
Espectro 6. EM (IE, 70 eV) de la penta-O-acetil-β-glucopiranososa	125
Espectro 7. RMN- ¹ H (300 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la glucosa peracetilada	126
Espectro 8. RMN- ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la glucosa peracetilada	127
Espectro 9. IR (Nujol) de la mezcla de 2 sustancias, fracciones [605-620]	128
Espectro 10. EM (FAB ⁺ , 10 KV) mezcla de 2 sustancias, fracciones [605-620].	129
Espectro 11. IR (Nujol) de la D-galactosa	130
Espectro 12. EM (IE, 70 eV) de la D-galactosa	131
Espectro 13. IR (Nujol) de la sacarosa	132
Espectro 14. EM (IE, 70 eV) de la sacarosa	133
Espectro 15. IR (Nujol) de la sacarosa peracetilada	134
Espectro 16. EM (IE, 70 eV) de la sacarosa peracetilada	135
Espectro 17. RMN- ¹ H (300 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la sacarosa peracetilada	136
Espectro 18. RMN- ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la sacarosa peracetilada	137
Espectro 19. IR (KBr) de la α-solanina	138
Espectro 20. EM (FAB ⁺ , 10 KV) de la α-solanina	139
Espectro 21. IR (Nujol) de la sustancia aislada de las fracciones [783-803]	140
Espectro 22. EM (IE, 70 eV) de la sacarosa aislada de la pulpa	141
Espectro 23. EM (FAB ⁺ , 10 KV) de una sustancia aislada de la pulpa	142
Espectro 24. EM (FAB ⁺ , 10 KV) de una sustancia aislada de la cáscara	143
XIV. Bibliografía	144

Notaciones empleadas.

Ac₂O	Anhídrido acético.
CCF	Cromatografía en capa fina.
CCV	Cromatografía en columna por elución a vacío.
CLAR	Cromatografía de líquidos de alta resolución.
COSY	Correlación espectroscópica bidimensional.
<i>d</i>	Doblete.
<i>dd</i>	Doble de doble.
EM (IE)	Espectroscopía de masas por impacto electrónico.
Ext.	Extracción.
FAB⁺	Espectroscopía de masas por bombardeo de átomos rápidos.
IR	Espectroscopía de infrarrojo.
J	Constante de acoplamiento.
KV	Kilovolts.
<i>m/z</i>	Relación masa-carga.
MHz	Megahertz.
M⁺	Ión Molecular.
ppm	Partes por millón.
Py	Piridina.
RMN-¹³C	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13.
RMN-¹H	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
<i>t</i>	Triplete.
TMS	Tetrametilsilano.
αax	α-axial.
βec	β-ecuatorial.
δ	Desplazamiento químico.
ν_{max}	Número de onda donde se observa un máximo de absorbancia.
↕	Reflujo.

I. RESUMEN

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados obtenidos del estudio fitoquímico preliminar de *Solanum polytrichon*, especie de papa silvestre originaria del Altiplano Potosino-Zacatecano. Del estudio químico del extracto etanólico de las partes aéreas, se identificaron y caracterizaron α -solanina, y α -chaconina al igual que de la pulpa y cáscara. La aglicona de dichos glicoalcaloides --solanidina -- también fue identificada en las partes aéreas y tubérculo de dicha especie vegetal. Adicionalmente de las partes aéreas se obtuvieron β -D-glucosa, β -D-galactosa y sacarosa, además de 2 sustancias que aparentemente se tratan de glicoalcaloides diferentes a las sustancias más comunes encontradas en especies del género *Solanum*. Por otro lado, en el tubérculo se obtuvieron sacarosa y 2 sustancias que también pueden tratarse de alcaloides novedosos.

II. INTRODUCCION

La vida del hombre ha transcurrido de la mano con el medio ambiente que lo rodea, en particular con el mundo vegetal, ya que este le ha proporcionado alimentación, fibras para vestir, material para construir casas, así como fuente de curación y de objetos ornamentales. Es por lo tanto fundamental para la supervivencia del ser humano

Nuestro país cuenta con una diversidad biológica y cultural, en especial la flora mexicana es una de las más variadas y abundantes en el mundo, misma que fue aprovechada por nuestros antepasados volviéndolos expertos en el conocimiento de las plantas, específicamente en las de tipo medicinal. Estos conocimientos generalmente los acumularon determinados individuos, sacerdotes, curanderos, entre otros; quienes los han transmitido de generación en generación oral y gráficamente en determinados códices a sus descendientes. Todo este conocimiento sobre plantas medicinales a la llegada de los españoles se redujo grandemente a pesar de haberse recopilado en algunas obras de la época

Actualmente existe gran arraigo y tradición en el uso popular de las plantas medicinales, la forma de consumo y preparación de las diferentes infusiones, se encuentra sustentada únicamente a través de la experimentación. Sin embargo se realizan esfuerzos notables por sustentar científicamente esta práctica curativa, mediante la sistematización de sus propiedades toxicológicas, terapéuticas y nutricionales. Cabe señalar que el

conocimiento que se tiene actualmente, esta íntimamente ligada con la investigación química, la cual permite conocer aquellas sustancias que son capaces de presentar determinada actividad biológica, lo que se ha logrado mediante el aislamiento, purificación y elucidación estructural de dichas sustancias. Así el objetivo principal del estudio de las plantas medicinales y alimenticias, estriba en tener un fundamento más científico que permita un mayor y mejor aprovechamiento de este recurso natural.

Es importante mencionar que las plantas como productos naturales poseen metabolitos primarios y secundarios. Los metabolitos primarios son productos del metabolismo fundamental, los cuales constituyen la base de las reacciones bioquímicas que determinan la existencia de todos los seres vivos, ejemplos de estos son los aminoácidos, nucleótidos, monosacáridos, glicéridos entre otros; los metabolitos secundarios son biosintetizados a partir de metabolitos primarios, su distribución se encuentra restringida a ciertas plantas y microorganismos, siendo a veces característico de un género o especie dada, entre estos metabolitos se encuentran los alcaloides, terpenoides, flavonoides, oligosacáridos, etc. En el caso de los metabolitos secundarios hoy día se sabe que tienen propiedades farmacológicas y toxicológicas que el hombre puede utilizar para su beneficio. Las familias vegetales más estudiadas como fuente de sustancias activas pertenecen a las plantas vasculares o fanerógamas, en particular la subdivisión angiosperma que comprende dos subclases: las monocotiledóneas y las dicotiledóneas.

Dentro de la subdivisión angiospermas subclase dicotiledóneas encontramos una familia de plantas de importancia botánica, económica, agronómica, química, nutricional

entre otros; la familia *Solanaceae*. En esta familia se localiza el género *Solanum* donde se encuentra a la papa o patata. La papa es una fuente de alimentación muy importante en el mundo, mediante estudios realizados se ha determinado que posee metabolitos secundarios que le proporcionan propiedades tóxicas; en especial los alcaloides con esqueleto esteroidal que se encuentran en forma de glicósidos, los cuales se han aislado en varias especies de papa y plantas del mismo género, la importancia de tales alcaloides los ha situado de manera aparte clasificándolos como alcaloides del género *Solanum*. Las funciones que se asocian a este tipo de sustancias, es que sirven como mecanismos de defensa a la planta para protegerse del medio ambiente (plagas, hongos); su utilización hoy en día los ha situado como materia prima para la síntesis de corticosteroides y como biocontroladores de plagas.

En nuestro país existe una gran variedad de especies de papa cultivada y silvestre; *Solanum polytrichon* es una especie de papa silvestre no comestible de la región del Altiplano Potosino-Zacatecano, y de la cual no existe ninguna información acerca de sus constituyentes químicos.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio fitoquímico preliminar de *Solanum polytrichon* —parte aérea y tubérculo—; para así contribuir al conocimiento del género *Solanum*, en especial de las especies silvestres mexicanas, mediante la identificación y caracterización de los alcaloides esteroidales mayoritarios presentes en dicha especie vegetal.

III. FUNDAMENTACION TEORICA

1. GENERALIDADES.

La Familia *Solanaceae* comprende aproximadamente 85 géneros y más de 2300 especies vegetales distribuidas en regiones tropicales y templadas. Se trata de un grupo de importancia botánica, agronómica, nutricional, económica, química, entre otros; ya que de varias especies de esta familia se obtienen productos farmacéuticos, alimenticios, además de ser fuente de diversas materias primas.^{2,3} Tan solo 1200 especies pertenecen al género *Solanum*; dentro de esta familia se agrupan plantas de interés alimenticio, económico y farmacéutico, en la tabla 1 se mencionan algunas de las especies más importantes²⁻⁴.

Tabla 1.- Especies vegetales importantes de la familia *Solanaceae*.

Nombre común	Nombre científico	Nombre común	Nombre científico
Chile	<i>Capsicum annum</i> <i>Capsicum frutescens.</i>	Toloache o estramonio	<i>Datura stramonium</i> <i>Datura meteloides.</i>
Tomate	<i>Lycopersicon sculentum</i>	Dulcámara	<i>Solanum dulcamara.</i>
Mandrágora	<i>Mandragora officinarum.</i>	Trompillo	<i>Solanum</i> <i>eleagnifolium</i>
Tomatillo	<i>Physalis exocarpa.</i>	Malabar	<i>Solanum</i> <i>verbascifolium</i>
Belladona	<i>Atropona belladona.</i>	Naranjillo	<i>Solanum quitoense</i>
Dedalera púrpura	<i>Digitalis purpurea.</i>	Pepino	<i>Solanum muricatum</i>
Tabaco	<i>Nicotiana tabacum</i>	Berenjena	<i>Solanum melongena</i>
Hierba mora	<i>Solanum nigrum</i>	Petunia	<i>Petunia spp.</i>
Beleño	<i>Hyoscyamus niger,</i> <i>Hyocyanus muticus.</i>	Floripondio	<i>Datura suaveolens</i> <i>Datura sanguinea</i>

De las especies mencionadas anteriormente se han aislado algunas sustancias tales como proteínas, pigmentos, alcaloides (tabla 2), las cuales se han utilizado durante cientos de años en la medicina popular o herbolaria^{1, 7, 10}.

Tabla 2.- Metabolitos secundarios importantes de la familia *Solanaceae*.

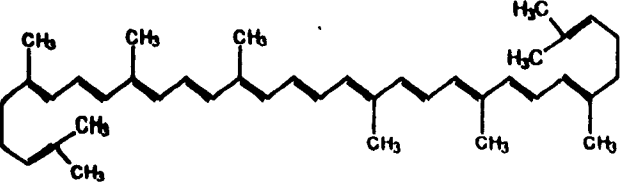
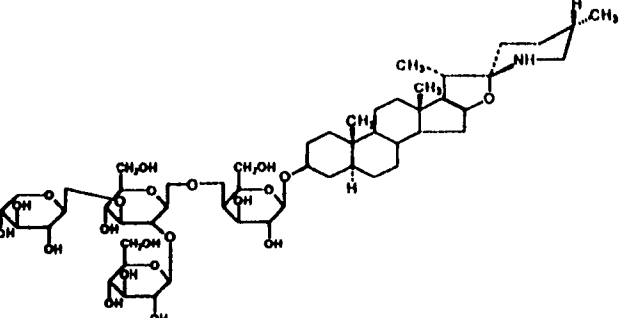
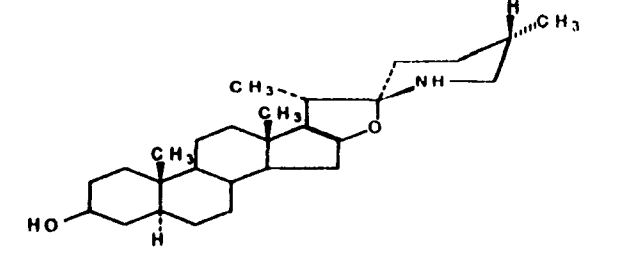
Origen	Estructura
<p>Tomate a. Licopeno (pigmento)</p>	 <p style="text-align: center;">(a)</p>
<p>b. α-Tomatina (alcaloide)</p>	 <p style="text-align: center;">(b)</p>
<p>c. Tomatidina (alcaloide)</p>	 <p style="text-align: center;">(c)</p>

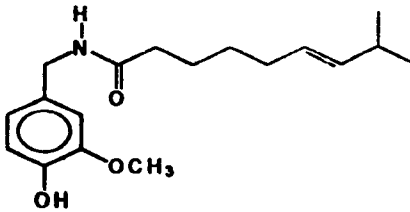
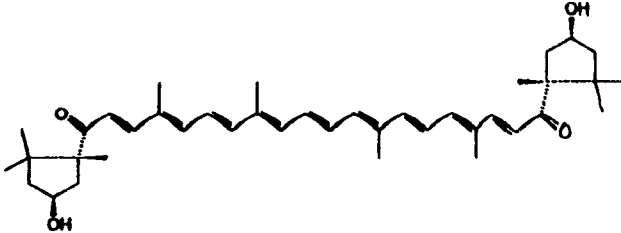
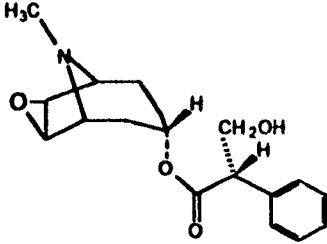
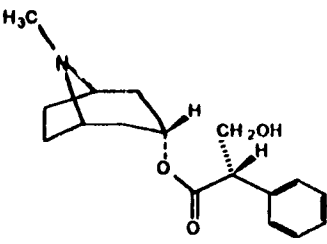
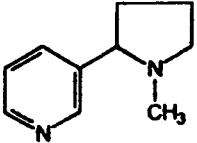
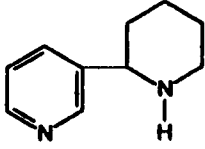
Tabla 2. continuación.....	
Chile	
a. Capsaicina (proteína)	 (a)
b. Capsorrubina (pigmento)	 (b)
Toloache , beleño, belladona	
a. Hioscina o escopolamina (alcaloide)	 (a)
b. Hiosciamina o atropina (alcaloide)	 (b)

Tabla 2.- continuación.....	
Tabaco	
a. Nicotina (alcaloide)	 (a)
b. Anabasina (alcaloide)	 (b)

El género *Solanum* se localiza en las regiones tropicales y subtropicales, pertenece a la división angiospermas de la clase dicotiledóneas, en este género se encuentra la especie *Solanum tuberosum* L. perteneciente a la sección *Tuberarium*, que comprende 150 especies tuberíferas; esta especie es la comúnmente llamada papa o patata de consumo humano⁴.

Las especies tuberíferas tienen su origen en México durante la última parte de las eras Cretáceo a Eoceno, la migración a Sudamérica ocurrió antes del hundimiento del puente terrestre que constituye Centroamérica; ocurriendo a mediados del Eoceno al Plioceno (hace aproximadamente de 45 a 7 millones de años)⁵.

Estudios morfológicos, citológicos y serológicos permiten suponer a la región México-Guatemala como el principal centro de origen de las especies tuberíferas de *Solanum*; encontrándose aquí los especímenes más primitivos y ancestrales de la papa

cultivada, mientras que las regiones de Perú-Bolivia-Argentina constituyen centros secundarios de origen. En la región Central del Perú y Norte de Bolivia, se encuentra la más amplia gama de variabilidad genética de tipos cultivados de papa y un inmenso número de formas silvestres íntimamente afines⁵.

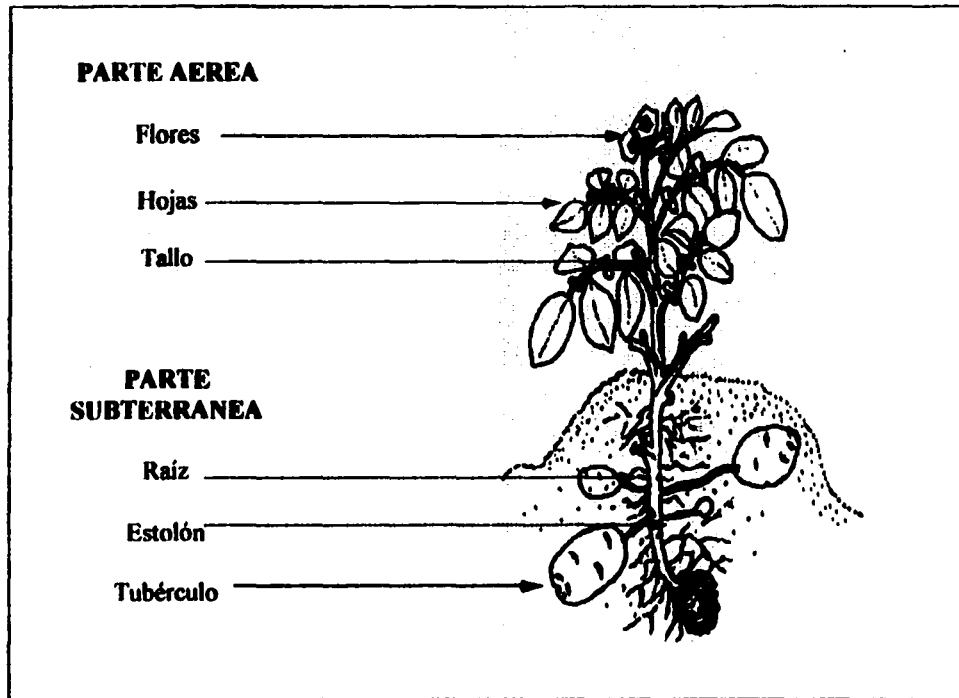
Hoy día se cree que *Solanum andigenum* cultivado entre los 2000 y 3500 m. de altitud en el Perú, y *Solanum tuberosum*, cultivado en todos los países templados, forman una sola y única especie; la mayor diferencia con *Solanum tuberosum* reside en el menor tiempo de formación de sus tubérculos⁶.

2. DESCRIPCION E IMPORTANCIA DE LA PAPA

Los tubérculos de la papa son de forma ovoide o cilíndrica, con piel o cáscara blanca, amarilla, rosa o violeta, igual que la pulpa, su peso es de aproximadamente de 5 a 500g, según la variedad y la edad a la que se cosechan; una recolección precoz proporciona tubérculos más pequeños, de cáscara fina y de un sabor más agradable. El tallo subterráneo o estolón da origen al tubérculo, cada uno de los cuales posee cierto número de yemas. Un tubérculo o un fragmento de tubérculo enterrado en el suelo, da lugar al origen de varios tallos ramificados provistos de hojas parecidas a las del tomate. La flores pueden ser blancas o moradas, las cuales dan origen al nacimiento de bayas carnosas negruzcas o violáceas de 1.5 cm de diámetro, que pueden albergar de 50 a 100 semillas, por lo que son empleadas por los seleccionadores para la multiplicación de especies⁶.

En la tabla 3, se mencionan y esquematizan las partes principales de una planta de papa (*Solanum tuberosum*).⁶ La papa es utilizada como producto alimenticio e industrial, prefiere climas templados, sin excesos de humedad que obstaculizarían la maduración de los tubérculos. No soporta temperaturas menores a los 0°C, sin tener daños y rechaza cualquier contacto directo con abono fresco⁷.

Tabla 3. - Partes constituyentes de la papa.



La papa comprende 8 especies cultivadas y unas 160 especies silvestres; dentro de las especies cultivadas tenemos a *Solanum tuberosum*, *Solanum chaucha*, *Solanum juzepczukii*, *Solanum phureja*, *Solanum stenotomum*, *Solanum ajanhuiri*, *Solanum*

curtilobum y *Solanum goniocalyx*⁴. En la tabla 4, se describe la clasificación de algunas variedades de papa comestible cultivada en Europa, dicha clasificación se basa en el color de la pulpa de los tubérculos⁷.

Tabla 4.- Clasificación de papa comestible por el color de la pulpa.

Color de la pulpa	Variedad
Blanca	La pepo , redonda, bastante productiva.
Blanca	La majestic , de tiempo, cultivada por su magnífica pulpa de origen escocés.
Blanca	Redonda o Blancona de Nápoles , variedad precoz con pulpa harinosa, cultivada en Nocera, Italia.
Blanca	Blanca de Como , variedad precoz, con tubérculo grueso.
Blanca	Esorto-caso de Basilicata , con tubérculos gruesos, muy resistentes a la degeneraciones, italiana.
Amarilla	Amarilla de entranque , con tubérculos de mediano tamaño, redondos-ovales de buena pulpa, precoz.
Amarilla	Cuarenteana de Chioggia , apreciada, origen italiano.
Amarilla	Cincuentaana de Chioggia , precoz de origen italiano.
Amarilla	Amarilla de Fucino , precoz, sujeta a degeneraciones.
Amarilla	Redonda de Bertín , con cáscara amarilla. muy productiva.
Amarilla	Juli , en forma de riñón, con cultivo precoz, alemana
Amarilla	Binije , variedad holandesa, productiva y muy apreciada.

Las especies de papa silvestre están confinadas al Continente Americano, se distribuyen desde el Suroeste de Nebraska, Colorado, Sur de Arizona y Oeste de Texas en los Estados Unidos de Norteamérica, continuando por México y Centroamérica,

llegando hasta Sudamérica al Archipiélago de Chonos del centro-sur de Chile. En México existen aproximadamente 33 especies de papa silvestre, algunas de las cuales son comestibles, en la tabla 5, se mencionan algunas de estas especies^{4,5}.

Tabla 5.- Especies de papa silvestre en México.

Especies	Localización
<i>Solanum cardiophyllum</i> Lindl.	Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Hidalgo, D.F. Jalisco, Michoacán, Morelos, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa y Zacatecas.
<i>Solanum stoloniferum</i> Schlecht	Chiapas, Guanajuato, Hidalgo, Estado de México, Michoacán, Morelos, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Tlaxcala y Zacatecas.
<i>Solanum demissum</i> Lindl.	Durango, D.F., Hidalgo, Estado de México, Morelos, Michoacán, Oaxaca, San Luis Potosí, Tlaxcala y Zacatecas
<i>Solanum fendleri</i>	Baja California Sur
<i>Solanum bulbocastrum</i>	Chiapas, Jalisco, Hidalgo, Guerrero, Estado de México, Michoacán, Morelos, Oaxaca, Puebla, Veracruz y D.F.
<i>Solanum oxycarpum</i> Schiede	Estado de México
<i>Solanum trifidum</i> Corr.	Jalisco y Michoacán.
<i>Solanum polytrichon</i> Rydb	San Luis Potosí y Zacatecas.
<i>Solanum michoacanum</i> Rydb	Jalisco y Michoacán.
<i>Solanum brachistotrichum</i> Bitt.	Chihuahua y Sonora.
<i>Solanum wightianum</i> Rydb.	Guanajuato
<i>Solanum ehrenbergii</i>	San Luis Potosí y Zacatecas.

Muchas especies silvestres de papa están asociadas con un tipo de vegetación característico, por ejemplo *Solanum oxycarpum* y *Solanum chacoense* habitan en regiones de bosques húmedos templados, en cambio *Solanum polytrichon* habita cerca de matorrales espinosos y chaparrales o en terrenos abandonados que probablemente fueron campos de cultivo⁵.

Las prácticas más adecuadas para el cultivo de la papa comestible son la recaladura de la planta y los frecuentes desyerbamientos del terreno, en el curso de las cuales se podrán suministrar los fertilizantes en cobertura sobre todo a base de sulfato amónico y de potasio. La desyerba en tal momento podrá ser llevada a cabo por tratamientos químicos empleando productos a base de urea (Monuron), de la triazina (Prometín), de compuestos hormonales (2,4-DEP), de ácidos ftálicos (Endhotal y Dacthal) o de anilidos (Karsil).

La cosecha será efectuada hasta el completo ajamiento de la parte aérea de la planta y será practicada con el azadón, la laya y el bieldo o a mano en las pequeñas cosechas evitando el daño físico al tubérculo aún empleando maquinaria especial como en los grandes cosechas⁷.

La papa es cultivada en alrededor del 70 % de los países en el mundo, es el cuarto cultivo más importante a nivel mundial y solo es superada en cuanto a producción por el trigo, maíz y arroz. En la tabla 6, se muestra un cuadro comparativo de la producción

mundial de papa comparado con algunos cereales y otros tubérculos de acuerdo con la FAO⁸.

Tabla 6.- Producción mundial de algunos tubérculos y cereales.

Tipo de Cultivo	Área cosechada (x 10³ ha)	Rendimiento (Kg/ha)	Producción (x 10³ ton.)
Papa	17854	15098	269561
Camote	11910	11058	131707
Trigo	231548	2570	595149
Maíz	129116	3682	475429
Arroz	145776	3557	518508

La importancia de las papas cultivadas radica en su alto valor alimenticio. La papa produce más materia seca y proteína que cualquier cereal cultivado en el mundo. Es el alimento fundamental en las zonas templadas del planeta; la razón de ello, es por su adecuado contenido de nutrientes, como son: carbohidratos, proteínas, vitaminas y minerales. En la tabla 7, se dan los porcentajes de nutrientes presentes en la papa cultivada, de acuerdo con estudios de la FAO para 1990⁸.

Tabla 7.- Contenido de nutrientes en tubérculo de papa (peso seco).

Nutriente	Contenido (%)
Fibra cruda	2.1
Almidón	74.3
Azúcares totales	1.3
Azúcares reductores	0.6
Grasa	1.0
Nitrógeno total	1.2
Nitrógeno proteico	1.6
Fración proteica (% del nitrógeno proteico)	
Albumina	48.9
Globulina	25.9
Minerales	
Calcio	0.02
Magnesio	0.08
Potasio	1.47
Sodio	0.02
Hierro (ppm)	15.70
Vitaminas (mg/100g)	
Tiamina	0.73
Acido ascórbico	92.08
Acido nicotínico	10.08
Riboflavina	0.12

La producción mundial de papa hasta el año 1990 era de 269561×10^3 toneladas, los principales productores eran países europeos, URSS, EUA, Australia y Latinoamérica

(Tabla 8). El 70% de la producción total de papa estaba en manos de la URSS y el Norte de Europa⁸.

Tabla 8.- Producción mundial de papa.

Región	Area cosechada(x10 ³ ha)	Rendimiento (Kg/ha)	Producción (x10 ³ t).
Africa	779	8634	6722
Asia	4007	13330	61416
América del Norte y Central	735	28352	20837
Europa	4796	21502	102984
Oceanía	48	2768	1328
URSS	6200	11613	72000
Sudamérica	912	12560	11453

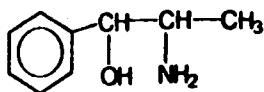
El aprovechamiento industrial de la papa da como resultado la producción de almidón, dextrinas y glucosa; las aguas de desecho son reutilizadas como productoras de medios de cultivo para levaduras y como fuente de proteínas de alta pureza^{8,9}.

Se ha hecho la suposición de que algunos tubérculos de papa silvestre pudieron haberse incluido entre las primeras plantas utilizadas por los pobladores de América, y que posiblemente los tubérculos de estas especies suplantaron una dieta basada en carne o bien, en épocas de necesidad pudieron ser un medio de subsistencia⁵. Los españoles fueron los primeros europeos que conocieron la planta llamada "papa" por los indígenas americanos; aproximadamente por el año 1530 utilizaron los tubérculos como alimento⁹.

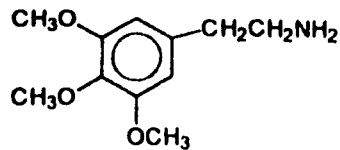
Las especies silvestres de papa presentan mayor amplitud de adaptación contra plagas y enfermedades que las especies cultivadas, debido a la presencia de algunos metabolitos secundarios como son los glicoalcaloides de esqueleto esteroidal y algunas fitoalexinas⁹⁻¹².

3. ALCALOIDES EN LA PAPA.

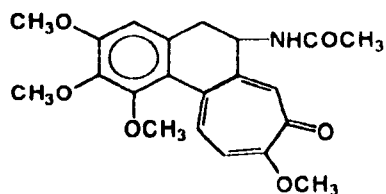
Entre los metabolitos secundarios de los vegetales se encuentran los alcaloides que constituyen un grupo muy heterogéneo de bases vegetales nitrogenadas, con acción fisiológica variada sobre los animales. La primera definición de alcaloide fue propuesta por el farmacéutico W. Meissner en 1818 y se aplica comúnmente a los compuestos de origen vegetal que tienen propiedades alcalinas y a dosis débiles presentan propiedades farmacológicas marcadas (hipnóticas, sedantes, estimulantes, entre otras); los cuales poseen en su naturaleza básica la presencia de nitrógeno amínico, salvo escasas excepciones como la efedrina (1) y la mezcalina (2), el nitrógeno no forma parte de un heterociclo, además algunos alcaloides son neutros como la colchicina (3), las bases puricas y pirimídicas están excluidas del grupo de alcaloides por carecer de acción fisiológica notable y por su relaciones bioquímicas con los ácidos nucleicos^{1,2,11}.



(1)

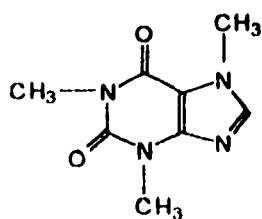


(2)

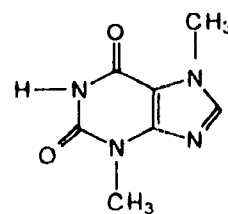


(3)

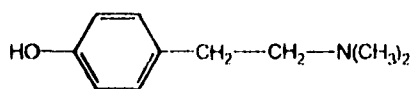
Otra definición menciona a los alcaloides (semejantes a un álcali) como sustancias de origen vegetal que contienen uno o más átomos de nitrógeno (generalmente en anillo heterocíclico) y que suelen poseer una marcada acción fisiológica en el ser humano y otros animales; como la cafeína (4) y la teobromina (5). Se define como **protoalcaloide** o **aminoalcaloide** aquellos compuestos como la efedrina, colchicina y hordenina (6), que carecen de una o más propiedades características de los alcaloides típicos. Otras sustancias nitrogenadas derivadas de bacterias, hongos y animales, también son consideradas como alcaloides, tal es el caso de sustancias venenosas de ranas y salamandras¹⁰.



(4)



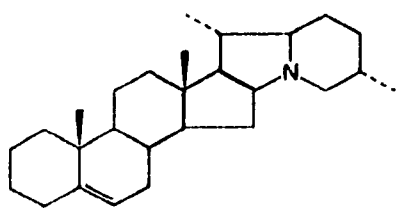
(5)



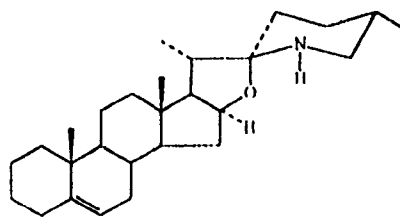
(6)

Los alcaloides son abundantes en ciertas dicotiledóneas (alrededor de 4800) y en menor número en las monocótilédóneas (alrededor de 488), dentro de las familias de plantas: *Papavareceae*, *Papilionaceae*, *Ranunculaceae*, *Rubiceae*, *Rutaceae*, *Dioscoreceae*, *Gramineae*, *Palmae*, *Liliaceae*, *Orchidaceae*, *Composita*, *Laureaceae*, *Cactaceae*, *Rhamnaceae*, *Leguminosa*, *Loganiaceae*, *Apocynaceae*, *Menispermaneeae*, *Amarilidaceae* y *Solanaceae*; por lo general las familias de plantas exhiben comportamiento intermedio, ya que la mayoría de las especies de un género o géneros afines pueden o no contener alcaloides^{1, 11}.

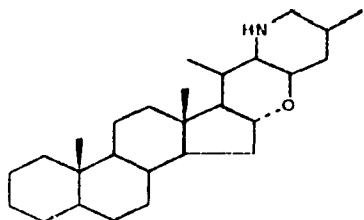
En el caso de las Solanáceas los alcaloides son derivados principalmente de esqueletos del tipo del solanidano (7), espirosolano (8) y en menor cantidad del esqueleto del 22,26 epiminocolestano (9) y secosolanidina (10)¹³



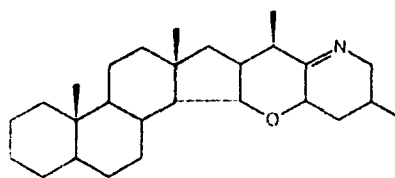
(7)



(8)



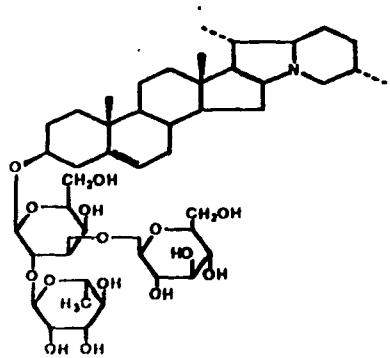
(9)



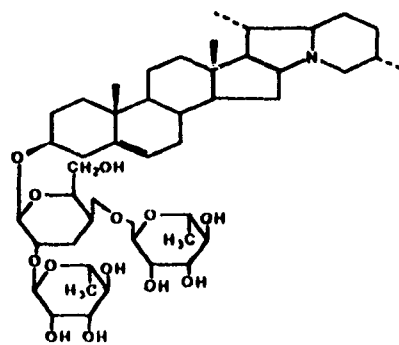
(10)

La papa contiene una gran variedad de metabolitos secundarios, entre los que destacan alcaloides con esqueleto esterooidal principalmente, además de algunas fitoalexinas como la fituberina¹⁴. Tales metabolitos le sirven principalmente para protegerse del medio ambiente (contra plagas o ataques fúngicos), además de actuar como reguladores del crecimiento, ya sea por su capacidad de formar quelatos o por intervenir en procesos de oxido-reducción^{11, 12}.

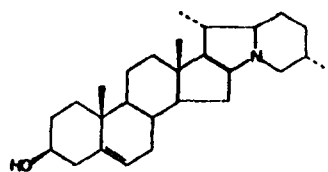
Los alcaloides más típicos en *Solanum tuberosum* son la α -solanina (11) y la α -chaconina (12) a los que se conocen como glicoalcaloides; estos poseen un anillo básico esterooidal llamado aglicona que en estos alcaloides es la solanidina (13), en el carbono 3, la aglicona presenta enlaces con uno o varios azúcares como lo son la D-glucosa, D-galactosa, L-rhamnosa, D-xylosa^{12, 13, 16}.



(11)



(12)



(13)

En la papa cultivada, el primer reporte del contenido de glicoalcaloides data de 1954; en el que se menciona como único glicoalcaloide a la α -solanina, descubierta hace casi 155 años. Existen también otras sustancias análogas a los alcaloides llamadas leptinas y leptininas¹², que son derivados acetilados e hidroxilados que presentan mayor toxicidad, las fitoalexinas¹⁴, las saponinas y sapogeninas esteroidales^{28,31}, terpenoides, alcoholes triterpénicos^{31,63}, hidroxicinamoilputrescinas⁴⁴, son ejemplos de otros metabolitos secundarios encontrados en el género *Solanum*.

La distribución de glicoalcaloides totales (GAT) en la papa se toma como referencia para determinar si una especie de papa puede ser utilizada para consumo humano, el valor máximo aceptado es de 20mg/100g de peso fresco en base a solanina, los valores se observan en la tabla 9¹².

Tabla 9.- Distribución de glicoalcaloides totales en papa (mg/100g de peso fresco).

Parte	Cantidad (mg/100g peso fresco)
Retoños	200-400
Flores	300-500
Tallo	3
Hojas	40-100
Cáscara (2-3% de tubérculo)	30-60
Parte inferior de la cáscara (10-15%)	15-30
Pulpa	1.2-5.-0

En la tabla 10, se ilustran algunos de los alcaloides y glicoalcaloides encontrados en el género *Solanum*.

Tabla 10.- Alcaloides esteroidales en el género *Solanum*.

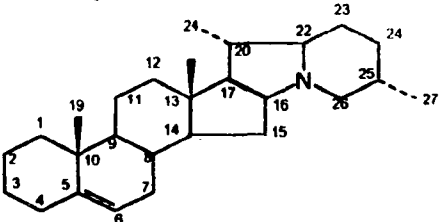
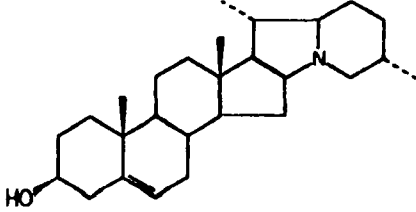
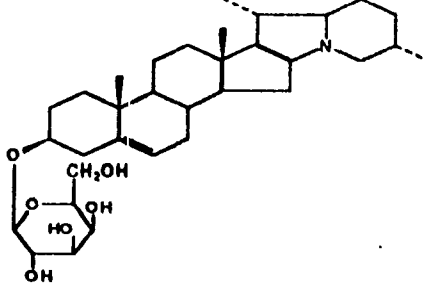
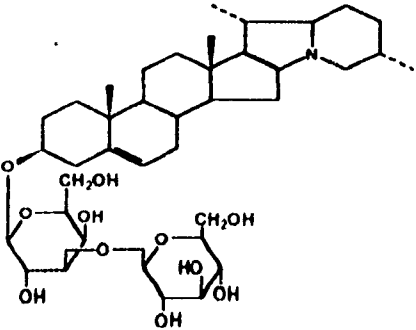
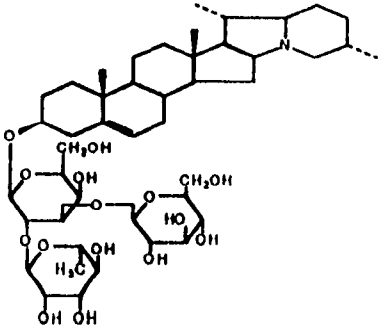
ESQUELETO DEL SOLANIDANO	
	
 <p>Solanidina Peso molecular: 397 p.f. 207-224 °C [α]_D: - 23.4 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12 y 15</p>	 <p>γ-Solanina Peso molecular: 559 p.f. 240-250 °C [α]_D: - 26 ° (metanol) Fórmula: C₃₃H₅₃NO₆ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12</p>
 <p>β-Solanina Peso molecular: 707 p.f. 246-257 °C [α]_D: - 31 ° (metanol) Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₁ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12</p>	 <p>α-Solanina Peso molecular: 867 p.f. 276-278 °C (descomposición) [α]_D: - 58 ° (piridina) Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₅ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12, 15 y 55</p>

Tabla 10. continuación.....

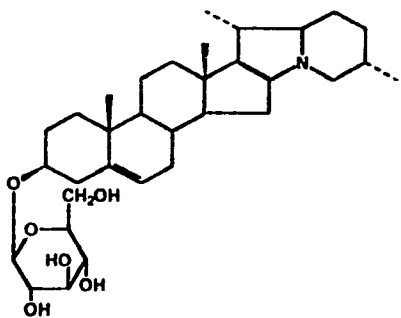
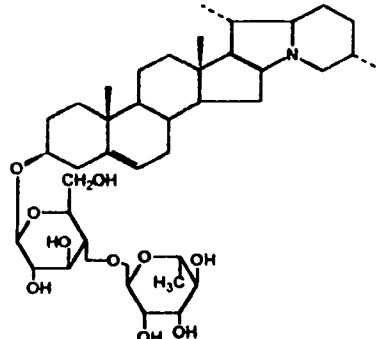
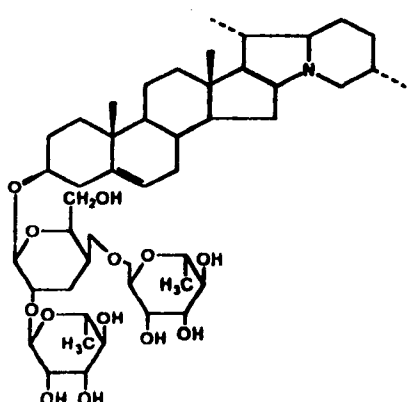
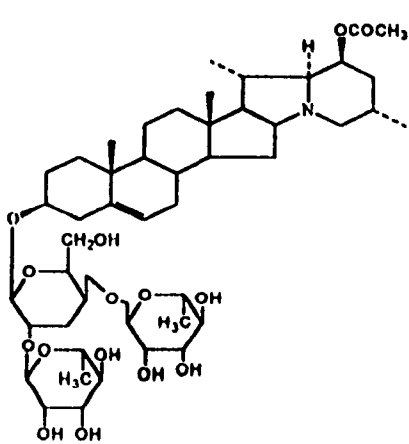
 <p>γ-Chaconina Peso molecular: 559 p.f. 240-242 °C (descomposición) [α]_D: - 43.0° (piridina) Fórmula: C₃₃H₅₃NO₆ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12</p>	 <p>β-Chaconina Peso molecular: 705 p.f. 250-255 °C (descomposición) [α]_D: - 63° (piridina) Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₀ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12, 15 y 16</p>
 <p>α-Chaconina Peso molecular: 851 p.f. 234-238 °C (descomposición) [α]_D: - 83.5° (piridina) Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₄ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12, 15</p>	 <p>Leptina-1 Peso molecular: 909 p.f. 230 °C Fórmula: C₄₁H₇₅NO₁₆ Fuente: <i>S. chacoense</i> Referencia: 12</p>

Tabla 10. continuación.....

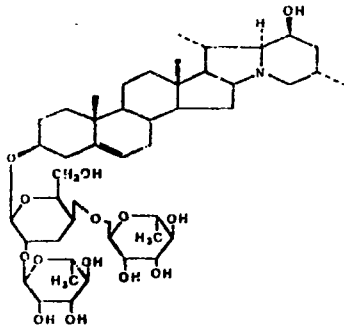
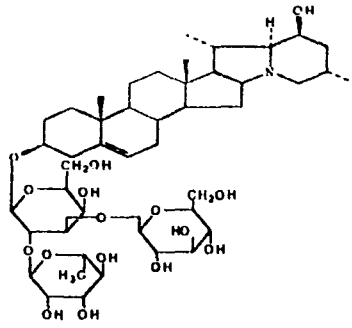
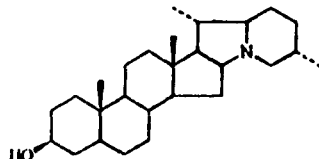
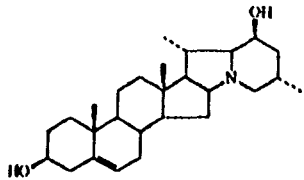
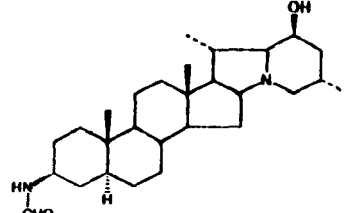
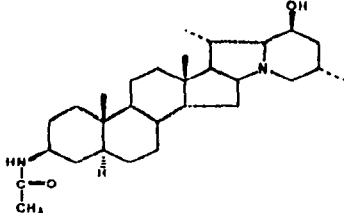
 <p>Leptinina-I Peso molecular: 867 p.f. > 230 °C [α]_D²⁵: - 90° (piridina) Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₅ Fuente: <i>S. chacoense</i> Referencia: 12 y 75</p>	 <p>Leptinina-II Peso molecular: 883 p.f. 255 °C [α]_D²⁴: - 62° (piridina) Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₆ Fuente: <i>S. chacoense</i> Referencia: 12 y 75</p>
 <p>Demissidina Peso molecular: 399 p.f. 221-222 °C [α]_D²⁵: + 30° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₅NO Fuente: <i>S. commersonii</i>, <i>S. demissum</i> Referencia: 12, 15, 27, 61 y 69</p>	 <p>Leptinidina Peso molecular: 413 p.f. 246-249 °C [α]_D²⁵: - 19° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. chacoense</i> Referencia: 12 y 60</p>
 <p>Solanopubamida-A Peso molecular: 442 p.f. 209-210 °C [α]_D²⁵: + 26.1° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. pubescens</i> Referencia: 40</p>	 <p>Solanopubamida-B Peso molecular: 456 p.f. 255-256 °C [α]_D²⁵: + 40° (cloroformo) Fórmula: C₂₉H₄₉N₂O₂ Fuente: <i>S. pubescens</i> Referencia: 40</p>

Tabla 10. continuación.....

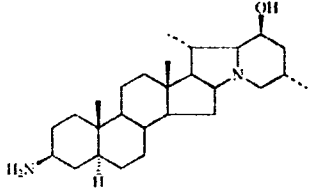
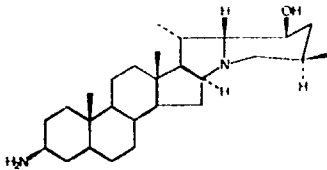
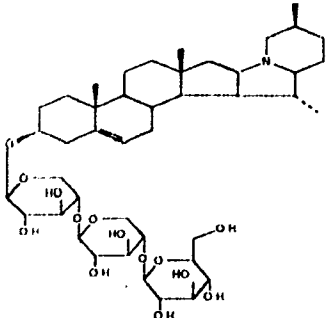
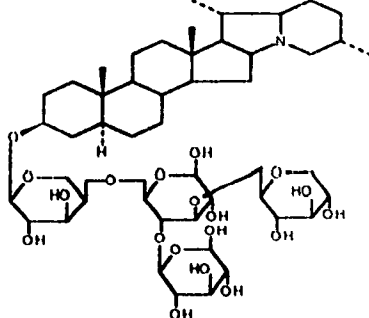
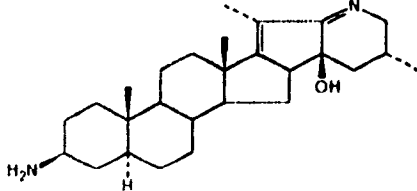
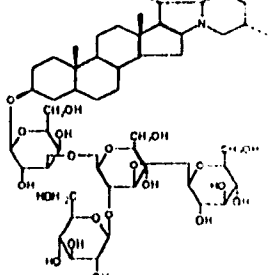
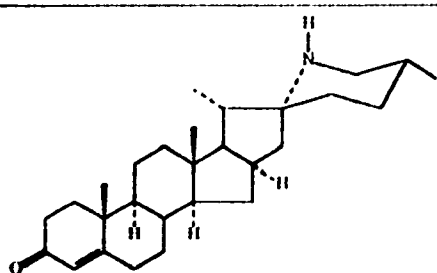
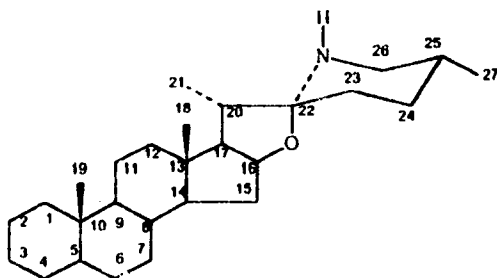
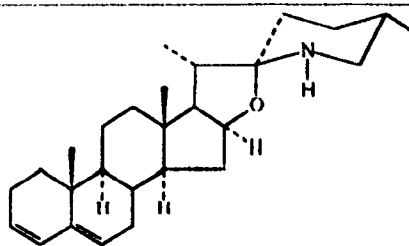
 <p>Solanopubamina Peso molecular: 414 p.f. 263 °C $[\alpha]_D^{20}$ - 19° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₆N₂O Fuente: <i>S. pubescens</i> Referencia: 40</p>	 <p>Solanogantina Peso molecular: 414 Fórmula: C₂₇H₄₆N₂O Fuente: <i>S. giganteum</i> Referencia: 34</p>
 <p>Solanocaulina Peso molecular: 823 p.f. 260-265 °C $[\alpha]_D^{20}$ - 19° (piridina) Fórmula: C₃₃H₅₉NO₁₁ Fuente: <i>S. acaule</i> Referencia: 75</p>	 <p>Demissina Peso molecular: 1017 p.f. 303-304 °C $[\alpha]_D^{20}$ + 20° (piridina) Fórmula: C₃₉H₆₃NO₂₀ Fuente: <i>S. chacoense</i>, <i>S. commersonii</i>, <i>S. demissum</i> Referencia: 12, 15 y 27.</p>
 <p>Solanocastrina Peso molecular: 413 p.f. 246-257 °C $[\alpha]_D^{20}$ ± 0° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₅N₂O Fuente: <i>S. capsicastrum</i> Referencia: 75</p>	 <p>Commersonina Peso molecular: 1047 p.f. 230-232 °C Fórmula: C₃₃H₆₃NO₂₁ Fuente: <i>S. acaule</i>, <i>S. commersonii</i>, <i>S. chacoense</i> Referencia: 12 y 62.</p>

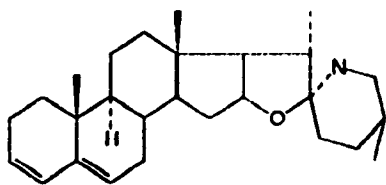
Tabla 10. continuación
ESQUELETO DEL ESPIROSOLANO



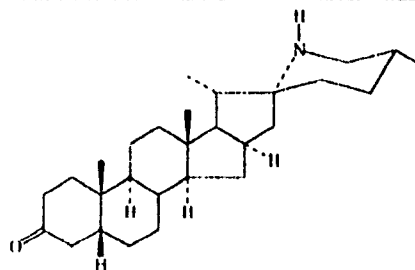
Solasodenona
Peso molecular: 411
p.f. 177-179 °C
 $[\alpha]_D^{26} + 28.0^\circ$ (acetona-agua)
Fórmula: $C_{27}H_{41}NO_2$
Fuente: *S. aviculare*, *S. hainanense*
Referencia: 72



$\Delta^{3,5}$ -Tomatidieno
Peso molecular: 395
p.f. 136-139 °C
 $[\alpha]_D^{18} - 92.5^\circ$ (cloroformo)
Fórmula: $C_{27}H_{41}NO$
Fuente: *S. dulcamara*
Referencia: 76



$\Delta^{3,5}$ -Solasodieno
Peso molecular: 395
p.f. 176-177 °C
 $[\alpha]_D - 19.5^\circ$ (cloroformo)
Fórmula: $C_{27}H_{41}NO$
Fuente: *S. khasianum*, *S. lacmatum*
Referencia: 75



5 β -Solasodan-3-ona
Peso molecular: 413
p.f. 169-170 °C
 $[\alpha]_D^{20} - 49^\circ$ (acetona-agua)
Fórmula: $C_{27}H_{41}NO_2$
Fuente: *S. aviculare*
Referencia: 32

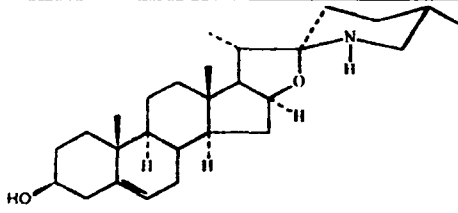
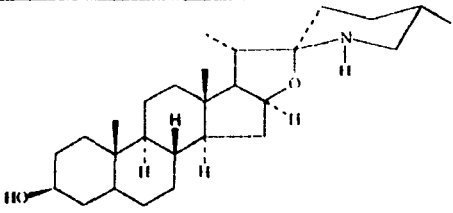
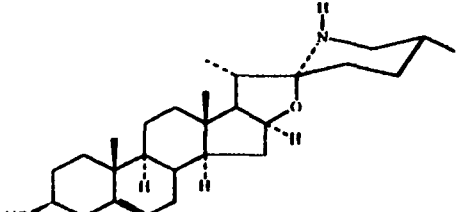
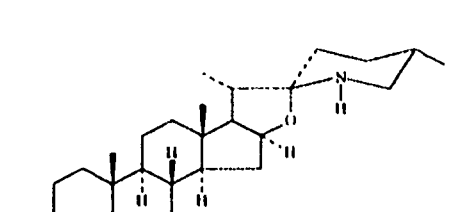
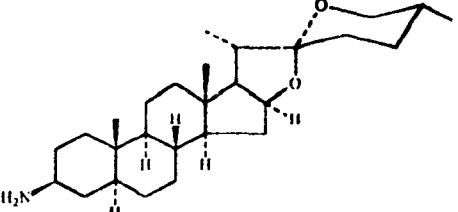
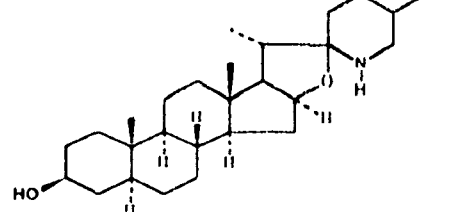
Tabla 10. continuación.....	
 <p>Δ⁵-tomatidenol-3β Peso molecular: 413 p.f. 235-238 °C [α]_D²⁵ -43.2° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. tuberosum</i>, <i>S. aviculare</i>, <i>S. havanense</i>, <i>S. dulcamara</i>, <i>S. dasyphyllum</i>, <i>S. verbascifolium</i> Referencia: 76 y 78</p>	 <p>Tomatidina Peso molecular: 415 p.f. 210-211 °C [α]_D²⁵ +6.1° (ctanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. dunalianum</i>, <i>S. dulcamara</i>, Referencia: 75-76</p>
 <p>Solasodina Peso molecular: 413 p.f. 202-204 °C [α]_D²⁵ -76.4° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. aviculare</i>, <i>S. verbascifolium</i>, <i>S. jasminoides</i>, <i>S. khasianum</i>, <i>S. marginatum</i>, <i>S. incanum</i>, <i>S. dulcamara</i>, <i>S. platamifolium</i>, <i>S. torvum</i>. Referencia: 76, 78 y 79</p>	 <p>Soladanalimidina Peso molecular: 411 p.f. 145-153 °C [α]_D²⁵ +1.30° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃N₂O Fuente: <i>S. dunalianum</i> Referencia: 36</p>
 <p>Isojurubidina Peso molecular: 415 p.f. 185-187 °C [α]_D²⁰ -63° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. paniculatum</i> Referencia: 75</p>	 <p>Megacarpodina (Dihidrosolasodina) Peso molecular: 415 p.f. 208-209 °C [α]_D²⁰ -52.0° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. megacarpum</i> Referencia: 75</p>

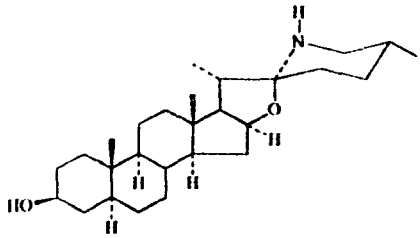
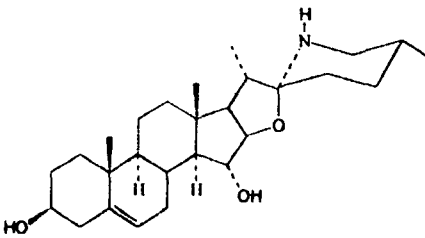
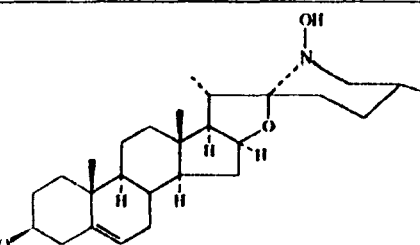
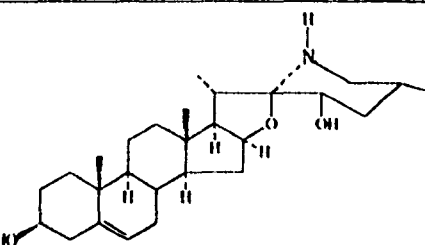
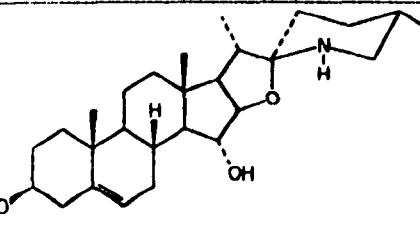
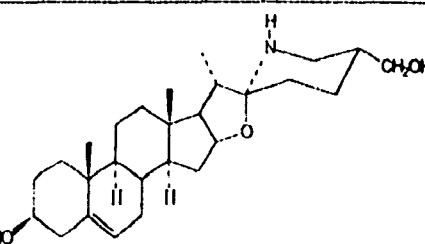
Tabla 10. continuación.....	
 <p>Soladulcidina Peso molecular: 415 p.f. 205 °C (descomposición) $[\alpha]_D^{25}$ - 52.5 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₅NO₂ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 76</p>	 <p>15-α-Hidroxisolasodina Peso molecular: 429 p.f. 212-216 °C $[\alpha]_D^{21}$ - 84.5 ° (metanol-agua) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 76</p>
 <p>N-Hidroxisolasodina Peso molecular: 429 p.f. 217-219 °C Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. robustum</i> Referencia: 80</p>	 <p>(23S)-23-Hidroxisolasodina Peso molecular: 429 p.f. 220-223 °C Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. khasanum</i> Referencia: 70</p>
 <p>15α-Hidroxitomatidienol Peso molecular: 429 p.f. 239-240 °C $[\alpha]_D^{20}$ - 32.4 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. spirale</i> Referencia: 75</p>	 <p>Solaparnaina Peso molecular: 429 p-f 228-230 °C $[\alpha]_D^{25}$ - 77.8 ° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. asperum</i> Referencia: 75</p>

Tabla 10. continuación.....

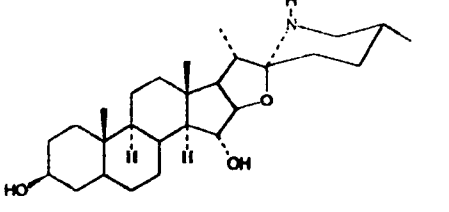
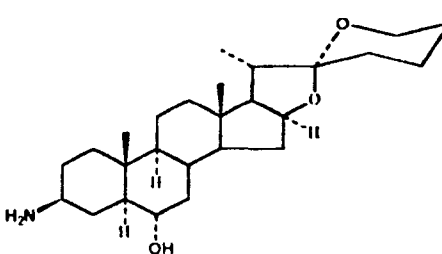
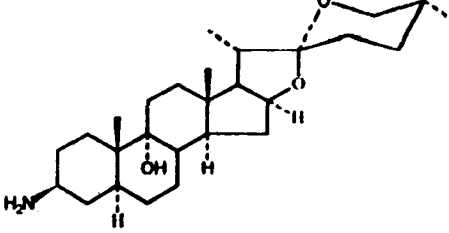
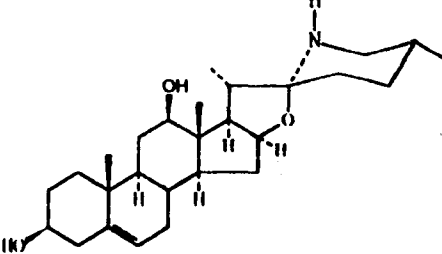
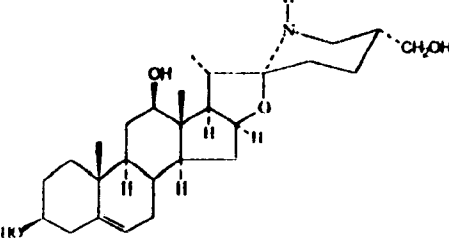
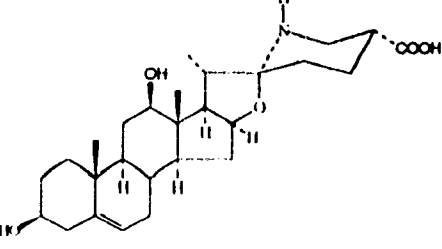
 <p>15α-Hidroxisoladulcidina Peso molecular: 431 p.f. 210-222 °C [α]_D²⁵ - 38.1° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₅NO₃ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 76</p>	 <p>Juripidina Peso molecular: 431 p.f. 204-207 °C Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. hispidum</i> Referencia: 75</p>
 <p>Isopaniculidina Peso molecular: 431 p.f. 202-204 °C [α]_D - 70.0° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. paniculatum</i> Referencia: 75</p>	 <p>Solanoviol Peso molecular: 429 p.f. 226-229 °C [α]_D - 58.2° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. nigrum</i>, <i>S. aviculare</i> Referencia: 24</p>
 <p>SN-c Peso molecular: 445 p.f. 233-237 °C Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. nigrum</i> Referencia: 75</p>	 <p>SN-d Peso molecular: 413 p.f. 276-278 °C Fórmula: C₂₇H₄₁NO₃ Fuente: <i>S. nigrum</i> Referencia: 75</p>

Tabla 10. continuación.....

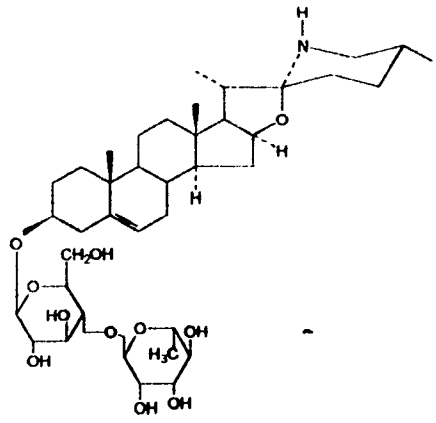
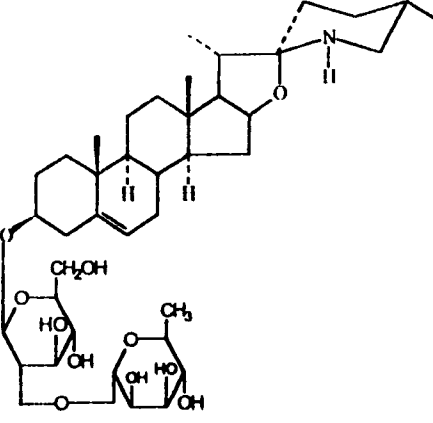
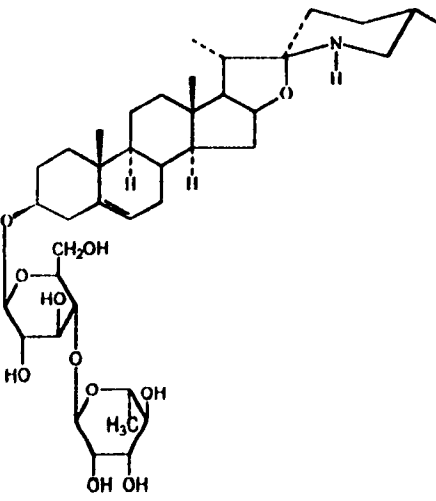
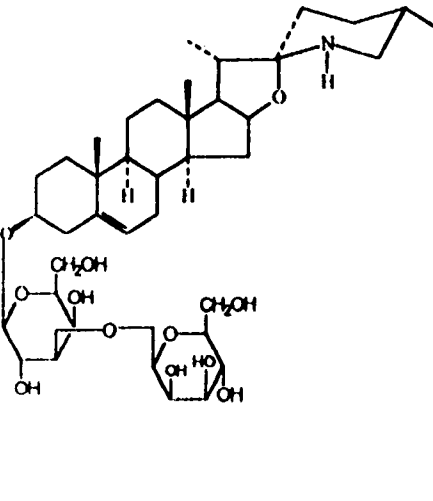
 <p>Khasianina Peso molecular: 721 p.f. 226-228 °C [α]_D²² - 95 ° (metanol) Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₁ Fuente: <i>S. khasianum</i> Referencia: 25</p>	 <p>γ₁-Solamarina Peso molecular: 721 p.f. 268-271 °C (descomposición) [α]_D²² - 60,3 ° Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₁ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 75-76</p>
 <p>γ₂-Solamarina Peso molecular: 721 p.f. 232-234 °C (descomposición) [α]_D²² - 53,4 ° Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₁ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 75-76</p>	 <p>δ-Solamarina Peso molecular: 737 p.f. 265-269 °C (descomposición) [α]_D²² - 39,6 ° Fórmula: C₃₉H₆₃NO₁₂ Fuente: <i>S. dulcamara</i> Referencia: 75-76</p>

Tabla 10. continuación.....

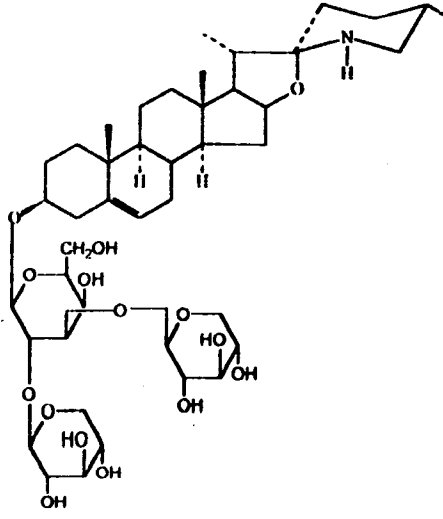
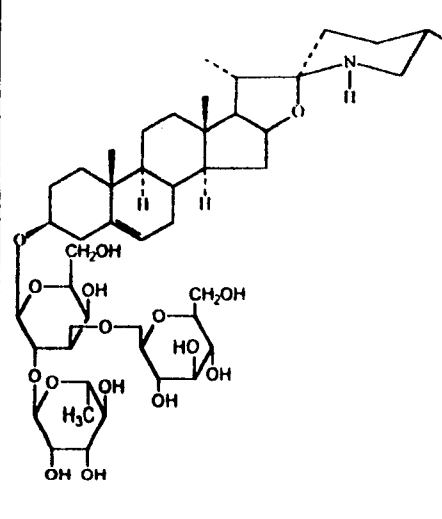
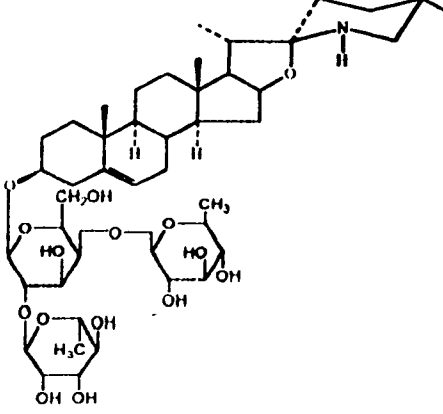
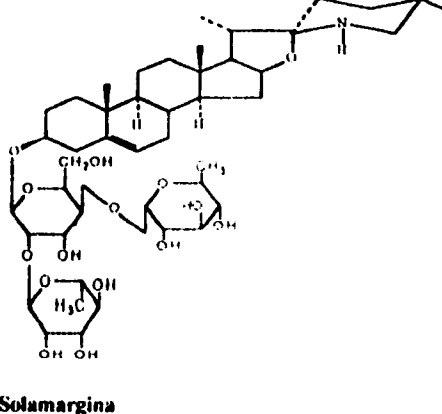
 <p>Polyanina Peso molecular: 841 p.f. 263-270 °C [α]_D²¹ - 36.3 ° (piridina) Fórmula: C₂₇H₇₁NO₁₅ Fuente: <i>S. polyadenium</i> Referencia: 75</p>	 <p>α-Solamarina Peso molecular: 883 p.f. 255-260 °C [α]_D²² + 52.7 ° Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₆ Fuente: <i>S. dulcamara</i>, <i>S. tuberosum</i> Referencia: 12, 23 y 75</p>
 <p>β-Solamarina Peso molecular: 867 p.f. 268-274 °C [α]_D²² - 82.3 ° Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₆ Fuente: <i>S. dulcamara</i>, <i>S. tuberosum</i> Referencia: 12, 23 y 75</p>	 <p>Solamargina Peso molecular: 867 p.f. 310 °C (descomposición) [α]_D - 105 ° (etanol) Fórmula: C₄₅H₇₃NO₁₆ Fuente: <i>S. aviculare</i>, <i>S. xanthocarpum</i>, <i>S. marginatum</i>, <i>S. platamifolium</i>, <i>S. jasminoides</i>, <i>S. khasianum</i>, <i>S. acculeatissimum</i>, <i>S. rostratum</i> Referencia: 22, 72 y 75</p>

Tabla 10. continuación.....

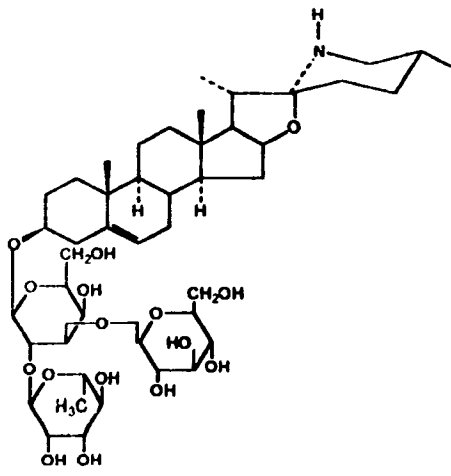
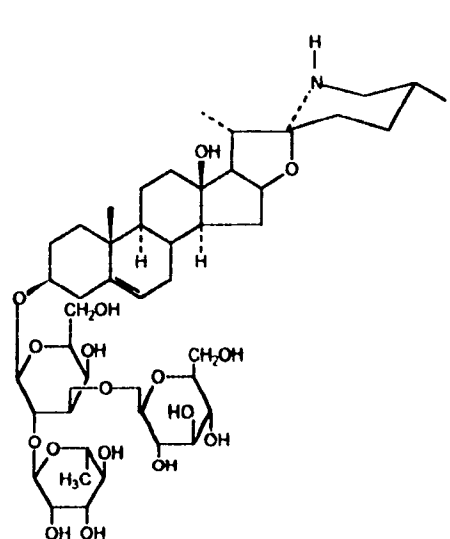
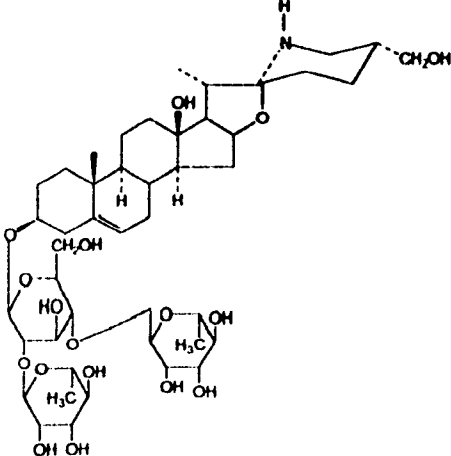
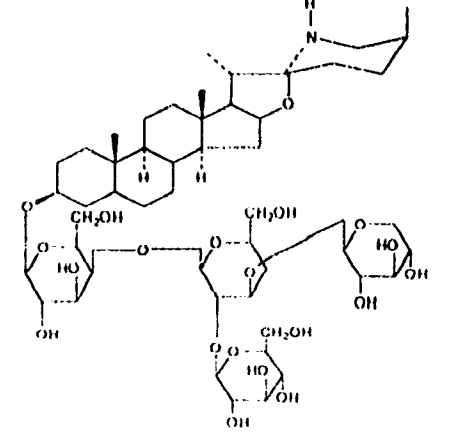
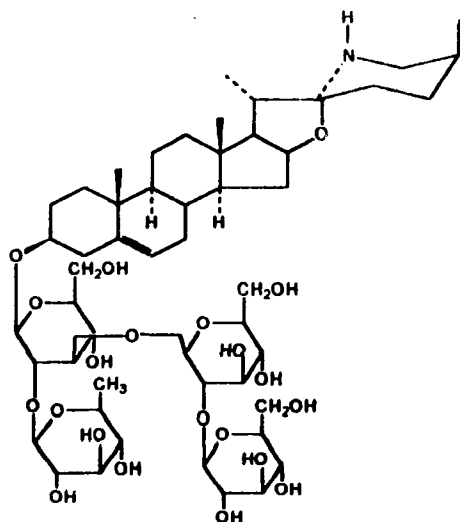
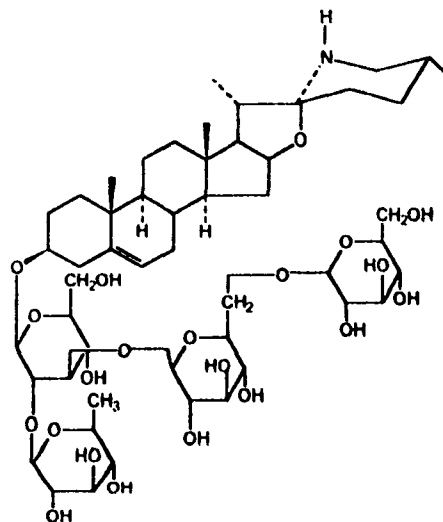
 <p>Solasonina Peso molecular: 883 p.f. 269-271 °C [α]_D²⁰: - 73.0° (metanol) Fórmula: C₁₅H₁₇NO₁₆ Fuente: <i>S. lacinatedum</i>, <i>S. dasyphyllum</i>, <i>S. brusquense</i>, <i>S. ptycanthum</i>, <i>S. khasianum</i>, <i>S. torvum</i>, <i>S. aviculare</i>, <i>S. luteum</i>, <i>S. xanthocarpum</i>, <i>S. flavum</i>. Referencia: 15 y 70</p>	 <p>SN-e Peso molecular: 899 [α]_D²⁰: - 53.3° Fórmula: C₁₅H₁₇O₁₇ Fuente: <i>S. nigrum</i> Referencia: 75</p>
 <p>SN-f Peso molecular: 899 [α]_D²⁰: - 64.1° Fórmula: C₁₅H₁₇O₁₇ Fuente: <i>S. nigrum</i> Referencia: 75</p>	 <p>Tomatina Peso molecular: 1031 p.f. 269-271 °C [α]_D²⁰: - 29.5° (piridina) Fórmula: C₅₀H₈₁NO₂₁ Fuente: <i>S. demissum</i>, <i>S. tuberosum</i>, <i>S. polyadenium</i> Referencia: 27</p>

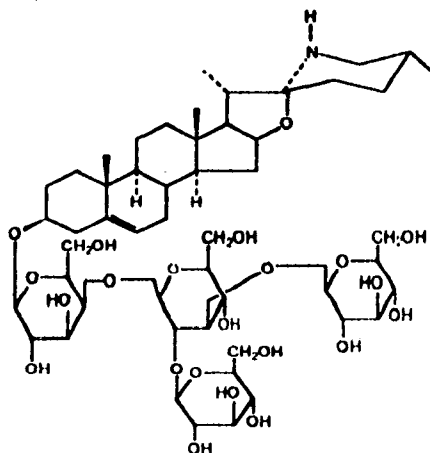
Tabla 10. continuación.....



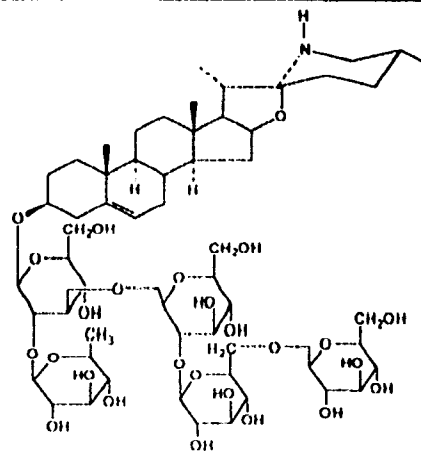
Solaradixina
 Peso molecular: 1045
 p.f. 275-278 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ -51.9° (metanol)
 Fórmula: $C_{51}H_{83}NO_{21}$
 Fuente: *S. laciniatum*
 Referencia: 75



Solashabanina
 Peso molecular: 1049
 p.f. 270-273 °C
 Fórmula: $C_{51}H_{83}NO_{21}$
 Fuente: *S. laciniatum*
 Referencia: 75



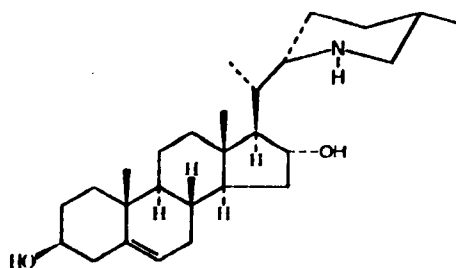
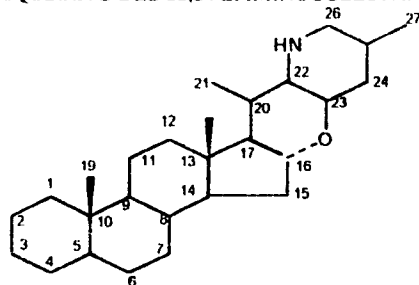
Sisunina
 Peso molecular: 1063
 $[\alpha]_D^{25}$ -19° (cloroformo)
 Fórmula: $C_{51}H_{85}NO_{22}$
 Fuente: *S. acaule*, *S. ajanhuiri*
 Referencia: 75



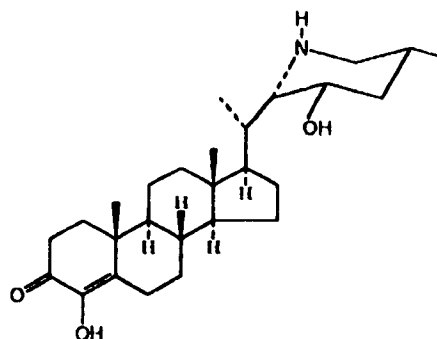
Solaradinina
 Peso molecular: 1208
 p.f. 227-230 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ -45.8° (etanol)
 Fórmula: $C_{57}H_{91}NO_{26}$
 Fuente: *S. laciniatum* Referencia: 75

Tabla 10. continuación.....

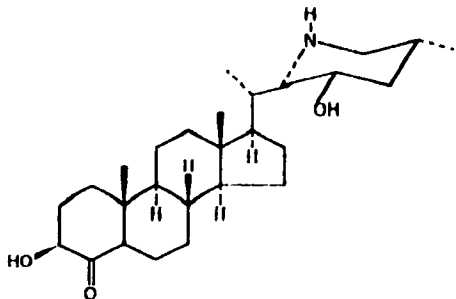
ESQUELETO DEL 22,26 EPIMINOCOLESTANO



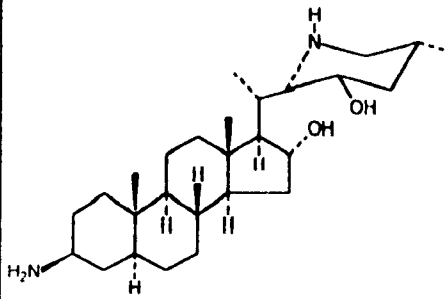
Isotcinemina
 Peso molecular: 415
 p.f. 226 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ - 54.0 ° (metanol)
 Fórmula: $C_{27}H_{43}NO_2$
 Fuente: *S. capsicastrum*
 Referencia: 47



Solanudina
 Peso molecular: 429
 p.f. 225 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ - 35.2 ° (dioxano)
 Fórmula: $C_{27}H_{41}NO$
 Fuente: *S. nudum*
 Referencia: 75



Deacetoxisoaffillidina
 Peso molecular: 429
 p.f. 215-218 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ + 19.5 ° (metanol)
 Fórmula: $C_{27}H_{43}NO_3$
 Fuente: *S. hypomalacophyllum*
 Referencia: 30



Episolacapina
 Peso molecular: 432
 p.f. 258-260 °C
 $[\alpha]_D^{25}$ - 41.5 ° (cloroformo:metanol 1:1)
 Fórmula: $C_{27}H_{43}N_2O_2$
 Fuente: *S. pseudocapsicum*
 Referencia: 34

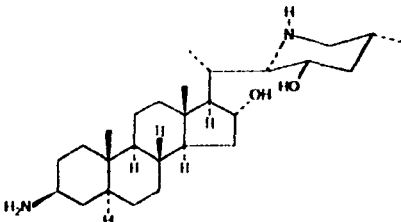
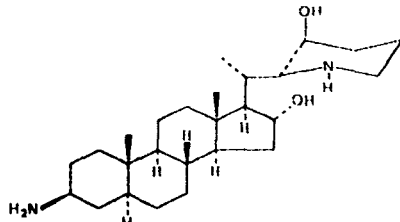
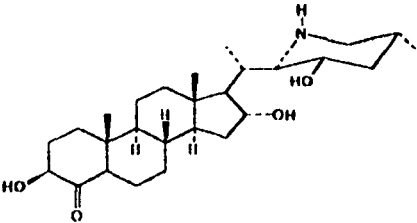
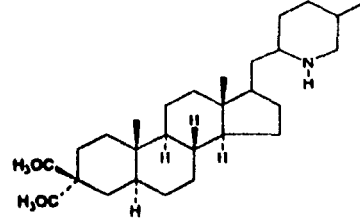
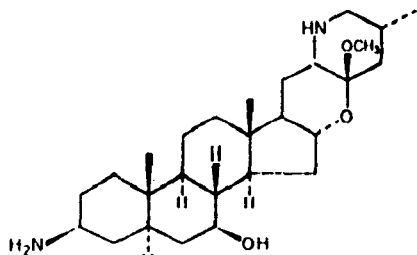
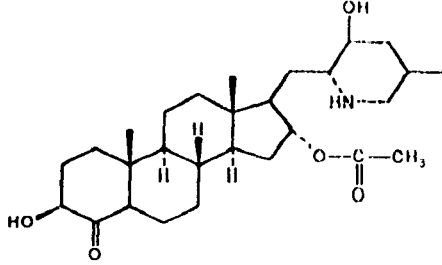
Tabla 10. continuación.....	
 <p>Solacapina Peso molecular: 432 p.f. 286-288 °C [α]_D²⁵ + 47.1 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃N₂O₂ Fuente: <i>S. pseudocapsicum</i> Referencia: 34</p>	 <p>Isosolacapina Peso molecular: 432 p.f. 238-240 °C [α]_D²⁵ - 12.39 ° (cloroformo:metanol 1:1) Fórmula: C₂₇H₄₃N₂O₂ Fuente: <i>S. pseudocapsicum</i> Referencia: 34</p>
 <p>Deacetilsolafilidina Peso molecular: 447 p.f. 270-273 °C [α]_D²⁵ + 50.0 ° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. ecuadorensis</i>, <i>S. hypomalacophyllum</i> Referencia: 19 y 29</p>	 <p>Solaquidina Peso molecular: 445 p.f. 278-281 °C Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. pseudoquina</i> Referencia: 81</p>
 <p>7β-Hidroxi-o-metilsolanocapsina Peso molecular: 460 [α]_D²⁵ + 65.2 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃N₂O₃ Fuente: <i>S. capsicastrum</i> Referencia: 47</p>	 <p>Solafilidina Peso molecular: 489 p.f. 165-170 °C [α]_D²⁵ - 24.0 ° (metanol) Fórmula: C₂₉H₄₅NO₃ Fuente: <i>S. ecuadorensis</i>, <i>S. hypomalacophyllum</i> Referencia: 19 y 29</p>

Tabla 10. continuación.....

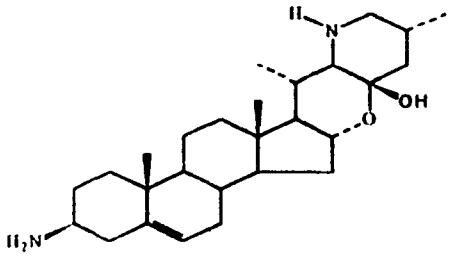
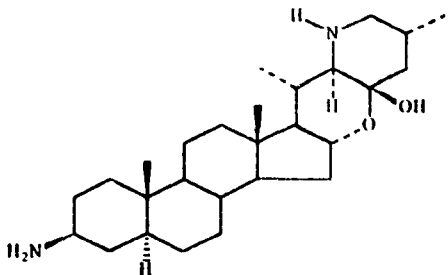
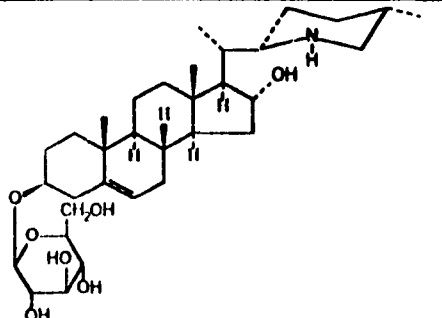
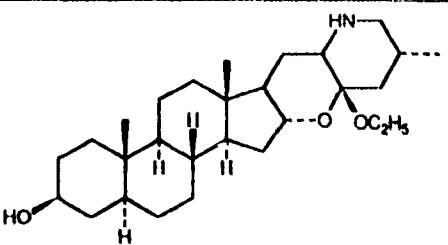
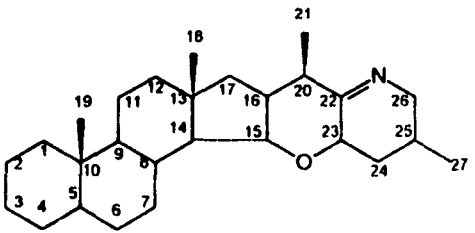
 <p>Solanofortina Peso molecular: 577 p.f.: 210-218 °C [α]_D: -26.6° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₄N₂O₂ Fuente: <i>S. seaforthianum</i> Referencia: 13</p>	 <p>Solanocapsina Peso molecular: 430 p.f.: 213-215 °C [α]_D: +26.3° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₆N₂O₂ Fuente: <i>S. capsicastrum</i>, <i>S. pseudocapsicum</i> Referencia: 47</p>
 <p>Capsicastrina Peso molecular: 577 p.f.: 220-221 °C [α]_D: -25.5° (acetona) Fórmula: C₁₃H₁₃NO₃ Fuente: <i>S. capsicastrum</i> Referencia: 47</p>	 <p>Alkamina Peso molecular: 459 p.f.: 183-185 °C [α]_D: -45.2° (acetona-agua) Fórmula: C₂₉H₄₉NO₃ Fuente: <i>S. aculeatum</i> Referencia: 75</p>
<p style="text-align: center;">ESQUELETO DE SECOSOLANIDINA</p> 	

Tabla 10. continuación.....

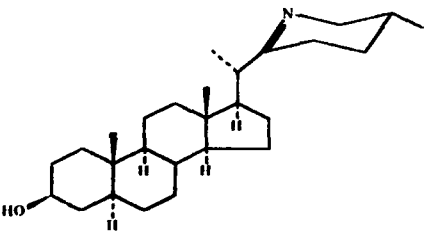
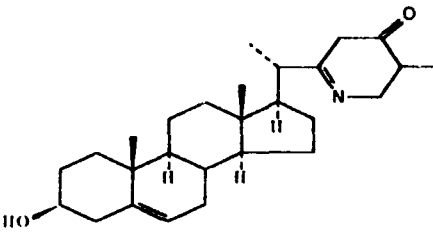
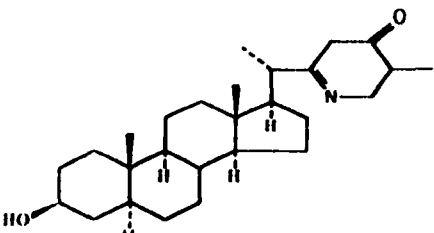
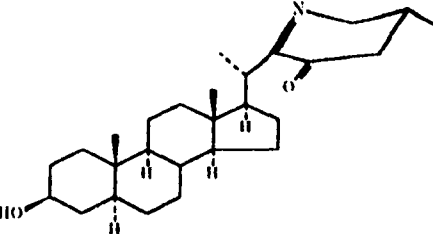
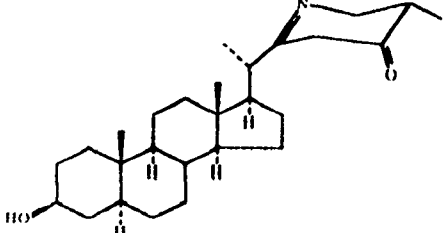
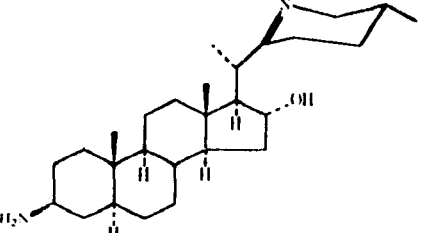
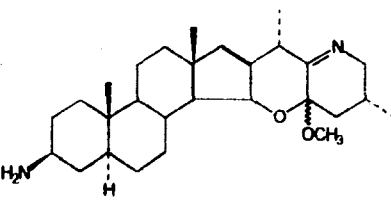
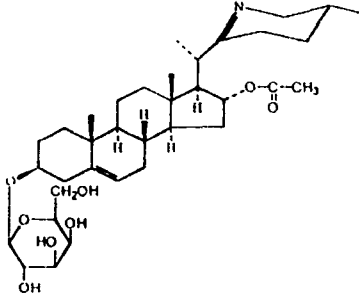
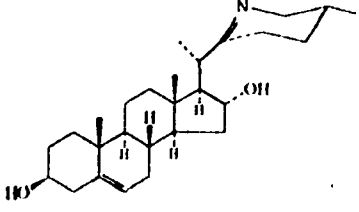
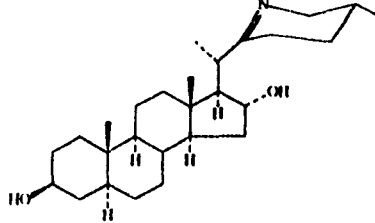
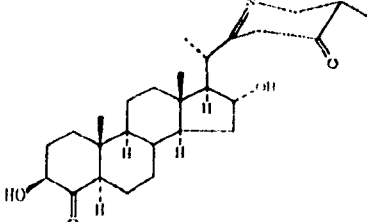
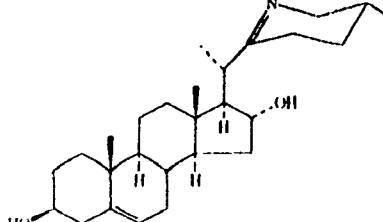
 <p>Solacongestidina Peso molecular: 399 p.f. 168-172 °C [α]_D²⁰: + 34.8 ° (acetona) Fórmula: C₂₇H₄₅NO Fuente: <i>S. congestiflorum</i> Referencia: 82</p>	 <p>Tomatilidina Peso molecular: 411 p.f. 219-222 °C [α]_D²⁰: - 18.1 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₁NO₂ Fuente: <i>S. tomatillo</i> Referencia: 75</p>
 <p>5,6-Dihidrotomatilidina Peso molecular: 413 p.f. 179-181 °C [α]_D²⁰: + 21.4 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. tomatillo</i> Referencia: 75</p>	 <p>23-oxasolanocongestidina Peso molecular: 413 p.f. 209-217 °C [α]_D²⁰: + 33 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. congestifolium</i> Referencia: 82</p>
 <p>24-oxasolanocongestidina Peso molecular: 413 p.f. 198-203 °C [α]_D²⁰: + 30 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. congestiflorum</i> Referencia: 82</p>	 <p>Solacallinidina Peso molecular: 414 p.f. 175-178 °C [α]_D²⁰: + 51.3 ° (cloroformo) Fórmula: C₂₇H₄₆N₂O Fuente: <i>S. callium</i> Referencia: 83</p>

Tabla 10. continuación.....

 <p>Solacina Peso molecular: 442 p.f. 215-220 °C (descomposición) [α]_D + 29 ° (metanol) Fórmula: C₂₈H₄₆N₂O₂ Fuente: <i>S. pseudocapsicum</i> Referencia: 34</p>	 <p>Havanina Peso molecular: 617 p.f. 186-187 °C [α]_D - 110.8 ° (metanol) Fórmula: C₃₃H₅₅NO₈ Fuente: <i>S. havanense</i> Referencia: 15</p>
 <p>Etiolina Peso molecular: 413 p.f. 225-228 °C [α]_D - 84.0 ° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. capsicastrum</i> Referencia: 47</p>	 <p>Isosolafloridina Peso molecular: 414 p.f. 209-212 °C [α]_D + 34.0 ° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. callium</i> Referencia: 83</p>
 <p>Solamaladina Peso molecular: 446 p.f. 225-228 °C [α]_D + 45 ° (metanol) Fórmula: C₂₉H₄₃NO₃ Fuente: <i>S. hypomalacophyllum</i> Referencia: 29</p>	 <p>Solafloridina Peso molecular: 417 p.f. 229-235 °C [α]_D - 64.0 ° (metanol) Fórmula: C₂₇H₄₃NO₂ Fuente: <i>S. congestiflorum</i> Referencia: 82</p>

4. FACTORES QUE AFECTAN LA SÍNTESIS DE GLICOALCALOIDES.

Existen algunos factores que afectan la síntesis de glicoalcaloides los cuales son principalmente:

- a). Fotoinducción¹².
- b). Métodos de cultivo^{6, 12}.
- c). Localización^{6, 7}.
- d). Clima y almacenamiento^{8, 12}.
- e). Maduración y temperatura^{8, 12}.
- f). Ataque de plagas y uso de insecticidas^{12, 37, 39, 43, 57, 60, 65}.
- g). Degradación enzimática interna⁴⁹.

Cuando la papa es expuesta a la luz se forma una capa verde en su superficie que es la clorofila, este fenómeno es llamado averdamiento y tiene una relación muy estrecha con el incremento en el nivel de glicoalcaloides; con exposición a la luz solar (tal aumento llega a ser hasta de un 222%). Se ha observado que la luz de color azul acrecenta el nivel de glicoalcaloides, en cambio la luz amarilla-roja aumenta la síntesis de clorofila; por lo tanto la longitud de onda contribuye al incremento de GAT¹².

La forma de cosechar la papa influye de manera importante en el nivel de glicoalcaloides; es decir, durante la recolección de la papa inmadura expuesta a la luz solar se incrementa el nivel de estas sustancias. Los cultivos de papa con alto nivel de glicoalcaloides generan cultivos del mismo nivel, por lo que su transmisión es genética¹⁸.

El clima al igual que el tipo de lugar —condiciones del suelo y nutrimentos—, influyen en el contenido de alcaloides. Por otra parte el almacenamiento de los tubérculos a bajas temperaturas (4-6°C por 8 meses) no favorece un aumento en la cantidad de glicoalcaloides, mientras que a temperatura de 22-24°C por 3 semanas y libres de exposición a la luz solar, el incremento de dichas sustancias va de 1.3 a 7.4 mg/100g de peso fresco; este nivel aumenta si en el almacenamiento y transportación se expone a la luz solar o daños mecánicos^{8,12}.

Los cultivos inmaduros tienen niveles bajos de glicoalcaloides; sin embargo, el tamaño del tubérculo no tiene significado en un mayor nivel de estos, ya que se ha observado una relación inversa^{6,8,12}.

Los glicoalcaloides tienen acción como mecanismos de defensa contra insectos como el escarabajo de papa de Colorado, el áfido verde del duraznero, el áfido y satahojas de la papa; de aquí se han realizado estudios para un mejoramiento y selección de papas resistentes a estas plagas, ya que representan grandes pérdidas hasta de un 30% en una cosecha. La resistencia puede ser heredada por transmisión genética provocando así la síntesis de determinados glicoalcaloides que pueden tener mayor efecto en determinadas plagas. Las cruces realizadas con papa cultivada para obtener híbridos resistentes a las plagas revisten gran importancia como un control natural libre de insecticidas, sin embargo, se ha llegado a detectar un aumento considerable de GAT en tubérculo, superior a los

20mg/100g de peso fresco, lo que implicaría que estas cruza corren el riesgo de ya no ser utilizadas comercialmente, además el alto contenido de GAT puede llegar a mostrar un marcado sabor amargo en el tubérculo^{18, 37, 39}.

La actividad antifúngica de la α -solanina y α -chaconina es considerable sobre todo si se utiliza una mezcla 1:1 ya que posee un efecto sinérgico, el cual se ve afectado solo si el pH disminuye³⁷.

Los insecticidas (disulfoton, aldicarb, carbofurano), así como los fungicidas sistémicos (Tiabendazol, benomyl, metiltiofanato), pueden provocar un aumento significativo en GAT significativamente durante la tuberización⁵⁷.

La actividad enzimática interna reviste de gran importancia en el tipo de glicoalcaloides presentes, esta actividad observada en 1957 por Paseshnichenko⁴⁹ demostró la existencia de una enzima —la solaninasa—, la cual hidroliza los glucósidos de la α -solanina, α -chaconina y demissina.

5. TOXICOLOGIA DE GLICOALCALOIDES.

Los glicoalcaloides pueden provocar vómito y diarrea comenzando con confusión, dolor de cabeza, inquietud e insomnio, lo cual se ha observado en seres humanos cuando existe una intoxicación moderada⁵², pero pueden provocar la muerte sobre todo si se

administra intravenosamente a dosis de más de 6mg/kg de peso. Estudios post-mortem a seres humanos y animales describen irritación e inflamación de estómago e intestinos^{19, 42, 45}.

Los glicoalcaloides inhiben a la acetilcolinesterasa en estudios *in vivo* —conejo— e *in vitro* en los cuales causa una disminución de la presión sanguínea; por otra parte se ha observado en corazones de rana un efecto ionotrópico positivo, además de provocar necrosis renal a nivel tubular^{42, 48, 73}.

La toxicidad de los glicoalcaloides esta asociada a la anencefalia (ausencia de una parte del cerebro y cráneo), espina bifida (defecto de la columna vertebral), y otros cambios teratogénicos^{45, 73}.

La aglicona es menos tóxica que el glicoalcaloide, debido a la poca solubilidad y absorción en el tracto gastrointestinal de esta, otros metabolitos tóxicos presentes en la papa son las saponinas esteroidales, las cuales poseen propiedades hemolíticas y hemorrágicas que al ser ingeridas pueden provocar septicemia y muerte⁴⁸.

En estudios más recientes de teratogenicidad de glicoalcaloides y agliconas, se encontró que no existe una asociación directa con cambios en el ADN, por lo que el mecanismo que siguen es epigenético, con la subsecuente expresión de carcinogénesis, observándose que la α -solanina y α -chaconina inducen ornitina descarboxilasa hepática³⁰.

6. AISLAMIENTO, IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DE ALCALOIDES.

Para el aislamiento de los alcaloides en el género *Solanum*, se toman en cuenta sus propiedades fisicoquímicas, como lo es la formación de sales con ácidos inorgánicos u orgánicos⁴¹, ya que esta formación estabiliza a la molécula. Estas sales son hidrosolubles, insolubles en disolventes orgánicos apolares y solubles en alcoholes. Su extracción por lo tanto se basa en lo anterior, es decir, los alcaloides crudos pueden obtenerse a partir de un extracto débilmente ácido y ser precipitados con amoníaco a pH arriba de 10^{10-12,15}, algunos alcaloides son solubles en amoníaco al igual que las saponinas esteroidales, por lo que es necesario determinar la presencia de dichas sustancias en el precipitado y aguas madre^{10, 12, 26}.

La identificación inicial de los alcaloides debe ser una técnica rápida, simple, reproducible y sensible llevada a cabo con una cantidad mínima de muestra. Los métodos de identificación después de una extracción previa, consisten de manera general en reacciones de precipitación^{10-12, 16}. Estas reacciones se fundamentan por la capacidad que tienen los alcaloides de combinarse con metales pesados como el bismuto, mercurio, tungsteno. En la práctica se emplean los reactivos llamados "reactivos generales de alcaloides", como el reactivo de Mayer(mercuritetrayoduro)^{11,66,69}, Dragendorff (tetrayodobismutato)^{10,11,77}, Wagner (yodo-yoduro de potasio)^{11,66,67}, Schleiber (ácido fosfotúngstico)^{11,77}, Marquis (Formaldehido-ácido sulfúrico)^{11,12,31,66,77}, Clarke (ácido fosfórico-paraformaldehido)^{12,61}, Hager (ácido pícrico)^{10,77}, Carr-Price (triclóruo de antimonio)⁵⁴, y reactivo de ácido

tánico⁶⁴. La preparación de cada uno de los reactivos se menciona en la parte experimental del presente trabajo.

Todos los reactivos anteriores se pueden emplear para la identificación de mezclas de alcaloides en extractos no purificados o alcaloides derivados de una separación o purificación previa por cromatografía de columna vacío (CCV), cromatografía en capa fina (CCF)^{54,69}, cromatografía en capa preparativa, (CCP)⁵⁴, cromatografía de gases (CG)^{56,61}, cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)^{46,59}, polarografía¹², colorimetría^{12,59}, cristalización^{12,15-16}. Cabe señalar que los reactivos generales de alcaloides no pueden ser empleados para determinar la pureza de un alcaloide (excepto el de Carr-Price)⁵². Para llevar a cabo una identificación más precisa de un alcaloide, es necesario emplear sustancias patrones y determinar sus constantes físicas (punto de fusión⁵⁵, rotación óptica¹⁵). En la elucidación estructural se emplean técnicas de espectroscopía tales como Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono (¹H-RMN y ¹³C-RMN), Espectrometría de Masas (E.M.) y Cristalografía de Rayos X (difracción), esta caracterización esta desprovista de ambigüedades^{11,34}.

Finalmente cabe señalar que los alcaloides de la papa pueden ser utilizados como:

- a). Material de partida para síntesis de hormonas y esteroides³⁵.
- b). Sustancias coagulantes de proteínas de la leche^{12,48}.
- c). Biocontroladores de plagas^{17, 37, 43, 60}.
- d). Como antifúngicos individuales y sinérgicos^{32, 37}.

IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La alimentación en nuestro país representa un serio problema para la mayoría de la población; los ritos, tradiciones y costumbres inclinan al consumidor a optar por alimentos muchas veces con poco valor nutritivo. Por otro lado la situación económica de nuestro país, ha traído como consecuencia el recrudecimiento de los problemas de alimentación que padecen la gran mayoría de los habitantes de las zonas rurales. En los últimos 18 meses el consumo de alimentos básicos ha disminuido 29%. Uno de cada dos mexicanos no tiene acceso al mínimo de alimentación diario establecido por la OMS y la FAO (2340 Kcal.).

Dentro de la dieta de la mayoría de los mexicanos se encuentran las especies tuberíferas pertenecientes al género *Solanum*, ya que se encuentran especies que tienen un gran valor económico, nutritivo, farmacológico, etc.; en este género se encuentra *Solanum tuberosum*, el cual representa uno de los tubérculos más cultivados en el mundo, ya que suministra una gran cantidad de nutrientes -minerales, proteínas y vitaminas- destacando el alto contenido de ácido ascórbico y almidón.

En México existen diferentes variedades de *Solanum tuberosum* y varias especies de papa silvestre, en estas últimas se encuentra *Solanum polytrichon*, especie silvestre no comestible que se localiza en el Altiplano Potosino-Zacatecano.

Con base en lo anterior, se planteó el estudio químico preliminar de dicha especie con la finalidad de aislar y caracterizar los diferentes metabolitos secundarios; en particular los glicoalcaloides, los cuales son sustancias químicas que le imparten características físicas y organolépticas no adecuadas para su consumo; razón por la cual es un producto natural no aprovechable. Además, el género *Solanum* se caracteriza por ser una fuente importante de sustancias que pueden servir como materias primas para la síntesis de fármacos, hormonas y biocontroladores de plagas.

V. OBJETIVOS.

A. General

Realizar el estudio químico preliminar de *Solanum polytrichon*, —para determinar la presencia de alcaloides esteroidales—, mediante la aplicación de técnicas de extracción, aislamiento y purificación, así como de técnicas espectroscópicas, espectrométricas y reacciones químicas que permitan la identificación y caracterización de dichas sustancias

B. Particulares

1. Recolectar y clasificar el material vegetal, con base a las técnicas de muestreo adoptadas en los registros botánicos ya establecidos. La recolección de *Solanum polytrichon* se realizará en La Tesorera, Municipio de Pánfilo Nátera en el estado de Zacatecas, con la asesoría del M.en C. Mario Luna Cavazos.
2. Obtención de los diferentes extractos a partir del material vegetal seco —partes aéreas, cáscara y pulpa—, mediante técnicas de extracción sólido-líquido y líquido-líquido con disolventes de polaridad creciente.
3. Preparación de los reactivos específicos para identificar de manera cualitativa la presencia de glicoalcaloides en los diferentes extractos crudos, de acuerdo con la metodología descrita en la literatura.
4. Determinar cualitativamente la presencia de alcaloides en los extractos obtenidos de las partes aéreas, cáscara y pulpa de *Solanum polytrichon* por medio de reactivos específicos de acuerdo a la metodología propuesta en la literatura.

5. Determinar la presencia de los glicoalcaloides más comunes (α -chaconina, α -solanina, solanidina), en los diferentes extractos crudos obtenidos de *Solanum polytrichon*.
6. Aislar, purificar y caracterizar los glicoalcaloides u otros metabolitos secundarios presentes en el extracto etanólico, por medio de técnicas convencionales de separación y purificación; así como de técnicas espectroscópicas y espectrométricas que permitan su elucidación estructural e identificación.
7. Realizar el análisis químico del tubérculo de *Solanum polytrichon* para determinar la presencia de glicoalcaloides y proceder al aislamiento y caracterización de los mismos.
8. Analizar y discutir los resultados obtenidos de dicho estudio, para proceder a la integración de los mismos y a la conformación del trabajo final de tesis.

VI. HIPOTESIS

Dentro del género *Solanum*, se agrupan una gran cantidad de especies vegetales que revisten una gran importancia desde diversos puntos de vista (económico nutricional, químico, farmacológico, etc.), dentro de las cuales destacan las especies tuberíferas, como la papa. En México encontramos gran variabilidad de estas, de las cuales se han identificado 33 especies silvestres algunas comestibles y cultivables, razón por la cual se cree que nuestro país es centro de origen de dicho vegetal.

Por lo tanto, en el presente trabajo se propone el estudio químico preliminar de *Solanum polytrichon*, especie silvestre que se encuentra en el Altiplano Potosí no-Zacatecano, con la finalidad de aislar y caracterizar sus diferentes metabolitos secundarios, específicamente los glicoalcaloides — α -chaconina, α -solanina, solanidina—, sustancias químicas que le imparten un sabor amargo y de los cuales se ha informado en la literatura que pueden causar desde una intoxicación moderada hasta la muerte para el organismo que lo consume. Esto tiene como consecuencia, la falta de un uso y aprovechamiento racional

VII. MATERIAL.

Material vegetal.

Partes aéreas y tubérculo de *Solanum polytrichon* secas y molidas recolectada en la Tesorera, Municipio de Pánfilo Nátera S.L.P.

Material de vidrio básico.

- Columnas de vidrio para cromatografía.
- Matraz Erlenmeyer con capacidad para 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ml.
- Matraz Kitazato con capacidad para 125, 250, 500 y 1000 ml.
- Matraz balón junta esmerilada 24/40 con capacidad para 100, 250, 1000 y 2000 ml.
- Matraz con junta esmerilada esférica para rotavapor con capacidad para 1000 ml.
- Pipetas Pasteur.
- Pipeta graduada de 1, 2, 5 y 10 ml.
- Equipo para destilación simple y fraccionada.
- Frascos viales de vidrio borosilicato ámbar y claros, cuello estándar, con capacidad para 5, 10 y 15 ml.
- Frascos viales para muestreo cromatográfico cilindricos con capacidad para 2 ml.
- Mantilla eléctrica ADRY para matraz balón con capacidad de 250, 500, 1000 y 2000 ml.
- Cámara de elución para cromatofolios con capacidad para 50 y 100ml de volumen total.
- Placa de toque de porcelana y de vidrio.
- Embudo de vidrio de tallo corto y largo.

- Embudo de vidrio con filtración de porcelana 10-15 μ
- Embudo de separación de 60, 10, y 250 ml.
- Probeta de vidrio de 10, 100 y 250 ml.

Equipo.

- Balanza analítica Ainsworth DE Series Mod. 100 A.
- Balanza semianalítica OHAUS Mod. E400.
- Balanza granataria OHAUS Triple Beam 800 series
- Aparato Fisher Johns.
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética.
- Estufa FELISA 0-55°C.
- Lámpara de luz U.V. mineralight modelo UVGL-25 UV 254/366 nm.
- Rotavapor Büchi RE47.
- Espectrofotómetro IR Perkin-Elmer modelo 283 y 681.
- Espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5985 GC/MS 70 eV.
- Espectrómetro de masas JEOL SX 102 10 KV.
- Espectrómetro de RMN Varian VxR-3005 (de 300 Mhz. para ^1H y de 75 Mhz. para ^{13}C .)
- Espectrofotómetro Nicolet FT IR Mod. 5 SX.
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución con detector de absorbancia y fluorescencia Powermate 386/25 Mod. 510145.792.
- Columna C-18 octadecilsilano

Substancias químicas.**A. Sólidos.**

- Cloruro mercuríco (HgCl_2) polvo, reactivo.
- Iodo, (I_2) cristales, reactivo.
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), ACS. reactivo
- Ioduro de potasio (KI), granular, reactivo.
- Ácido fosfomolibdico x-hidratado ($12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{-H}_2\text{O}$), cristales, reactivo ACS.
- Fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), cristales, reactivo.
- Ácido tánico ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$), polvo, reactivo.
- Fosfato de sodio dibásico anhidro (Na_2HPO_4), polvo, reactivo.
- Ácido (+)-tartárico ($\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$), cristales, reactivo.
- Ácido cítrico monohidratado ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$), granular, reactivo.
- Ácido pícrico ($(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$), cristales, reactivo.
- Oxinitrato de bismuto (BiONO_3), cristales, reactivo.
- Tricloruro de antimonio (SbCl_3), cristales, reactivo.
- Silica gel para capa fina 60 G.
- Solanidina ($\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}$), cristales 98%,
- α -Solanina ($\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{NO}_{15}$), polvo 95%,
- α -Chaconina ($\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{NO}_{14}$), polvo 95%,
- Celite 545.
- Cromatofolios recubiertos con silica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄.

- D-Galactosa ($C_6H_{12}O_6$), cristales
- L-Rhamnosa ($C_6H_{12}O_5$), cristales
- D-Fructosa ($C_6H_{12}O_6$), cristales
- D-Xylosa ($C_5H_{10}O_5$), cristales
- Dextrosa ($C_6H_{12}O_6$), polvo.

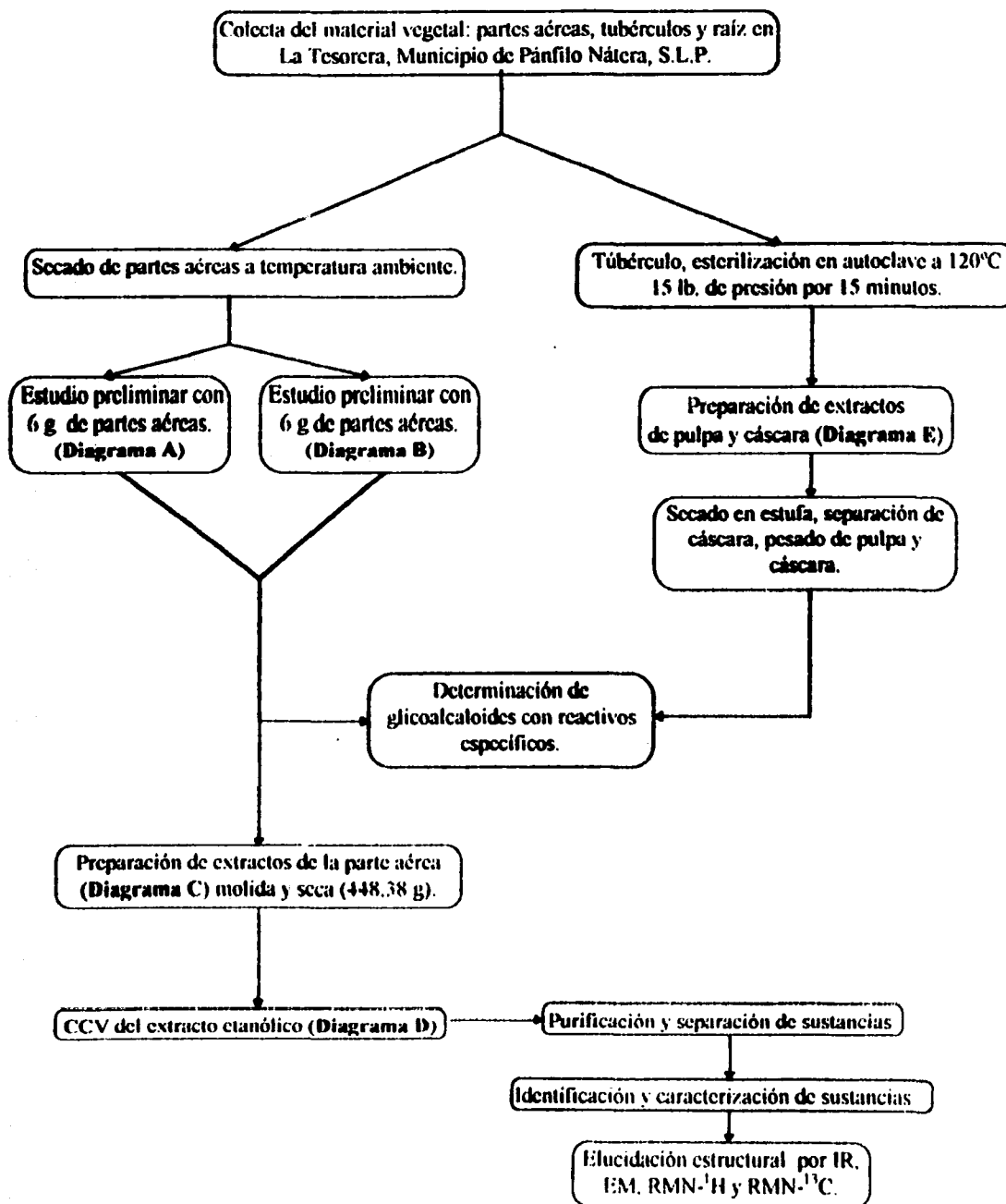
Líquidos.

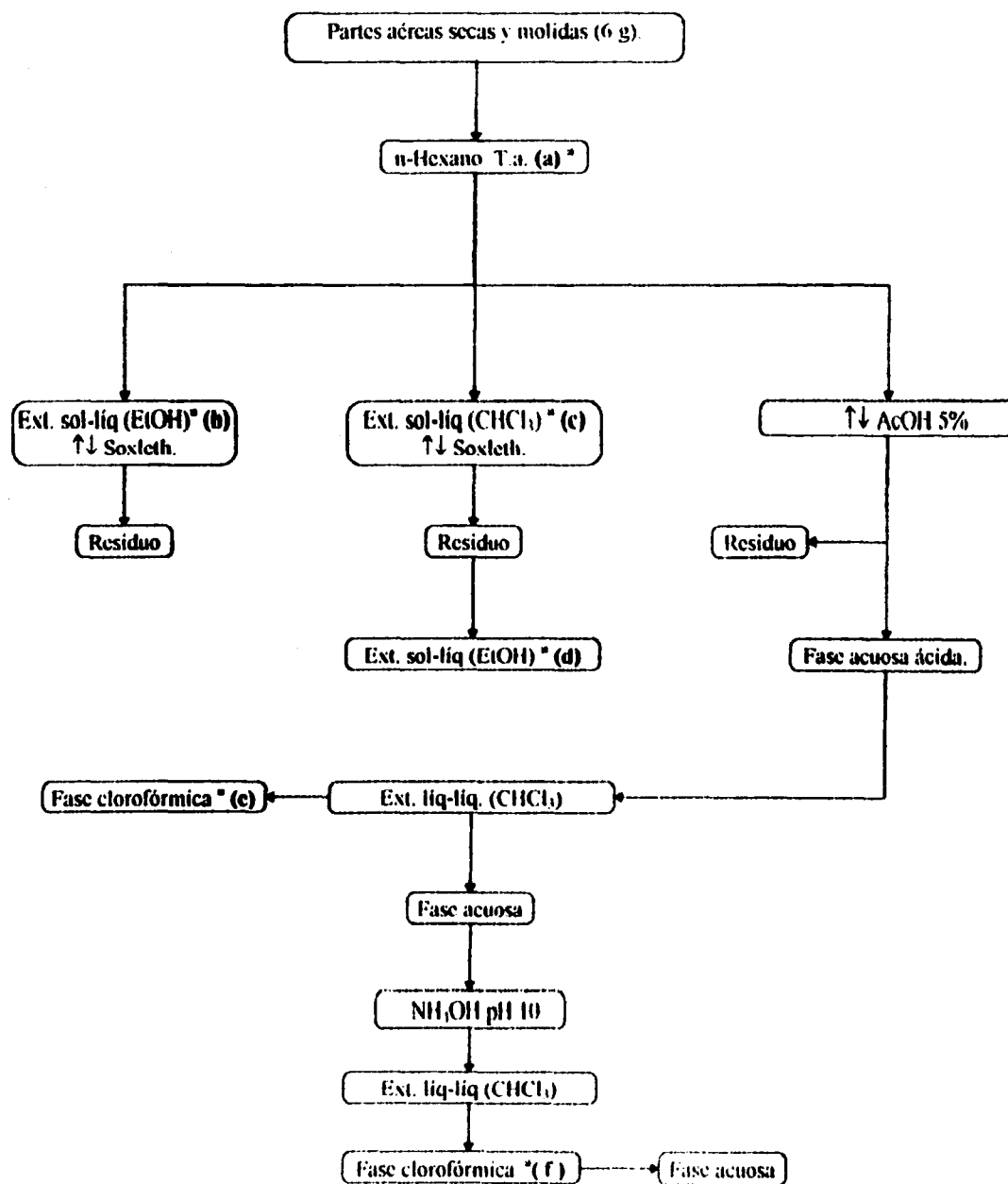
- Acetona (CH_3COCH_3) para análisis (Merck).
- Cloroformo ($CHCl_3$), reactivo analítico (Merck).
- Metanol absoluto (CH_3OH), reactivo analítico (Merck).
- n-Hexano (C_6H_{14}), grado técnico (Merck).
- n-Propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) (Merck).
- Cloroformo, grado técnico (Merck).
- Acetato de etilo ($CH_3COOCH_2CH_3$), grado técnico (Merck).
- Acetona, grado técnico. (Merck).
- Diclorometano (CH_2Cl_2), grado técnico. (Merck).
- Etanol (CH_3CH_2OH), grado técnico (Merck).
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl), reactivo (Baker).
- Agua desionizada
- Formaldehído (H_2CO), reactivo.
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), reactivo (Baker).
- Ácido fosfórico en solución al 85% (H_3PO_4), reactivo (Baker).

- **Ácido acético glacial (CH_3COOH) (Baker).**
- **Anhidrido acético ($\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$) (Baker).**
- **Hidróxido de amonio en solución (NH_4OH), reactivo (Baker).**
- **p-Anisaldehído ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$), reactivo (Monterrey)**

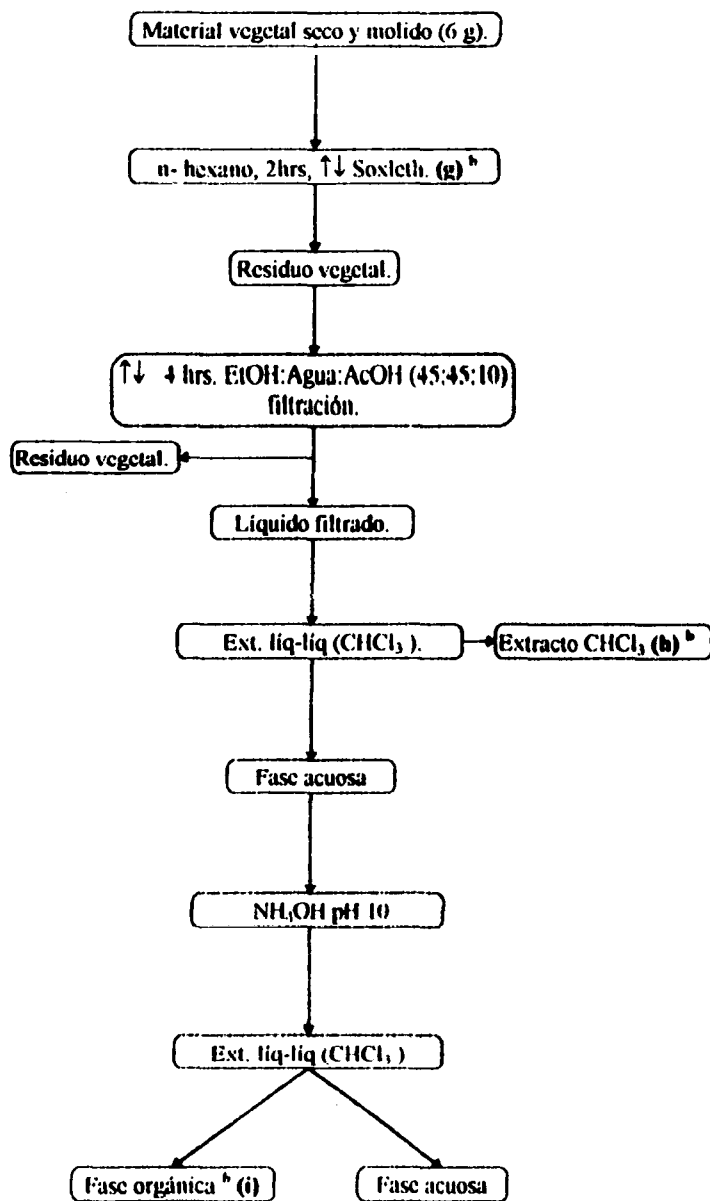
VIII. METODOLOGIA.

I. DIAGRAMA GENERAL DE TRABAJO



2. PRIMER ESTUDIO PRELIMINAR Diagrama A.

a. Extractos en los que se determinó la presencia de alcaloides por medio de reactivos específicos

3. SEGUNDO ESTUDIO PRELIMINAR PARA PARTES AEREAS Diagrama B.

h. Extractos en los que se determinó la presencia de alcaloides por medio de reactivos específicos.

En la determinación de los alcaloides presentes en las partes aéreas tal como se muestra en el Diagrama A, se utilizaron tres diferentes concentraciones de cada extracto: 1, 2 y 4mg/ml; mientras que de acuerdo con el Diagrama B, las concentraciones empleadas fueron 2, 4 y 8mg/ml. La determinación de alcaloides con reactivos específicos se llevó a cabo utilizando 10 gotas de cada reactivo para cada una de las concentraciones manejadas. Además se utilizaron como alcaloides de referencia cafeína y brucina ---1, 2 y 4 mg---

4. PREPARACION DE REACTIVOS

4.1. Reactivos generales de alcaloides.

1) Reactivo de Marquis.⁷⁷

El reactivo esta integrado por una solución de formaldehído al 37% y ácido sulfúrico concentrado , la reacción se realizó agregando 0.5 ml del primero y 0.25 ml del segundo. Una coloración roja-violeta es indicio de la presencia de alcaloides.

2) Reactivo de Mayer.¹¹

Se disolvieron 1.358g de cloruro mercúrico en 60 ml de agua destilada, y por separado se disolvió 5.0g de yoduro de potasio en 10 ml de agua, se mezclaron las dos soluciones y se diluyeron a 100 ml. La formación de un precipitado amarillo-crema, es indicativo de una reacción positiva cuando se adiciona el reactivo a la muestra.

3) Reactivo de Hager.⁷⁷

El reactivo de Hager se conforma de una solución saturada de ácido pícrico. La formación de un precipitado amarillo denota una reacción positiva.

4) Reactivo de Wagner⁷⁷.

A una solución de yodo en agua (500mg en 25 ml.), se adicionaron 1.5g. yoduro de potasio. La formación de precipitado café-rojizo señala una reacción positiva para alcaloides.

5) Reactivo de Scheibler⁷⁷.

Este reactivo es una solución de ácido fosfomolibdico al 2.5%. La formación de precipitados blancos denota una reacción positiva para alcaloides.

6) Reactivo de ácido tánico⁷⁷.

El reactivo lo integra una solución al 55% de ácido tánico en agua. La formación de precipitados coposos blancos es indicativo de la presencia de alcaloides.

7) Reactivo de Clarke¹².

Es una solución de ácido fosfórico al 85% y paraformaldehido al 1% en agua. La aparición de una coloración rojo-violeta demuestra la presencia de alcaloides.

8) Reactivo de Dragendorff⁷⁷.

Se suspendieron 1.7 g de oxinitrato de bismuto y 20 g de ácido (+)-tartárico en 40 ml de agua, a dicha suspensión se le adicionó una solución de KI (16 g en 40 ml de agua), agitándose durante 1 hora, para después hacer una filtración. Antes de utilizarse el reactivo se diluyó 1:3 con agua, la formación de un precipitado café-rojizo señala la presencia de alcaloides en la muestra.

9) Reactivo de Tricloruro de antimonio⁸⁴.

Dicho reactivo consta de una solución de $SbCl_3$ al 21% en ácido acético glacial.

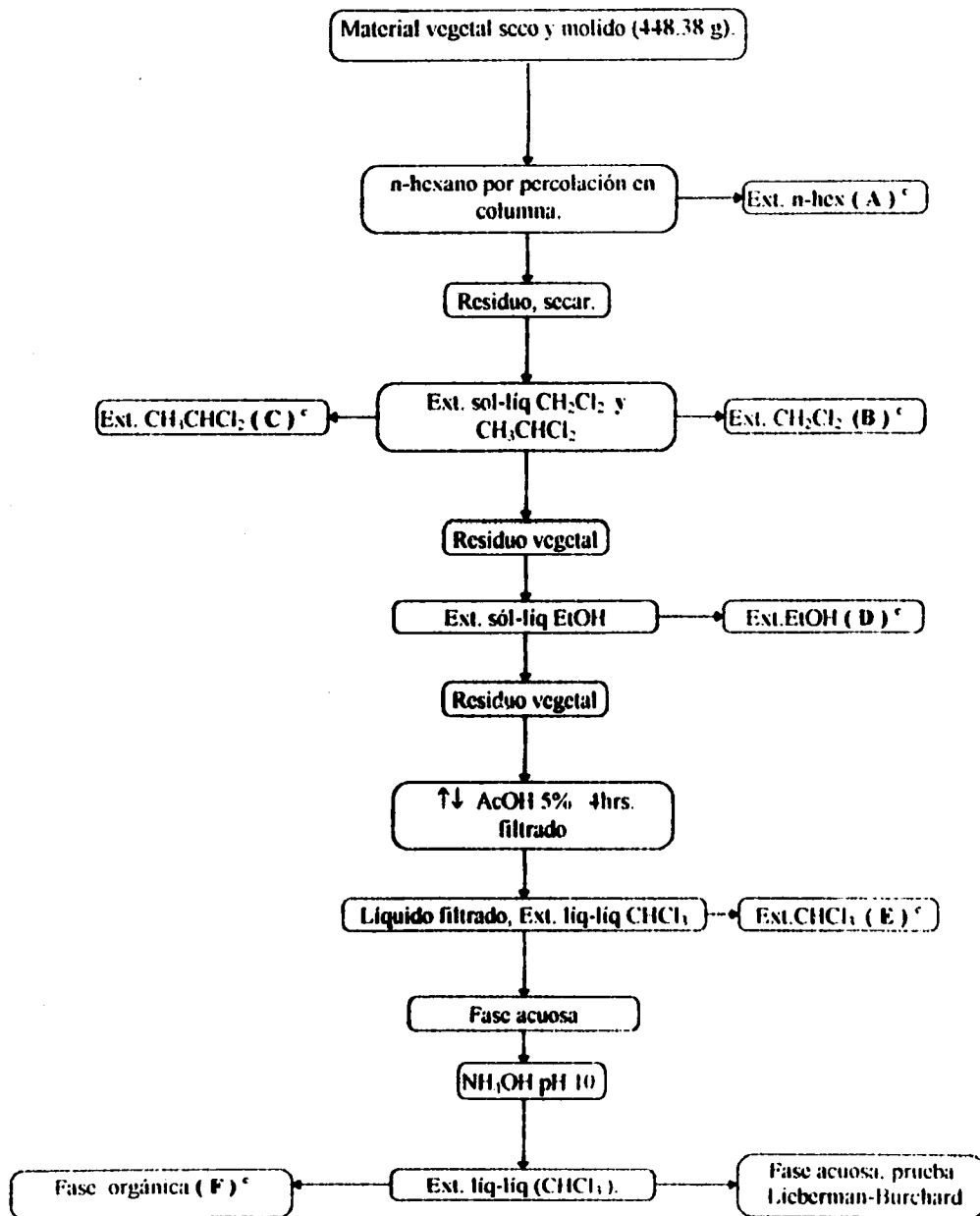
La aparición de una coloración rosada señala la presencia de alcaloides en la muestra.

4.2. Reactivos específicos para la detección de alcaloides en CCF.**10) Reactivo de p-anisaldehído⁷⁶.**

Se mezclaron 0.5 ml de p-anisaldehído, 9 ml de etanol al 95%, 0.5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 0.1 ml de ácido acético glacial. La placa se roció y se calentó hasta la aparición de una coloración verde oscuro (α -solanina), azul (α -solamarina), café (α -chaconina) o púrpura rojo (β -solamarina).

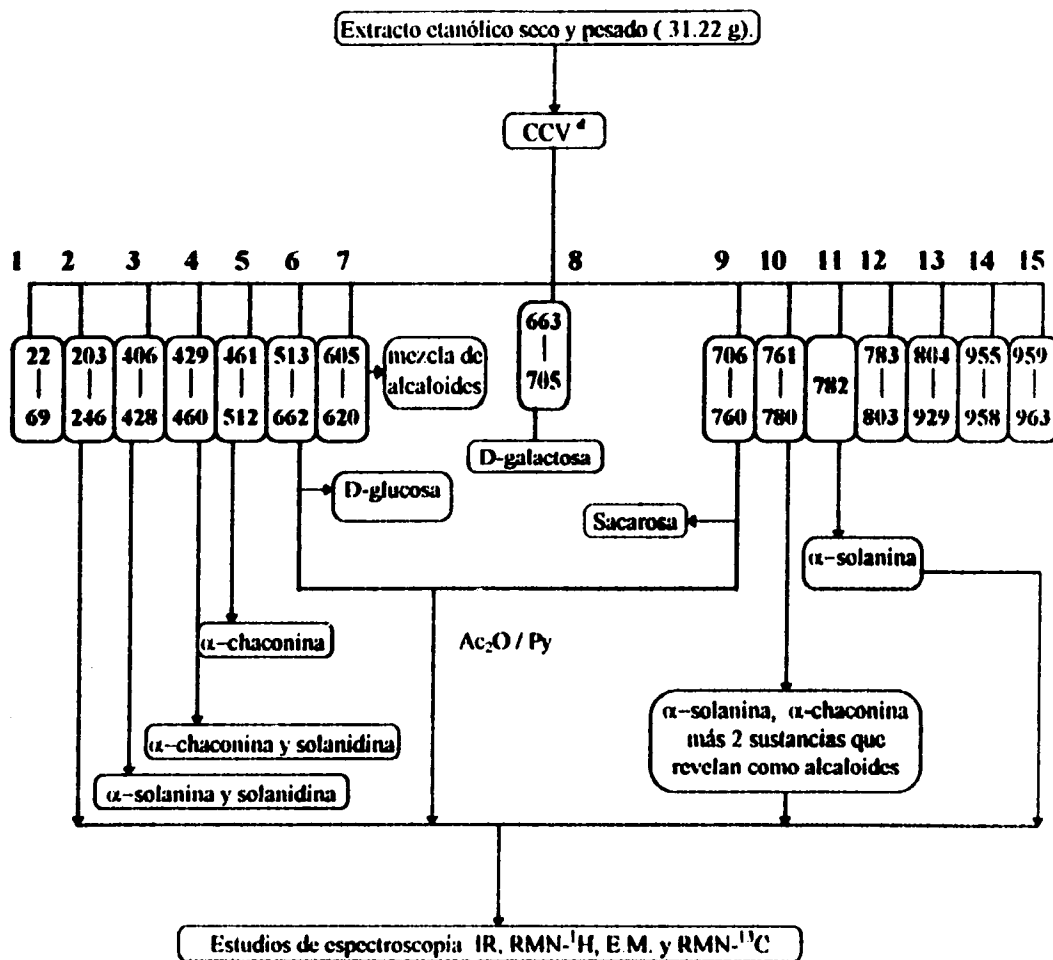
11) Reactivo de Carr-Price⁸⁴.

Se preparó una solución al 23% de tricloruro de antimonio en cloroformo. La placa se roció y se calentó en una parrilla hasta la aparición de señales rosadas, violetas o azules, lo cual sugiere una reacción positiva para compuestos esteroidales que contienen al menos un doble enlace.

5. PARTE AEREA Diagrama C.

c. Determinación de glicoalcaloides en CCF empleando reactivos específicos

6. EXTRACTO ETANOLICO DE PARTE AEREA (D) Diagrama D



d. Se utilizaron muestras auténticas de glicoalcaloides (α-solanina, α-chaconina y solanidina) y de azúcares (D-galactosa, L-rhamnosa, D-xilosa, D-fructosa y D-glucosa).

La columna de vidrio empleada fue de 52 cm de largo x 9.4 cm de diámetro, la cual se empaquetó con 10 cm de silica gel para columna, de donde se obtuvieron 963 fracciones de 500 ml cada una al eluir con mezclas de disolventes de polaridad creciente, de las cuales se aislaron y caracterizaron las siguientes sustancias:

En las fracciones [203-246] eluidas con hexano:acetato de etilo (4:6) precipitó espontáneamente una sustancia de color crema, su purificación se logró mediante recristalización en etanol, obteniéndose 26.5 mg (0.084%) de un sólido de color blanco. Sus características espectroscópicas y espectrométricas se enlistan a continuación.

Espectro 1 IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3427, 2960, 2940, 2874, 1702, 1650, 1459, 1083 y 1024.

Espectro 2 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa): 494 (3.44), 454 (35.17), 436 (72.41), 421 (33.79), 393 (21.37), 368 (28.27), 354 (10.34), 314 (20), 302 (97.93), 287 (65.79), 245 (73.79), 232 (38.62), 217 (60), 189 (82.75), 175 (52.74), 136 (63.44), 135 (57.24), 95 (66.89), 69 (96.55), 43 (100).

De los eluatos [406-428] obtenidos al eluir la columna con hexano:acetato de etilo (2:8) y (1:9) se depósito un residuo de color amarillo, la cual mediante cristalizaciones sucesivas con mezcla de acetato de etilo:acetona (1:1), se logró el aislamiento de 8.9 mg (0.0248%) de un sólido de color gris, el cual se encuentra constituido por una mezcla de α -solanina, solanidina y un tercer constituyente de $R_f = 0.49^c$, en el espectro de IR de dicho compuesto se observan las siguientes bandas.

Espectro 3 IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3427, 2933, 1663, 1439, 1156 y 1097.

De los eluatos [429-460], obtenidos con una mezcla de acetato de etilo:acetona (9.5:0.5), se logró separar 15 mg de un sólido conformado por 2 sustancias las cuales se identificaron por CCF como α -chaconina y solanidina^e; en tanto que de los eluatos [461-512], obtenidos con una mezcla de acetato de etilo:acetona (9:1), se logró la identificación de α -chaconina.^e

En las fracciones [513-662] obtenidas al ser eluida la columna con mezcla de acetona:acetato de etilo en diversas proporciones (1:9 \rightarrow 7:3), se depositó un residuo de color amarillo que cristalizó espontáneamente, al cual se le realizaron lavados con acetato de etilo y acetona. Este procedimiento permitió el aislamiento de una sustancia que junto con el de las aguas madre, se recrystalizó en metanol, obteniendo 180.48 mg de un sólido de color blanco brillante y sabor dulce, su rendimiento fue del 0.578%, sus datos de IR y EM(IE) se indican a continuación.

Espectro 4 IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3572, 3388, 3348, 2946, 2914, 1123, 1077, 1049 y 1011.

Espectro 5 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa) 163 (11.26), 149 (5.47), 145 (16.9), 127 (11.9), 113 (6.33), 103 (13.33), 97 (14.78), 73 (100), 60 (49.29), 57 (56.33), 43 (40.14), 42 (14.84).

e. Fase móvil (200:3) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Revelador de tricloruro de antimonio en cloroformo, (S-7881 solanidina R_f =0.70, C-3768 α -chaconina R_f =0.55 y S-3757 α -solanina R_f =0.30) de Sigma Chem. Co.

Para una mejor manipulación del sólido obtenido, se procedió a la acetilación de 8.02 mg. del mismo a temperatura ambiente con agitación constante, empleando para ello 1 ml de Ac_2O y 0.5 ml de piridina, la reacción se llevó a cabo en 2.5 horas y fue seguida por CCF; al término de ésta, se le agregó 10ml de agua; para recuperar la sustancia de interés, se procedió de la siguiente manera: se realizaron 4 extracciones con cloroformo de 5 ml cada una, a la fase clorofórmica resultante se lavó (4x5 ml) con solución de HCl al 10%, y posteriormente se trató con porciones de 5ml de una solución saturada de NaHCO_3 y 4 lavados (5ml) de agua. Finalmente la fase clorofórmica se concentró a presión reducida y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. De la reacción anterior se obtuvo una sustancia amorfa de color gris, la cual se recrystalizó en metanol, obteniéndose 7.1 mg (40.45%), de un sólido de color blanco, de pf 93-96 °C. Esta sustancia fue caracterizada con base al patrón de fragmentación informado en la literatura para los derivados peracetilados de algunos monosacáridos.^{87,88}

Espectro 6 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa) [M^+ -AcO 331] (5.40), [M^+ -AcO-AcOCHO 242] (18.91), [M^+ -2AcO 271] (1.35), [M^+ -3AcO 211] (4.05), [M^+ -2AcO-AcOCHO 182] (4.05), [M^+ -4AcO-Ac 169] (16.89), [M^+ -2AcO-AcOCHO- CH_2CO 140] (18.24), [M^+ -4AcO-Ac- CH_2OH 127] (6.08), [M^+ -5AcO 109] (5.40), [M^+ -2AcO-AcOCHO-2 CH_2CO 98] (33.78), [M^+ -3AcO-AcOCHO- CH_2CO 80] (2.70), [CH_3CO^+ 43] (100).

Espectro 7 RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): δ 6.32 (d, J=3.6 Hz, 1H, H-1_{ax}), δ 5.72 (d, J=7.8 Hz, 1H, H-1_{eq}), δ 5.47 (t, J=9.6 Hz, 1H, H-3*), δ 5.16-5.08 (señal compleja, 4H, H-2* y H-4*), δ 4.32-4.24 (señal compleja, 4H, H-6*), δ 4.11 (dd, J=11.4, 4.2 Hz, 2H, H-5).

Espectro 8 RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 170.18 (CH₃-COO), 169.35 (CH₃-COO), 91.73 (C-1, β), 89.08 (C-1, α), 72.81 (C-3, β), 72.75 (C-5, β, C-3 α), 70.26 (C-5, α), 69.86 (C-2, β), 69.21 (C-2, α), 67.92 (C-4, α), 67.80 (C-4, β), 61.46 (C-6, α y β) 20.68 (CH₃-COO, α y β) y 20.53 (CH₃-COO, α y β).

En las fracciones [605-620, acetona:acetato de etilo (1:1)], se depositó una sustancia de color café, la cual fue purificada mediante recristalización de metanol obteniéndose 2.1 mg (0.0067%) de un sólido de color café claro, el cual estaba constituido de 2 sustancias, que por su comportamiento en CCF parecen indicar que se trata de alcaloides esteroidales.

Espectro 9 IR ν_{\max} (Nujol) cm⁻¹: 3384, 2956, 2925, 2855, 1664, 1456, 1159, 1122, 1071, 1035.

Espectro 10 EM (FAB⁺) m/z (% de abundancia relativa): 870 (0.20), 869 (0.46), 453 (2.21), 851 (0.41), 707 (0.40), 678 (0.69), 620 (0.22), 613 (1.20), 588 (2.55), 551 (1.95), 523 (2.15), 495 (1.00), 460(5.26), 443 (2.25), 391 (2.35), 380 (1.18), 345 (1.12), 307 (38.84), 289 (15.78), 220 (3.90), 192 (2.34), 155 (22.65), 154 (100), 138 (25.00), (137 (56.25), (24.06), 136 (61.71), 107 (16.40), 89 (10.15), 55 (7.03), 39 (8.59).

*Hidrógenos de los anómeros α y β.

La elución de la columna con mezclas de acetona:acetato de etilo (7:3) y (9:1), fracciones [663-705], permitió el aislamiento de una sustancia de color amarillo que cristalizó espontáneamente, el cual fue lavado con acetona y etanol. Posteriormente la recrystalización de las aguas madre con mezclas de metanol:cloroformo (1:1), se obtuvieron 74.4 mg (0.238%) de un sólido de color blanco y sabor dulce de pf. 185-190 °C.

Espectro 11 IR ν_{\max} (Nujol) cm^{-1} : 3385, 2957, 2933, 2855, 1665, 1462, 1160, 1121 y 1073.

Espectro 12 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa): 171 (0.70), 163 (2.11), 149 (2.11), 131 (7.04), 119 (5.63), 101 (10.56), 91 (9.50), 73 (100), 60 (63.88), 43 (30.98), 42 (10.56).

Espectro RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 98.0 (C-1, β) 93.8 (C-1, α) 76.6 (C-5, β), 74.4 (C-3, β), 73.6 (C-2, β), 72.0 (C-5, α), 70.9 (C-4, α), 70.8 (C-3, α) 70.4 (C-4, β), 62.8 (C-6, α), 62.6 (C-6, β).

En las fracciones [706-760] eluidas con acetona:etanol (9:1 \rightarrow 8:2), en las cuales se depositó un sólido de color amarillo, el cual se lavó con diferentes disolventes para eliminar la mayor cantidad de pigmento. Después de su cristalización se lograron aislar 116.6 mg (0.377%) de un sólido de color blanco brillante y sabor dulce de pf. 183-187 °C.

Espectro 13 IR ν_{\max} (Nujol) cm^{-1} : 3561, 3384, 3337, 2956, 2942, 2854, 1718, 1459, 1124, 1069, 992, 909 y 848.

Espectro 14 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa): 339 (6.33), 313 (16.19), 299 (9.85), 285 (11.26), 264 (7.74), 257 (13.2), 256 (13.38), 236 (26.0), 225 (7.04), 213 (8.45), 211 (8.45), 185 (11.97), 171 (8.45), 163 (3.8), 152 (11.97), 145 (4.22), 129 (22.53), 111 (7.77), 97 (40.81), 73 (28.87), 69 (50.7), 57 (65.49), 43 (100), 41 (28.87).

De las fracciones [706-760] se acetilaron 20 mg empleando 1 ml de anhídrido acético y 0.5 ml de piridina, la recuperación del producto de interés se logró por la metodología convencional — ver pag. 64—. De la reacción anterior se obtuvieron 17.48 mg de un sólido cristalino de color blanco, cuyo rendimiento obtenido fue del 40.36%; sus datos espectrométricos y espectroscópicos son los siguientes.

Espectro 15 IR ν_{max} (Nujol) cm^{-1} : 2954, 2924, 2855, 1749, 1460, 1374, 1227, 1040.

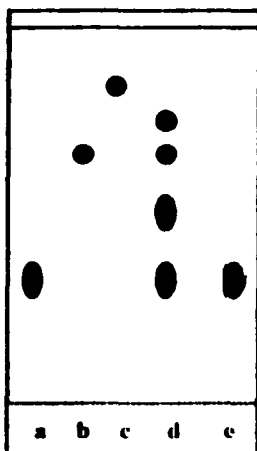
Espectro 16 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa): 331 (100), 271 (6.75), 212 (8.18), 211 (68.24), 169 (90.54), 127 (9.45), 109 (36.48), 97 (6.75), 43 (49.32).

Espectro 17 RMN- 1H (300 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): δ 5.69 (*d*, $J=3.6$ Hz, 1H, H-1_{max}), δ 5.37 (*t*, $J=6$ Hz, 1H, H-3), δ 5.08 (*t*, $J=9.9$, 1H, H-4), δ 4.87 (*dd*, $J=10.2$, 1H, H-2,), δ 4.34-4.12 (*señal compleja*, 6H, H-6, H'-2, H'3, H'-4, H'5, H'6).

Espectro 18 RMN- ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 170.46 (CH_3-COO), 170.09 (CH_3-COO), 169.665 (CH_3-COO), 104.00 ($C'-2$, β), 89.94 ($C-2$, α), 79.12 ($C'-5$, β),

75.70 (C'-3, β), 74.99 (C'-4, α), 69.64 (C-3 y C-5, α), 68.50 (C-2, α), 68.23 (C-4, α), 63.65 (C'-1, β), 62.88 (C-6, α), 61.74 (C'-6, α), 20.62 ($\text{CH}_3\text{-COO}$, α y β).

A las fracciones [761-780] obtenidas al eluir la columna con una mezcla de acetona-etanol (8:2), se le adicionó NH_4OH hasta lograr la precipitación total de algunas sustancias que revelaban color frambuesa con SbCl_3 en CCF. Después de la filtración, se separó un sólido de aspecto gelatinoso soluble en metanol, cloroformo, acetona, acetato de etilo, y permitió la formación de un sólido de color amarillo, que fue recristalizado en una mezcla de $\text{MeOH}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (10:10:1), de donde se obtuvieron 79.3 mg de una mezcla de alcaloides conformada por α -solanina $R_f = 0.37$, α -chaconina $R_f = 0.68$ y por 2 sustancias cuyos valores de R_f son 0.53 y 0.74, las cuales no corresponden con ninguna de las sustancias estándares utilizadas (Esquema 1).



Esquema 1. CCF' comparativa contra referencias auténticas de glicoalcaloides.

a= α -solanina, b= α -chaconina, c=solanidina, d= [760-780] y e= [782].

A las anteriores fracciones se les realizó una separación cromatográfica por CLAR en fase reversa, se utilizó como fase estacionaria una columna C-18 -octadecilsilano y como fase móvil una mezcla de acetonitrilo-metanol-ácido fosfórico (35:11:54), el sólido conformado por la mezcla de alcaloides se disolvió en una solución amortiguadora de fosfatos [pH= 7], el proceso cromatográfico se realizó a 28°C con una velocidad de flujo de 1.5 ml/min, utilizando un detector ultravioleta a 254 nm, el cual se encontraba acoplado a una computadora Powermate 386/25, la concentración final empleada fue de 5 µg/ml.

En la fracción [782] se depositó una sustancia de color amarillo, la cual fue recrystalizada en una mezcla de disolventes metanol:benceno (4:1), obteniéndose 2.1 mg (0.0067%), de un sólido de color blanco y sabor amargo, cuyo punto de fusión fue de 262-270 °C, del cual mediante CCF se identificó como α -solanina^f (esquema 1). Sus datos de IR y EM (FAB') se enlistan a continuación.

Espectro 19 IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} 3420, 2927, 2848, 2752, 1636, 1452, 1380, 1255, 1143 y 1070.

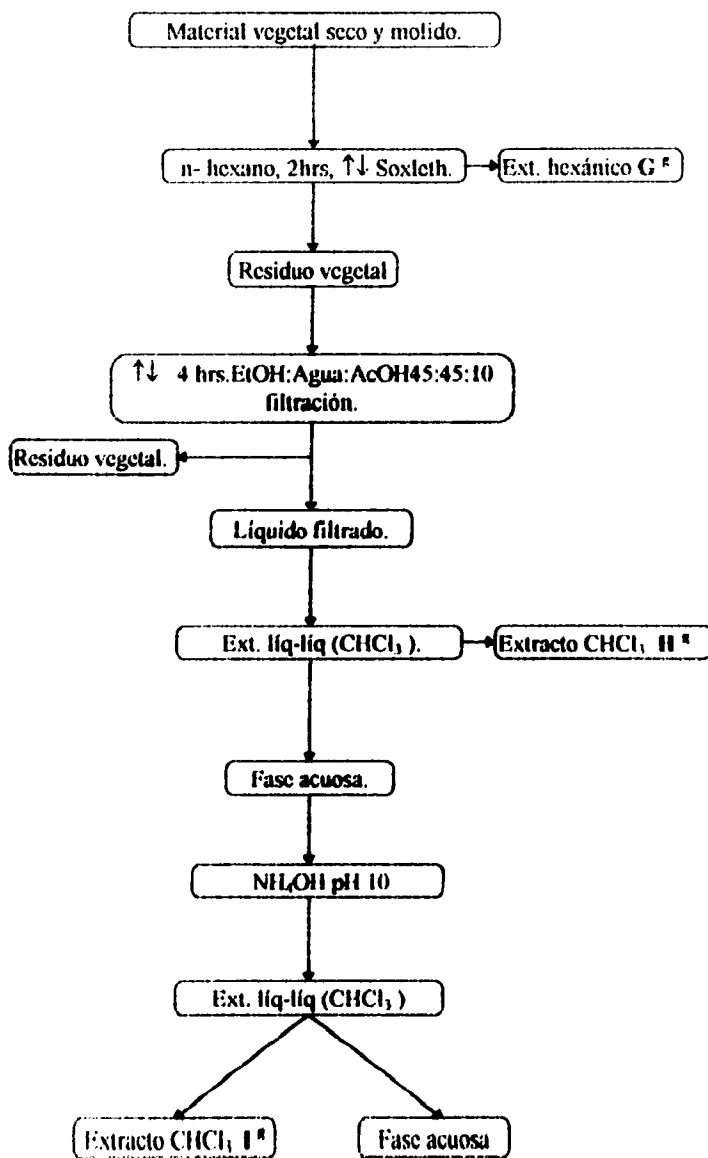
Espectro 20 EM (FAB' voltaje acelerado 10 KV), m/z (% abundancia relativa): 870 (0.23), 869 (1.33), 678 (0.6), 626 (3.53), 588 (2.78), 551 (2.78), 499 (0.53), 498 (5.23), 460 (3.46), 429 (9.73), 381 (5.23), 345 (31.64), 307 (23.70), 289 (12.25), 192 (100), 154 (73.83), 136 (45.85), 107 (12.14), 39 (34.85).

f. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄ Revelador de tricloruro de antimonio en cloroformo. (solanidina S-7881 R_f = 0.85, α -chaconina C-3768 R_f = 0.68 y α -solanina S-3757 R_f = 0.37) de Sigma Chem. Co.

En las fracciones [783-803] al ser eluidas con etanol:acetona (8:2), se obtuvo una sustancia de color amarillo, a la cual se le realizaron lavados con metanol y etanol. Su recristalización se llevó a cabo en una mezcla de disolventes de metanol:etanol (1:1), obteniéndose 12.8 mg (0.040%) de un sólido de color blanco y sabor amargo. Posteriormente el tratamiento de las aguas madre, permitió obtener 19.2 mg (0.061%) de otra sustancia de color blanco e insípida. Sus datos espectroscópicos se observan a continuación.

Espectro 21 IR ν_{\max} (Nujol) cm^{-1} : 3387, 2953, 2924, 2852, 1612, 1459, 1377 y 1068

Espectro (aguas madre) IR ν_{\max} (Nujol) cm^{-1} : 3385, 2957, 2923, 2853, 1641, 1458, 1068 y 1026.

7. PULPA Y CASCARA . Diagrama E

g. Extractos en los que se determinó la presencia de alcaloides por medio de reactivos específicos

8. DETERMINACION DE SAPONINAS.⁶⁴

A las fases acuosas alcalinizadas de parte aérea, cáscara y pulpa se les realizó la prueba de Lieberman-Burchard para la detección de compuestos con esqueleto esteroideal. A 2 ml de cada fase acuosa alcalinizada se les agregó 0.5 ml de anhídrido acético y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, se agitó con una varilla de vidrio dejándose reposar por 30 minutos. La aparición de un color verdoso oscuro o café sugiere la presencia de esqueleto esteroideal. Además, cada una de las fases acuosas se calentaron hasta la formación de espuma⁶⁴.

9. DETERMINACIÓN CUALITATIVA DE GLICOALCOLIDES POR CLAR EN PULPA.

Se pesaron 100 mg. de papa liofilizada, se sometió a una extracción sól-liq con 20 ml de una solución de AcOH 5%; el residuo vegetal fue eliminado por filtración a gravedad (el proceso se repitió tres veces). Al volumen total de la fase acuosa acidificada se le adicionó NH₄OH hasta pH 11, para posteriormente realizar cuatro extracciones de 10 ml con n-butanol, el cual fue removido por destilación a presión reducida hasta sequedad total. El residuo obtenido se disolvió en 1 ml. de solución amortiguadora de fosfatos [pH=7], se filtró en una membrana milipore de donde se prepararon varias diluciones hasta obtener una concentración de 5 µg/ml la cual fue inyectada al cromatógrafo, las condiciones se describen en la pag. 70.

10. SUSTANCIAS AISLADAS DE PULPA Y CASCARA.

En el extracto clorofórmico procedente del reflujo ácido-etanólico (**H**) de acuerdo con el diagrama E, fue aislada una sustancia obtenida de pulpa, la cual cristalizó espontáneamente, mediante una filtración al vacío se logró su separación, lavándose con metanol y etanol, posteriormente se purificó por medio de recristalización por par de disolventes (propanol:cloroformo); obteniéndose 2.8 mg de cristales ligeramente amarillos y de sabor muy dulce con punto de fusión de 158-161 °C. La sustancia se identificó como sacarosa por CCF (con la sacarosa obtenida de parte aérea en las fracciones [706-760]).

Espectro 22 EM (IE) m/z (% de abundancia relativa) 346 (3.47), 325 (1.38), 311 (3.47), 299 (2.08), 285 (2.08), 257 (4.86), 256 (3.47), 236 (8.45), 221 (3.47), 205 (3.47), 185 (4.22), 163 (38.73), 145 (49.3), 127 (35.91), 115 (16.19), 97 (37.32), 85 (57.75), 73 (98.2), 43 (77.98), 41 (23.61).

En el extracto clorofórmico después de alcalinizar (**I**), con base en el diagrama E, fueron aisladas dos sustancias de manera independiente; una procedente de pulpa y la otra de cáscara. La sustancia obtenida de pulpa sedimentó en el extracto, separándose por filtración a vacío empleando como disolventes de lavado metanol y etanol, su purificación se llevó a cabo por recristalización por par de disolventes cloroformo propanol (2:1). Se obtuvieron 5.7 mg (0.026%) de un sólido de color blanco y sabor amargo con punto de fusión de 285-298 °C. Esta sustancia muestra las siguientes propiedades espectrométricas.

Espectro 23 EM (FAB⁺ voltaje acelerado 10 KV), m/z (% abundancia relativa): 804 (2.30), 803 (4.10), 685 (3.80), 663 (6.20), 662 (3.90), 647 (3.90), 566 (3.80), 551 (1.90), 539 (1.85), 523 (2.25), 517 (1.85), 460 (1.90), 441 (0.87), 429 (7.12), 415 (4.23), 414 (24.59), 413 (93.23), 392 (9.93), 391 (50.2), 389 (4.20), 345 (3.46), 329 (33.35), 307 (23.80), 289 (14.17), 279 (6.95), 273 (2.23), 241 (2.23), 220 (2.23), 199 (2.98), 176 (89.55), 154 (100), 149 (76.11), 137 (55.22), 136 (69.40), 107 (22.38), 77 (20.76), 57 (35.07), 55 (25.37), 43 (20.14), 23 (18.65).

Por otro lado, en cáscara se obtuvo un residuo amorfo que cristalizó espontáneamente, su separación se llevó a cabo por filtración por gravedad lavándose con acetona y cloroformo, su purificación se realizó por recristalización en etanol:cloroformo (2:1), obteniéndose 3.8 mg (0.13%) de un polvo de color blanco con punto de fusión de 240-246 °C, esta sustancia presenta las siguientes propiedades espectrométricas.

Espectro 24 EM (FAB⁺ voltaje acelerado 10 KV), m/z (% abundancia relativa): 799 (1.68), 798 (2.52), 753 (0.84), 663 (10.92), 662 (6.72), 647 (5.88), 619 (1.68), 587 (1.68), 551 (5.88), 523 (5.88), 517 (3.36), 495 (1.68), 459 (0.87), 441 (1.68), 408 (7.35), 391 (84.12), 389 (5.04), 324 (6.72), 307 (8.40), 289 (5.88), 279 (10.50), 261 (2.52), 220 (1.68), 191 (1.68), 171 (36.19), 154 (53.35), 149 (100), 137 (35.23), 136 (39.04), 113 (22.85), 107 (15.23), 91 (15.23), 71 (25.80), 57 (48.57), 55 (26.70), 43 (23.80), 29 (7.61).

IX. RESULTADOS

1. DETERMINACION CUALITATIVA.

Tabla 11.- Resultados de la determinación cualitativa de glicoalcaloides con reactivos específicos..

REACTIVOS ESPECIFICOS PARA ALCALOIDES																								
Hager				Mayer			Marquis			Dragendorff			Wagner			Clarke			Acido tánico			Scheibler		
Concentración de extracto en mg/ml				Concentración			Concentración			Concentración			Concentración			Concentración			Concentración					
Extracto	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
a	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+
c	-	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
d	-	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+
e	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	+	+
f	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+

Con base en el diagrama A: (a= hexánico, b= etanólico, c= clorofórmico, d= etanólico-clorofórmico
e= clorofórmico ácido, f= clorofórmico alcalino).

Tabla 12.- Resultados de la determinación cualitativa de glicoalcaloides con reactivos específicos.

REACTIVOS ESPECIFICOS PARA ALCALOIDES																								
Hager				Mayer			Marquis			Dragendorff			Wagner			Clark			Acido tánico			Scheibler		
Concentración de extracto en mg/ml				Concentración			Concentración			Concentración			Concentración			Concentración			Concentración					
Extracto	2	4	8	2	4	8	2	4	8	2	4	8	2	4	8	2	4	8	2	4	8	2	4	8
g	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
h	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+
i	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+

Con base en el Diagrama B: (g= hexánico, h= clorofórmico ácido, i= clorofórmico alcalino)

Tabla 13.- Cantidades y aspecto de los extractos del primer estudio preliminar.

Extracto	Cantidad (mg)	Rendimiento %	Observaciones
a	330	5.46	Color amarillo
b	180	2.97	Color verde-amarillo
c	97	1.60	Color verde-amarillo
d	290	4.80	Color verde-café
e	17	0.28	Color café
f	19.5	0.32	Color café

Con base en el **Diagrama A**: a= hexánico, b= etanólico, c= clorofórmico, d= etanólico-clorofórmico e= clorofórmico ácido, f= clorofórmico alcalino

Tabla 14.- Cantidades y aspecto de los extractos del segundo estudio preliminar

Extracto	Cantidad (mg)	Rendimiento %	Observaciones
g	350	5.83	Color amarillo
h	23	0.38	Color café
i	27	0.45	Color café

Con base en el **Diagrama B**: g= hexánico, h= clorofórmico ácido, i= clorofórmico alcalino

2. PARTE AEREA

Tabla 15.- Rendimientos obtenidos por cada uno de los extractos de parte aérea.

Extracto	Cantidad (g)	Rendimiento (%)	Observaciones
(A) Hexánico	14.06	3.13	color amarillo
(B) Diclorometánico	6.71	1.49	color verde
(C) Dicloroetánico	9.52	2.12	color verde
(D) Etanólico	35.42	7.90	color café claro
(E) Clorofórmico ácido	0.1314	0.034	color café oscuro
(F) Clorofórmico alcalino	0.09874	0.022	color café claro

En base al Diagrama C.

Tabla 16.- Alcaloides identificados en CCF de los diferentes extractos obtenidos de parte aérea.

Extracto	Alcaloides detectados ^h
(A) hexánico	ninguno ⁱ
(B) diclorometánico	α -chaconina ⁱ
(C) dicloroetánico	α -chaconina ⁱ
(D) etanólico	α -solanina, α -chaconina y solanidina ⁱ
(E) clorofórmico ácido	solanidina ⁱ
(F) clorofórmico alcalino	ninguno ⁱ

En el extracto clorofórmico ácido (E), se observa la presencia de otros constituyentes más polares que revelan de color frambuesa con el reactivo de Carr-Price, los alcaloides empleados como referencia también revelan de este color; mientras que con el p-anisaldehído la α -solanina revela color verde, la α -chaconina café y la solanidina roja. Cabe señalar que en este extracto se observan la presencia de compuestos más polares con respecto a las sustancias de referencia, las cuales dieron prueba positiva al emplear como revelador al p-anisaldehído.

h. La fase móvil fue MeOH/NH₄OH (200:3), como fase estacionaria cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Reveladores empleados: SbCl₅/CHCl₃ y reactivo de p-anisaldehído (S-7881 solanidina R_f = 0.70) C-3768 α -chaconina R_f = 0.55 y S-3757 α -solanina R_f = 0.30). i. Se compararon contra muestras auténticas.

3. EXTRACTO ETANOLICO DE PARTE AEREA

Tabla 17.- Sólidos obtenidos del extracto etanólico de parte aérea (Diagrama D).

Fración	Cantidad (mg)	Solubilidad	R _f ^j	p.f. (°C)	Observaciones ^m
[203-246]	26.5	etanol caliente	0.88	240-244	Color blanco sabor amargo
[406-428] ^k	8.9	metanol y etanol.	0.68	260-263	Color grisáceo sabor amargo, se identificó a la α -solanina, solanidina
[429-460] ^k	15.0	metanol	0.51	243-248	Color blanco insípido, se identificó a la α -chaconina, solanidina
[461-512] ^k	-	metanol	-	-	Color blanco aspecto arenoso, se identificó a la α -chaconina.
[513-662] ^l	180.48	metanol caliente	0.56	176-185	Color blanco brillante, sabor dulce
[605-620]	2.1	metanol	0.25 0.41	183-187 204-208	Visualización de 2 sustancias que revelan como alcaloides, sabor amargo.
[663-705] ^l	74.4	metanol y agua	0.56	185-190	Color blanco brillante, sabor dulce.
[706-760] ^l	116.6	metanol caliente y agua	0.57	183-187	Color blanco brillante, sabor dulce
[761-780]	79.3	metanol caliente y agua	0.74 0.68 0.53 0.37	256-261 278-282	Mezcla de alcaloides sólido de color blanco sabor amargo
[782]	3.8	metanol	0.37	262-270	Color blanco brillante sabor amargo
[783-803]	12.8	metanol	0.86	240-247	Color blanco sabor amargo.
	19.2	metanol y agua	0.70	293-297	Color blanco, insípido

j. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Reveladores empleados tricloruro de antimonio en cloroformo y reactivo de p-anisaldhído. (S-788) solanidina R_f=0.85, C-3768 α -chaconina R_f=0.68 y S-3757 α -solanina R_f=0.37) (D-galactosa R_f=0.56, L-rhamnosa R_f=0.70 D-fructosa, R_f=0.51, D-xylosa R_f=0.63 y glucosa R_f=0.53).

k. Sustancias que revelan con SbCl₅, las cuales por su cantidad en la mezcla, no se lograron purificar.

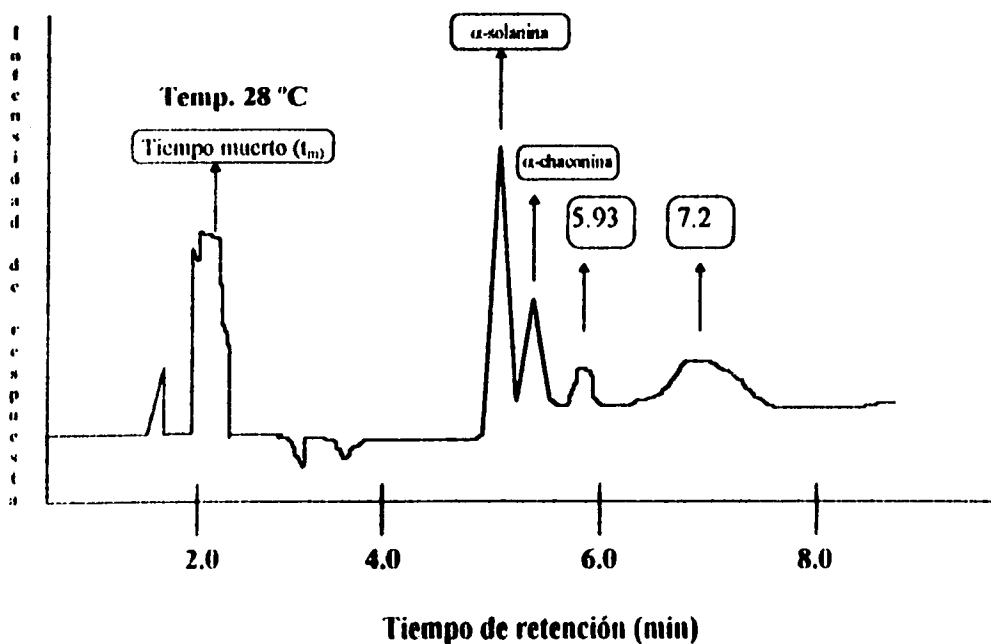
l. Dan prueba positiva con SbCl₅, cuando este reactivo es empleado como revelador.

m. Sus datos espectroscópicos y espectrométricos se encuentran en la parte de la metodología

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

De la separación cromatográfica por CLAR de las fracciones [761-780], se obtuvo el siguiente cromatograma, que se muestra en el esquema 2. Los tiempos de retención para la α -solanina y α -chaconina son 5.2 y 5.7 min. respectivamente, mientras que los otros dos alcaloides no identificados resultaron ser de menor polaridad -5.93 y 7.2 min.- que las sustancias empleadas como referencia.

Esquema 2.- Cromatograma de las fracciones [761-780].ⁿ



n. Para la determinación de las muestras se utilizó una columna de octadecilsilano (C-18) de 15 cm x 2.1 mm de diámetro interno, como mezcla de elución acetonitrilo-metanol-agua (35:10:55), empleando un detector de UV a 254 nm, a una temperatura de 28 C, con una velocidad de flujo de 1.5 ml/min. La concentración de la muestra fue de 5µg/ml; el detector UV se encontraba acoplado a una computadora Powermate 386/25.

4. PULPA Y CASCARA.

**Tabla 18.- Resultados obtenidos en la preparación de los extractos crudos de pulpa ^a
Diagrama E.**

Extracto	Cantidad (mg)	Rendimiento (%)	Observaciones
(G) Hexánico	98.0	0.44	color crema
(H) Clorofórmico después de reflujo ácido	360.9	1.64	color café oscuro
(I) Clorofórmico después de alcalinización	60.4	0.27	color café oscuro

Tabla 19.- Alcaloides identificados en CCF en los diferentes extractos obtenidos de la pulpa.

Extracto	Alcaloides detectados
(G) Hexánico	ninguno
(H) Clorofórmico después reflujo ácido	α -solanina, α -chaconina,
(I) Clorofórmico después de alcalinización.	α -chaconina, solanidina y otros compuestos diferentes a las referencias.

^a. Los rendimientos están calculados con base en 21.966 g. de material vegetal

**Tabla 20.- Resultados obtenidos en la preparación de los extractos crudos de cáscara ^p
Diagrama E.**

Extracto	Cantidad (mg)	Rendimiento (%)	Aspecto
(G) Hexánico	74.5	2.62	color crema
(H) Clorofórmico después de reflujo ácido	100.10	3.52	color café oscuro
(I) Clorofórmico después alcalinización	35.2	1.23	color café

Tabla 21.- Alcaloides detectados por CCF en los diferentes extractos obtenidos de cáscara.

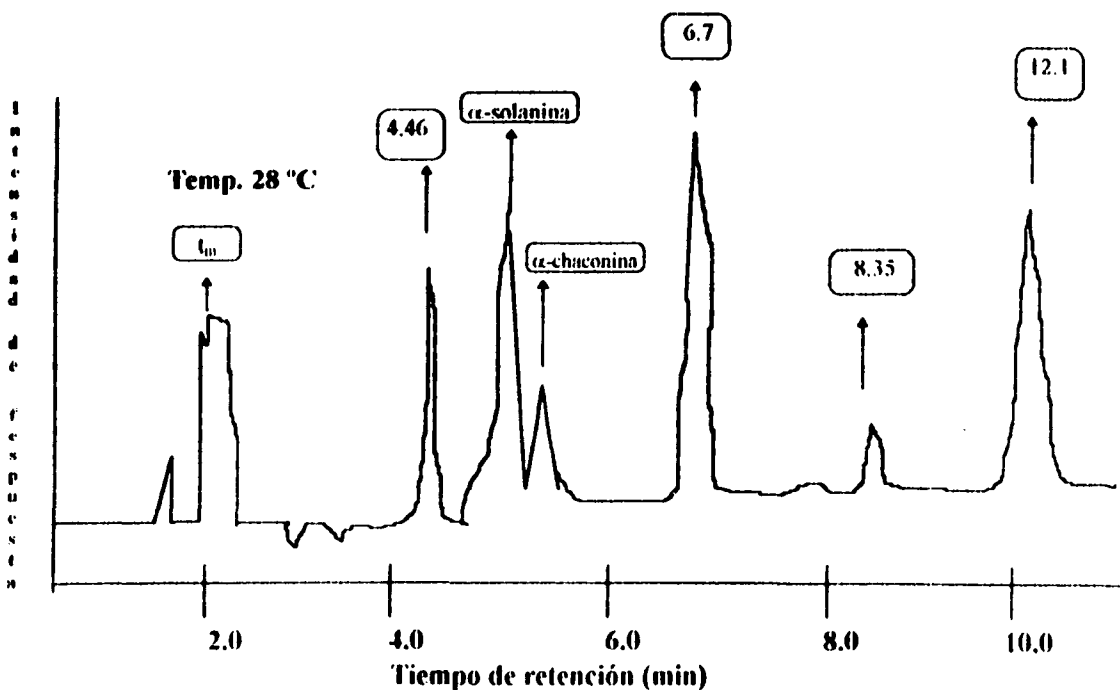
Extracto	Alcaloides detectados
(G) Hexánico	ninguno
(H) Clorofórmico después de reflujo ácido	α -solanina y α -chaconina, revelan otras manchas que no corresponden a las referencias de manera intensa.
(I) Clorofórmico después de alcalinización	solanidina, α -chaconina, además revelan otras manchas que no corresponden a las referencias de manera muy intensa.

^p. Los rendimientos están calculados con base en 2.8412 g. de material vegetal.

5. DETERMINACION EN PULPA DE ALCALOIDES ESTEROIDALES POR CLAR.

La determinación cualitativa por medio de la técnica de CLAR de los glicoalcaloides presentes en la pulpa permitió obtener el siguiente cromatograma que se ilustra en el esquema 3; donde se observa la presencia de α -solanina (5.2 min.), α -chaconina (5.7 min.), y de cuatro constituyentes adicionales, el cual muestra que contiene α -solanina, α -chaconina y por lo menos otros 4 constituyentes más, tres de los cuales resultaron ser menos polares, el cuarto constituyente (4.46 min), sugiere que se trata de una sustancia más polar en relación con las sustancias empleadas como referencia.

Esquema 3- Cromatograma de la pulpa.



6. SUSTANCIAS OBTENIDAS DE PULPA Y CÁSCARA

En la tabla 22, se muestran las propiedades físicas de las sustancias aisladas de pulpa y cáscara de los extractos clorofórmicos obtenidos de acuerdo a lo indicado en el diagrama E.

Tabla 22 .- Sustancias aisladas de los extractos clorofórmicos de pulpa y cáscara.

Fuente y origen de obtención	Cantidad (mg)	Solubilidad	R _f ^q	p.f. (°C)	Observaciones
pulpa (clorofórmico ácido H)	2.8	agua	0.66	158-161	Sabor dulce, revela con sulfato cérico amoniacal.
pulpa (clorofórmico alcalino I)	5.7	metanol	0.26	285-298	Sabor amargo, revela con SbCl ₃ .
cáscara (Clorofórmico alcalino I)	3.8	metanol caliente	0.12	240-246	Sabor amargo, revela con SbCl ₃ .

7. DETERMINACION DE SAPONINAS.

La determinación de saponinas en las fases acuosas alcalinizadas de parte aérea, pulpa y cáscara, se logró por medio de la prueba de Liebermann-Burchard⁶⁴.

Tabla 23.- Resultados de la prueba de Liebermann-Burchard.^r

Parte vegetal	Resultado
Aérea	Positiva color café-verdoso
Pulpa	Positiva color café-anaranjado
Cáscara	Positiva color café-anaranjado

q. Fase móvil MeOH:NH₄OH (200:4), cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Reveladores empleados: tricloruro de antimonio en cloroformo y sulfato cérico amoniacal. (S-7881 solanidina R_f = 0.85, C-3768 α-chaconina R_f = 0.68 y S-3757 α-solanina R_f = 0.37).

r. Fases acuosas alcalinizadas después de la extracción con cloroformo.

X. DISCUSION DE RESULTADOS

I. DETERMINACIÓN CUALITATIVA.

En la determinación cualitativa de glicoalcaloides de las partes aéreas —diagrama A—, cuyos resultados se muestran en las tablas 11 y 12; los extractos etanólico (b), clorofórmico (c) y etanólico-clorofórmico (d) dieron un mayor número de pruebas positivas; esto debido a la naturaleza del disolvente, es decir a mayor polaridad mayor solubilidad de los glicoalcaloides en cada uno de ellos. Por otro lado, en los extractos clorofórmico-ácido (h) y clorofórmico-alcálico (i) se obtuvieron también una gran cantidad de pruebas positivas, observándose que en el extracto (h) existe una ligera variación en la determinación a concentraciones bajas, debido a que la extracción ácida provoca mayor solubilidad de los alcaloides presentes. Los reactivos que sirven para detectar alcaloides en su mayoría forman precipitados a excepción de los reactivos de Marquis y de Clarke, los cuales imparten a la solución una coloración rojo-violeta.⁷⁷

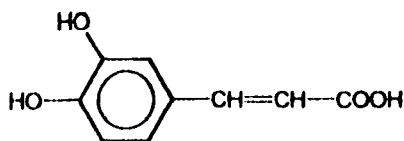
Un factor importante en la determinación cualitativa es el pH, por lo general se recomienda un pH neutro; lo cual evita la descomposición de algunos reactivos y permite que el nitrógeno actúe como base; por otro lado, es importante la solubilidad del extracto, razón por la cual todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

En la bibliografía especializada se indica que un extracto presumiblemente puede contener alcaloides, si al menos 6 de las pruebas resultan positivas con diferentes reactivos⁷¹ Partiendo de lo anterior, se puede afirmar que los extractos etanólico (b), etanólico-clorofórmico (d), clorofórmico-ácido (h) y clorofórmico alcálico (i) son los extractos de las

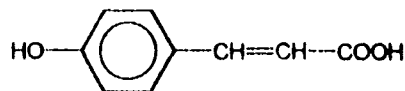
partes aéreas de *Solanum polytrichon* que potencialmente presentan mayor cantidad de alcaloides.

El extracto hexánico obtenido de acuerdo con los diagramas A y B, dio pruebas positivas con los reactivos de Marquis, Hager y Wagner; lo anterior puede deberse a la presencia de compuestos aromáticos no polares que dan resultados positivos con estos reactivos. Por ejemplo, con el reactivo de Marquis se presenta la desventaja de dar pruebas positivas con compuestos aromáticos⁶⁶, tales como algunos derivados de los fenilpropanoides, entre los que se pueden citar al ácido caféico, ácido ferúlico, ácido p-cumárico (ver esquema 4), los cuales se encuentran presentes en una gran mayoría de especies vegetales, ya que son las unidades básicas que sirven para la síntesis de lignanos y además como reguladores del crecimiento y mecanismo de defensa a ciertas enfermedades.

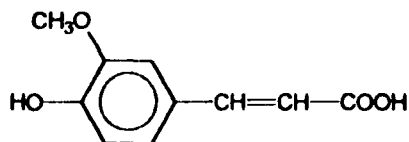
Cabe señalar, que el reactivo de Marquis, puede inducir la condensación de compuestos aromáticos con el formaldehído y luego oxidar a los compuestos diarilmetilénicos a productos coloridos quinoides⁶⁹.



Acido caféico



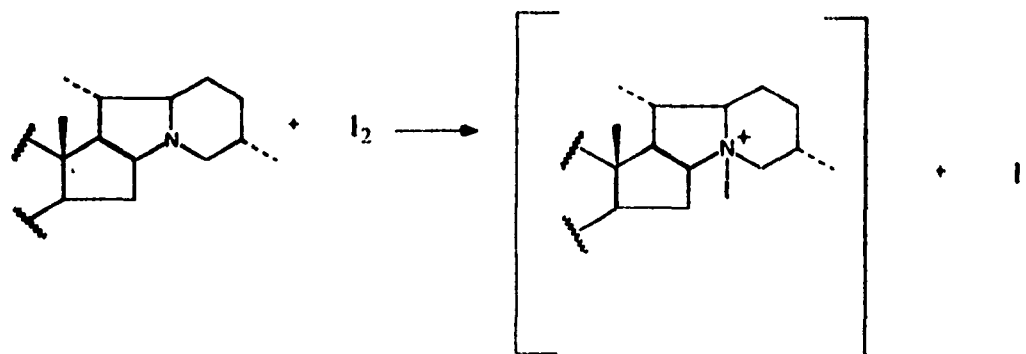
Acido p-cumarico



Acido ferúlico

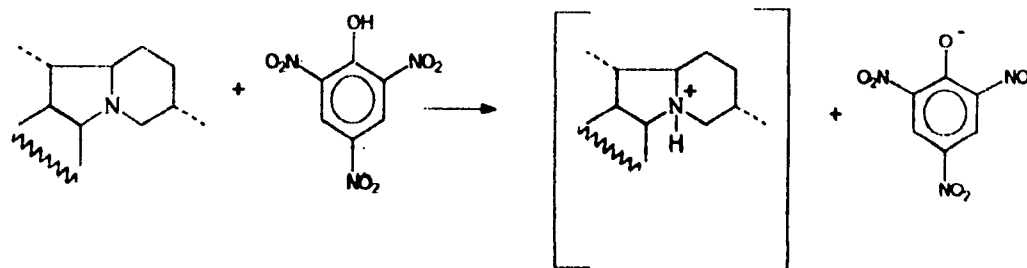
Esquema 4. Estructuras de compuestos fenólicos y aminas que se encuentran generalmente en *Solanum tuberosum*⁴⁴.

El reactivo de Wagner, constituido de yodo/yoduro, produce halogenación en el nitrógeno presente en los alcaloides; a través de una reacción de oxido-reducción⁷⁷ (esquema 5). La formación del compuesto rojo insoluble, se observó en las pruebas realizadas en los diferentes extractos del estudio preliminar. Sin embargo, este reactivo y el de Hagger, detectan la presencia de purinas, proteínas, betainas, cumarinas y algunos polifenoles entre otras sustancias que pueden reaccionar con dichos reactivos.



Esquema 5. Reacción de la solanidina con el reactivo de Wagner.

Los reactivos de Hagger, Scheibler y el ácido tánico presentan propiedades ácidas que al reaccionar con los alcaloides –bases débiles– forman sales insolubles. Por ejemplo, el reactivo de Hagger da un precipitado de color amarillo, el cual se debe a la formación de la sal entre el ácido picrico y los alcaloides (esquema 6); o bien, algunas sustancias de baja polaridad sensibles a dicho reactivo presentes en el extracto hexánico⁷⁷.

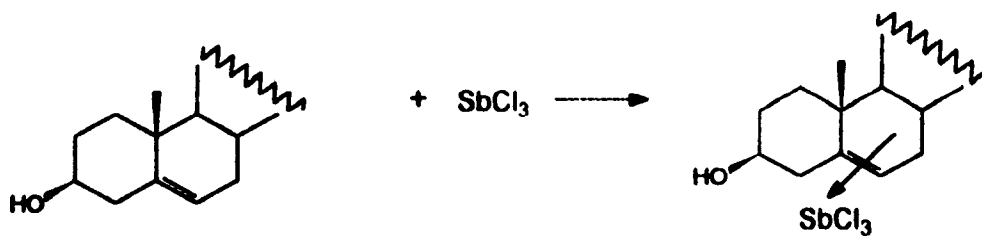


Esquema 6. Formación del picrato de la solanidina con el reactivo de Hagger.

2. PARTE AEREA

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis químico del extracto etanólico de las partes aéreas ---diagrama C, tablas 15 y 16--- se logró determinar por medio de CCF α -solanina, α -chaconina y solanidina, sustancias muy comunes en el género *Solanum*. Cabe señalar, que de acuerdo con los resultados obtenidos en la primera determinación cualitativa es el extracto etanólico, el que mayor número de pruebas positivas presentó, lo cual se puede explicar debido a la alta polaridad del disolvente.

En CCF al utilizar como revelador el tricloruro de antimonio en cloroformo (reactivo de Carr-Price), también se detectó la presencia de α -chaconina en los extractos diclorometánico y dicloroetánico, mientras que en el extracto clorofórmico-ácido se detectó solanidina y otras sustancias que revelan de color frambuesa, dicha coloración se origina por la formación de un complejo π entre el SbCl_3 y un doble enlace presente en este tipo de estructuras —esqueleto de solanidano $\text{C}_5\text{-C}_6$ — como se muestra en el esquema 7⁸⁹.



Esquema 7. Formación del complejo π entre la solanidina y el reactivo de Carr-Price.

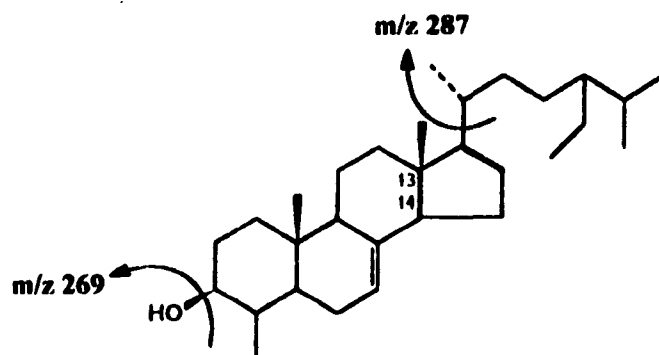
3. EXTRACTO ETANOLICO DE PARTE AEREA.

3.1 Fracciones [203-246].

En el espectro de IR (**espectro I**) de las fracciones [203-246], se observa una banda de absorción en 3427 cm^{-1} que puede indicar la presencia de una amina secundaria o de un grupo hidroxilo, lo cual se confirma por las bandas en 1083 y 1024 cm^{-1} que pueden atribuirse al enlace C-N y C-O del grupo amino e hidroxilo respectivamente. Las bandas en 2960 , 2940 , 2874 cm^{-1} corresponden a la $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, mientras que la banda observada en

1650 cm^{-1} puede asignarse a un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, lo cual está de acuerdo por la coloración observada con SbCl_3 en CCF_3 .^a

En el espectro de masas por impacto electrónico (**espectro 2**), se observan picos que corresponden a fragmentos característicos para anillos análogos al colesterol de m/z 287, 245 y 217^b. La explicación de tales fragmentos se ilustra en el esquema 8, para constituyentes esteroidales como el 4 α -metil-24-etilcolest-7-en-3 β -ol en *Solanum xanthocarpum*,⁷¹ los siguientes fragmentos de m/z 287 [M^+ - cadena lateral], 269 m/z [M^+ - cadena lateral- H_2O], 245 m/z [M^+ - cadena lateral-42], 227 m/z [M^+ -cadena lateral-42- H_2O].⁷²



Esquema 8. Fragmentos característicos del 4 α -metil-24-etilcolest-7-en-3 β -ol en *Solanum xanthocarpum*

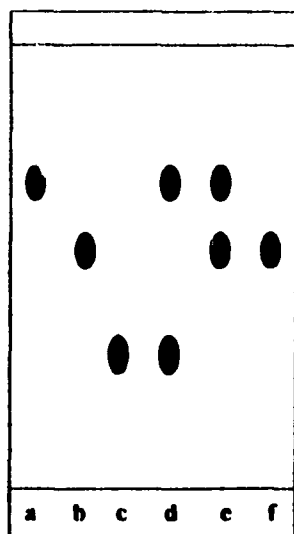
- a. Para los alcaloides con esqueleto de la secosolanidina, como la congestidina, la banda de absorción entre 1660-1650 cm^{-1} corresponde a $\nu(\text{C}=\text{N})$.
- b. El fragmento de m/z 217 se debe a la ruptura del anillo D entre los carbonos 13 y 14⁷¹.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, y con base al espectro de masas de la sustancia en discusión, en donde se observan los picos de m/z 287 que se origina por la pérdida de la cadena lateral (**R**), así como los de m/z 245 y 217, que corresponden a los fragmentos $[M^+ - R - 42]$ y $[M^+ - R - 42 - C_3H_4]^{72}$, se puede sugerir que la sustancia aislada de las fracciones [203-246] posea un sistema tetracíclico -perhidrofenantreno-, además en CCF revela de color frambuesa con el reactivo de Carr-Price, por lo que podría tener al menos una insaturación en la molécula.

3.2 Fracciones [406-428], [429-460] y [461-512].

El espectro de IR (espectro 3) del sólido obtenido de las fracciones [406-428], con pf. 260-263 °C, se observan claramente las bandas indicativas de la presencia de un grupo hidroxilo o amino en 3427 cm^{-1} , mientras que las bandas en 1156 y 1097 cm^{-1} pueden ser asignadas a las ν (C-O) y ν (C-N) respectivamente. La banda en 2933 cm^{-1} corresponde ν (C-H) saturado de un grupo metilo, el cual se confirma en 1439 cm^{-1} ; mientras que en 1663 cm^{-1} se observa la ν (C_{sp2}-C_{sp2}). Cabe señalar que este sólido está constituido de 2 sustancias, las cuales revelan con $SbCl_3$ en CCF, lo que confirma la existencia del doble enlace (C=C) que corresponde al anillo esteroideal de la solanidina ($R_f=0.70$) y α -solanina ($R_f=0.33$). De las fracciones [429-460], se aisló un sólido de pf. 243-248 °C; el cual por medio de CCF se determinó que se trataba de una mezcla constituida α -chaconina y solanidina; mientras que en las fracciones [461-512], solo se detectó α -chaconina, como se indica en el esquema 9.

Cabe señalar que estas sustancias al encontrarse como mezclas con polaridad muy semejante, no fue posible su purificación por las técnicas cromatográficas convencionales.



Esquema 9. CCF^o comparativa contra referencias auténticas de glicoalcaloides.

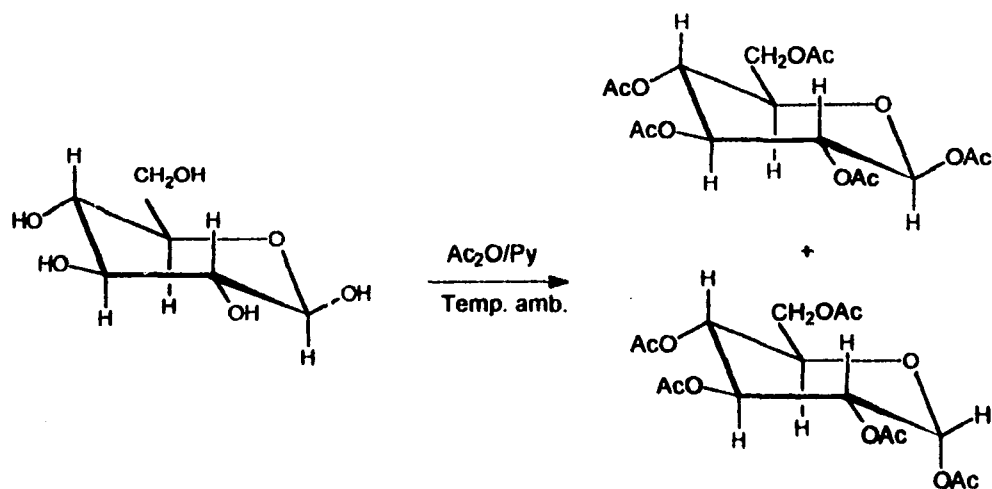
**a= solanidina, b= α -chaconina, c= α -solanina, d= [406-428], e= [429-460]
y f=[461-512].**

3.3 Fracciones [513-662].

De los eluatos [513-662] obtenidos con una mezcla de acetona:acetato de etilo en diversas proporciones (1:9 \rightarrow 7:3), se aisló un sólido cristalino de sabor dulce $R_f=0.56$, en el espectro de IR (espectro 4), se observan bandas a 3572, 3388 y 3348 cm^{-1} correspondientes a la $\nu(\text{O-H})$, el cual debido a su alta polaridad –tabla 24– se procedió

c. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄.
Revelador empleado: sulfato cérico amoniacal.

a la obtención de su derivado acetilado, como se ilustra en el esquema 10 .



Esquema 10. Reacción de acetilación de la D-glucosa

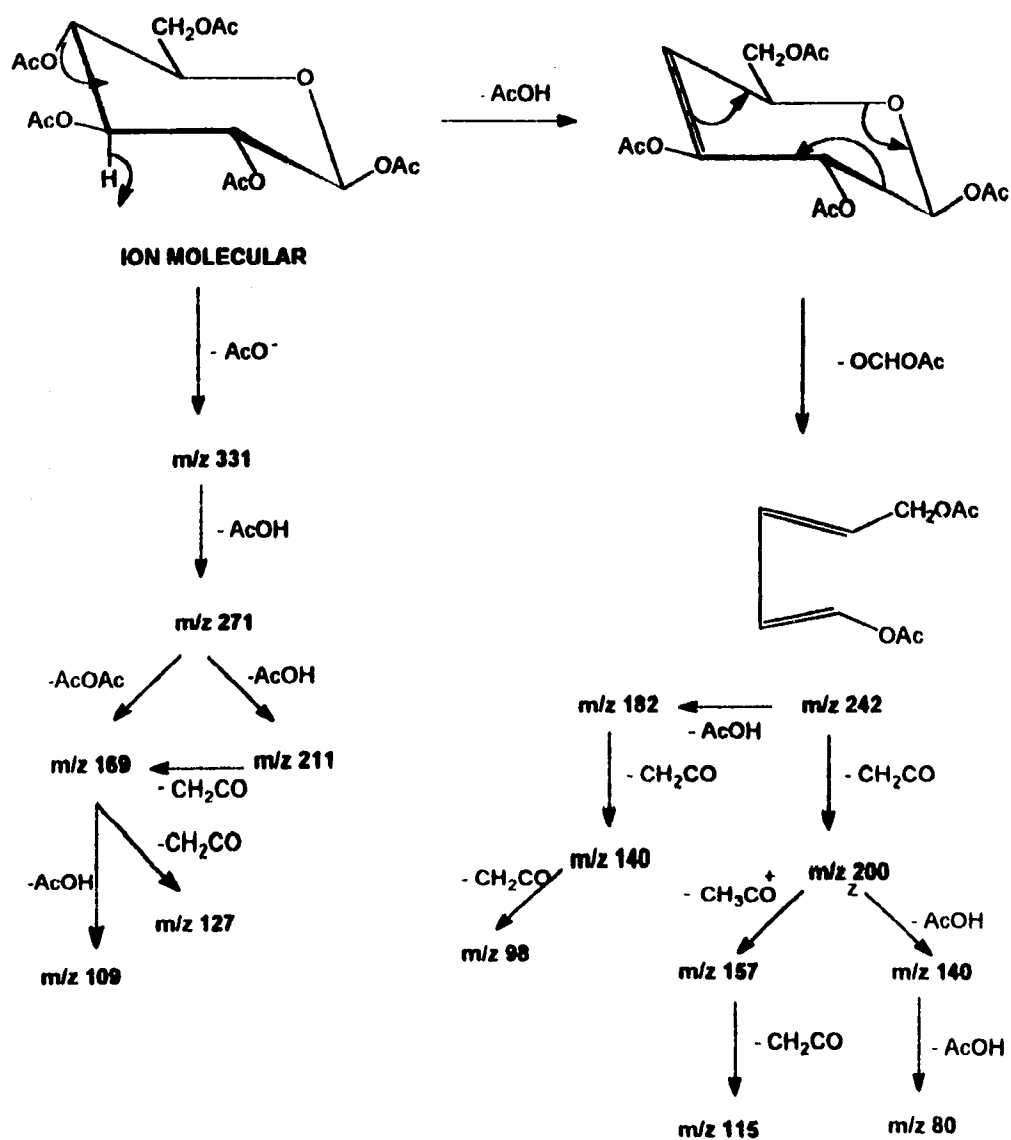
Tabla 24. Propiedades físicas de los azúcares estándar y de los sólidos de sabor dulce.

Propiedad	D-galactosa	D-fructosa	D-glucosa	[513-662]	[663-705]	[706-760]
p.f. (°C)	150-153	117-120	120-123	173-174	185-190	183-187
R _f ^d	0.56	0.52	0.58	0.56	0.56	0.57
solubilidad	agua	agua	agua	metanol caliente y agua	agua	metanol caliente y agua

En el espectro de RMN-¹H (espectro 7), se observa 6 señales simples que integran para 3 hidrógenos cada una entre 2.182-2.014 ppm, las cuales corresponden a los metilos del grupo acetato, lo cual sugiere que la molécula posee por lo menos 5 grupos hidroxilos.

d. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con silica gel Merck Si-Gel 60F₂₅. Revelador empleado: sulfato cérico amoniacal.

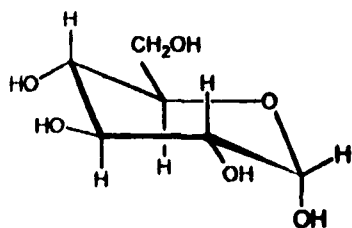
Aunado a lo anterior, en su espectro de masas (**espectro 6**) por impacto electrónico, se observa un patrón de fragmentación similar al de algunos monosacáridos acetilados (esquema 11)^{87, 88}. Cabe señalar que no se observa el ión molecular de m/z 390 en dicho espectro.



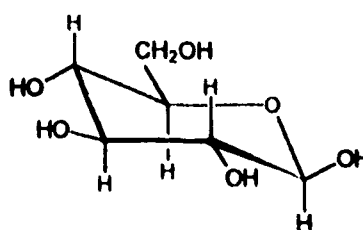
Esquema 11. Patrón de fragmentación de la penta-O-acetil-β-glucopiranososa^{N7}.

Partiendo de lo anterior, las señales adicionales observadas en su espectro de RMN-¹H (espectro 7), fueron asignadas de la siguiente manera:

La señal doble ($J=3.6$ Hz) en δ 6.32 que integra para un protón, se asignó al H-1 en posición α axial de la α -D-glucosa; mientras que la señal en δ 5.72, que aparece como doblete ($J=7.8$ Hz) corresponde al H-1 de la β -D-glucosa; lo cual indica que dicho espectro corresponde a las dos formas anoméricas en que se puede encontrar la D-(+)-glucosa, ver esquema 12.



α -D-(+)-glucosa



β -D-(+)-glucosa

Esquema 12. Formas anoméricas de la D-(+)-glucosa

Los desplazamientos químicos mostrados por los diferentes hidrógenos en posición ecuatorial de un azúcar piranósico –en D_2O o $CDCl_3$ –, son mayores a los mostrados por los hidrógenos axiales⁹¹, esta afirmación se puede confirmar con lo indicado en la tabla 25. En las reacciones de acetilación de la D-(+)-glucosa, se observa que el anómero α predomina sobre el anómero β aún cuando el sustituyente en el C-1 se encuentre en posición axial, contrariamente a lo que cabría esperar debido a consideraciones estéricas.

Tabla 25.- Desplazamiento químico del H-1 y constantes de acoplamiento para anómeros α y β de hexopiranosas.⁹¹

Azúcar	Anómero α	Anómero β	$J_{1,2}$ α	$J_{1,2}$ β
D-glucosa	5.31	4.77	3.5	7.0
D-galactosa	5.30	4.60	3.0	7.0
D-manosa	5.19	4.89	2.5	1.5

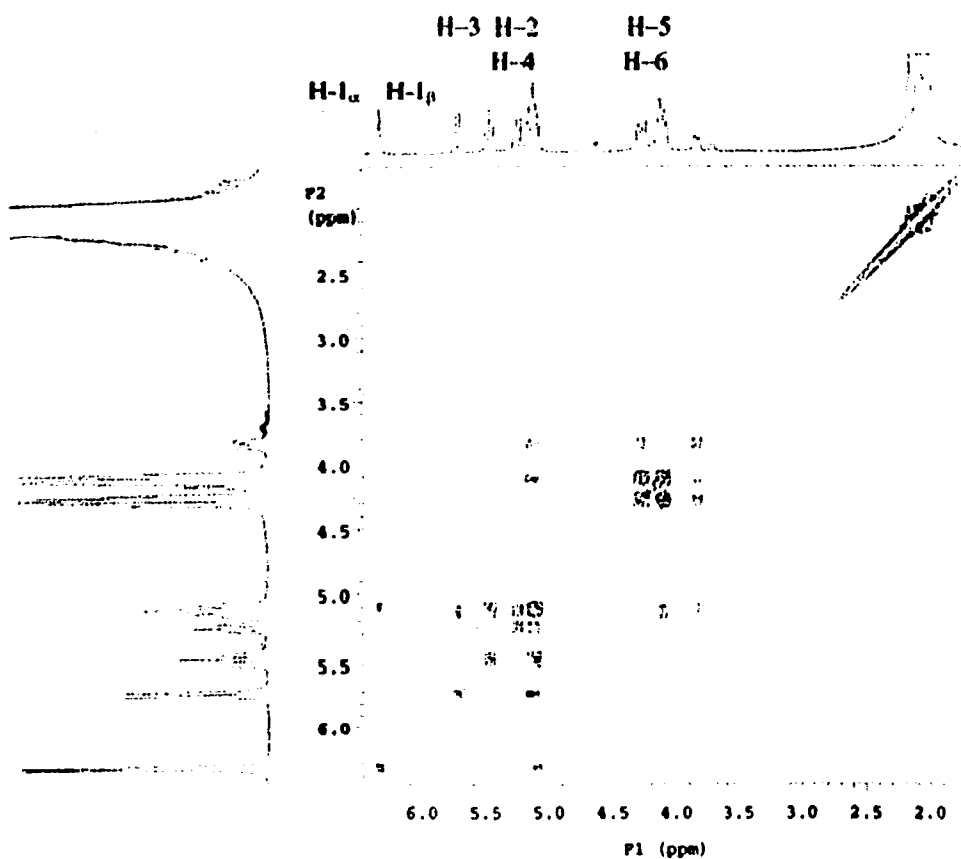
La disposición de un sustituyente polar en el C-1 de un anillo piranósico a adoptar una orientación axial se ha denominado efecto anomérico. Este fenómeno ha sido atribuido a interacciones electrostáticas repulsivas entre el dipolo de la unión C-O del sustituyente ecuatorial y el dipolo resultante del par de electrones del oxígeno del anillo. También el efecto anomérico puede considerarse como una consecuencia de la repulsión del dipolo generado por la disposición paralela de los pares de electrones que ocupan orbitales de antiunión del heteroátomo del anillo y del átomo electronegativo unido al centro anomérico, el cual se muestra en el esquema 13⁹².



Esquema 13. Efecto anomérico de repulsión para anillos piranósicos.

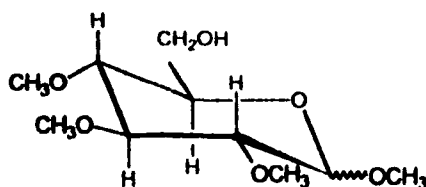
Por otro lado en δ 5.47 se observa una señal triple ($J=9.6$ Hz) que corresponde al H-3 de las 2 formas anoméricas; ésta se debe a la interacción *trans*-diaxial con los H-4 y H-

2. La señal compleja entre δ 5.16-5.08 que integra para 4 hidrógenos, corresponden a los H-2 y H-4 de dichos anómeros; mientras que en δ 4.32-4.24 se observa otra señal compleja que integra para 4 hidrógenos y que corresponde al los H-6 de las dos formas α y β . Mientras en δ 4.11 se observa una señal doble de doble ($J=11.4$, 4.2 Hz) que corresponde al H-5, dicha multiplicidad se debe a el acoplamiento con el H-4 y los hidrógenos del C-6, lo cual se observa claramente en su espectro COSY, (esquema 14).



Esquema 14. Espectro COSY donde se muestra la interacción del H-4 y los hidrógenos del C-6 con el H-5 en el derivado acetilado de la β -D-glucosa.

En su espectro de RMN-¹³C (espectro 9), se observa la presencia del grupo carbonilo de los 5 grupos acetatos δ 170.18-169.35, mientras a δ 91.73 y δ 89.08 aparecen los desplazamientos químicos para el C-1 de las dos formas anómeras β y α respectivamente, la diferencia mínima de tal desplazamiento, se debe a que la posición β presenta una desprotección mayor por la interacción con el oxígeno del anillo del pirano. Por ejemplo, en los derivados O-metilados de la D-glucosa se observa que la forma α [δ 55.24] se encuentra ligeramente más desplazada a campo alto que la forma β [δ 56.96]⁹² como en el caso de la 1,2,3,4-tetra-O-metil-D-glucopiranososa (14).



(14)

Tabla 26.- Datos de RMN-¹³C para la mezcla anómera del derivado acetilado de las fracciones [513-662].

C	anómero α	anómero β
1	89.08	91.73
2	69.21	69.86
3	70.26	72.81
4	67.92	67.80
5	70.26	72.75
6	61.46	61.46

De la discusión anterior se pudo concluir que la sustancia aislada de las partes aéreas de *Solanum polytrichon* es la β -D-glucosa, la cual muestra un patrón de fragmentación similar con el informado en la literatura (tabla 27).

Tabla 27. Fragmentos comparativos de EM para azúcares y algunos sólidos dulces obtenidos del extracto etanólico de parte aérea.

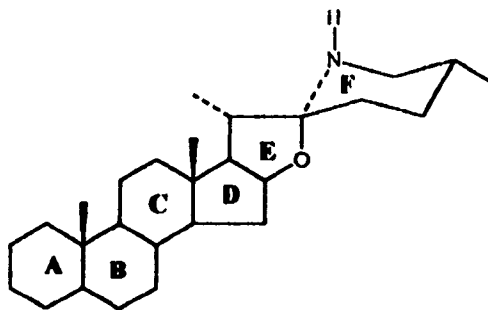
D-galactosa	D-glucosa	[513-662] Espectro 5	[663-705] Espectro 12
IE m/z (% abundancia relativa)			
42 (7.74)	42 (11.22)	42 (14.84)	42 (10.56)
43 (45.77)	43 (30.98)	43 (40.14)	43 (30.98)
60 (35.31)	60 (75.35)	57 (56.33)	60 (63.68)
73 (100.0)	73 (100.0)	60 (49.29)	73 (100.0)
86 (14.08)	85 (8.45)	73 (100)	91 (48.81)
103 (21.83)	103 (5.63)	103 (13.33)	101 (10.56)
113 (3.52)	119 (2.81)	113 (6.33)	119 (5.63)
131 (3.67)	131 (7.04)	127 (11.90)	131 (7.04)
149 (12.67)	145 (2.11)	145 (16.9)	149 (2.11)
163 (1.09)	163 (3.32)	149 (5.47)	163 (2.11)
171 (0.70)	171 (0.60)	163 (11.26)	171 (0.70)

3.4. Fracciones [605-620].

De las fracciones [605-620], eluidas con una mezcla de acetona acetato de etilo (1:1); se obtuvieron 2.1 mg de una mezcla de alcaloides, la cual muestra en el espectro de IR (espectro 9) una banda en 3384 cm^{-1} atribuible a la presencia de un grupo hidroxilo o amino secundario, los cuales se pueden confirmar por las bandas en 1159 y 1122 que

corresponden $\nu(\text{C-O})$ y 1071 y 1035 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$ respectivamente. En 1664 cm^{-1} se presenta una banda característica para la $\nu(\text{C=C})$.

Por otro lado, en los alcaloides del tipo espirosolano, la bandas entre $1240\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$ se han asignado al enlace C-O-C del grupo espiroaminocetal, el cual se encuentra formando el anillo E (esquema 15).⁷⁶ Cabe señalar que en estas fracciones se detectaron 2 sustancias que revelan de color frambuesa con el SbCl_3 , R_f 0.25 y 0.41^o, las cuales no corresponden con las referencias utilizadas.



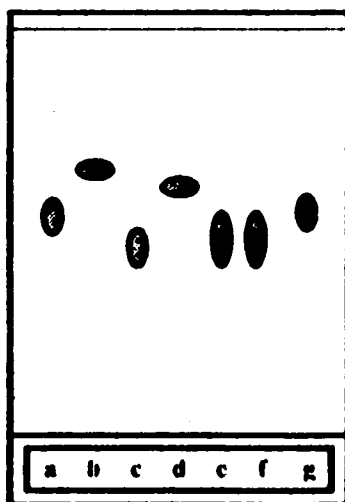
Esquema 15. Esqueleto del espirosolano.

3.5. Fracciones [663-705].

En el espectro 11 de IR de la sustancia aislada de las fracciones [663-705], se observan las bandas características de azúcares, en 3385 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$; 1160 , 1121 y 1073 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ del grupo hidroxilo, aunque también en esta región se observan las bandas

e. Fase móvil (200:4) $\text{MeOH:NH}_4\text{OH}$ cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Revelador: tricloruro de antimonio en cloroformo (S-7881 solanidina $R_f = 0.85$, C-3768 α -chaconina $R_f = 0.68$ y S-3757 α -solanina $R_f = 0.37$).

correspondientes al enlace C-O-C del anillo de pirano o furano propio de estas sustancias. En el esquema 16, se ilustra una CCF, donde se aplicaron las fracciones [513-662] y [663-705], así como 5 azúcares que fueron tomados como referencias. El R_f del sólido obtenido de las fracciones [663-705] parece ser muy similar al mostrado por la D-galactosa; cabe señalar que esta sustancia presenta un sabor dulce con pf. de 185-190 °C.



a= D-galactosa, b= L-rhamnosa, c= D-fructosa
 d= D-xylosa, e= D-glucosa, f= [513-662],
 g= [663-705]

Esquema 16. CCF de las sustancias aisladas de las fracciones [513-662] y [663-705].

En el espectro de masas (IE) -espectro 12- se observan fragmentos muy parecidos a los observados con la D-glucosa (tabla 27), y tomando en cuenta la anterior CCF y se

f. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Revelador: sulfato cérico amoniacal, (D-galactosa R_f =0.56, L-rhamnosa R_f =0.70 D-fructosa, R_f = 0.51, D-xylosa R_f = 0.63 y glucosa R_f = 0.53).

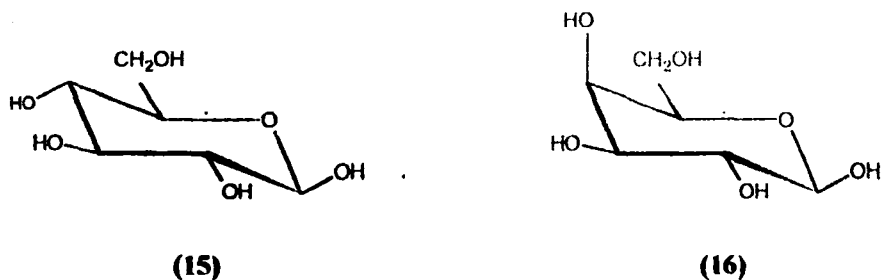
planteó como hipótesis la posibilidad de que se tratara de la D-galactosa.

La naturaleza de un grupo funcional, así como el grado de hidrogenación de estos átomos, se deduce con base en su desplazamiento químico y por la multiplicidad mostrada en su espectro de RMN-¹³C. La posición y arreglo espacial del grupo hidroxilo fueron confirmados de acuerdo a los datos proporcionados en su espectro de RMN-¹³C (tabla 28).

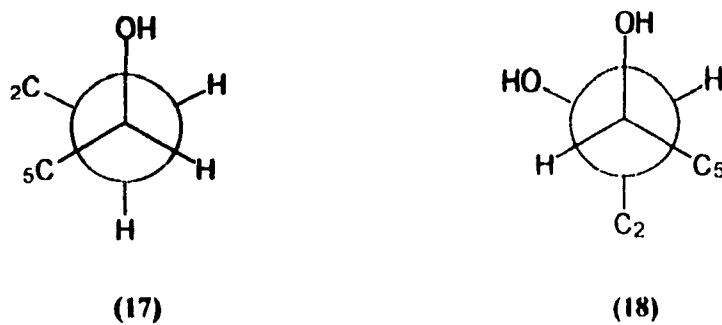
Tabla 28. Desplazamientos químicos de RMN-¹³C (ppm) TMS, de la D-glucosa y D-galactosa.

Valores experimentales			Valores teóricos	
D-galactosa			D-glucosa	
Carbono	α	β	α	β
1	93.8	98.0	93.6	97.4
2	70.0	73.6	73.2	75.9
3	70.8	74.4	74.5	77.5
4	70.9	70.4	71.4	71.3
5	72.0	76.6	73.0	77.4
6	62.8	62.6	62.30	62.5

En la glucosa (15) el grupo hidroxilo del C-4 se encuentra en posición α-ecuatorial, mientras que el grupo hidroxilo del C-4 de la D-galactosa (16) es β-axial.



El efecto de un grupo sustituyente separado por 3 enlaces de un átomo de carbono depende de su orientación relativa; por ejemplo, un átomo de carbono en su conformación *eclipsada o alternada* sufre una protección mayor que su conformero *anti*⁹⁵; por lo tanto los átomos de carbono en posición γ y al grupo hidroxilo cuando este se encuentra en una orientación β -axial debe sufrir un desplazamiento a campo alto, debido al efecto de compresión estérica ocasionada por el grupo hidroxilo. De acuerdo a lo anterior, el C-2 de la D-galactosa debe sufrir un efecto de compresión estérica tal como se ilustra en la figura 17; mientras que la D-glucosa posee un grupo hidroxilo α -ecuatorial, en la figura 18, se representa al configurómero *anti* entre el grupo hidroxilo del C-4 y el C-2.

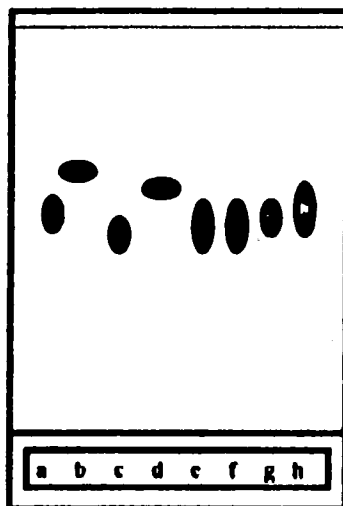


Por lo tanto el efecto de protección que ejerce el grupo hidroxilo sobre el C-2,

permitió corroborar que la sustancia aislada de las fracciones [663-705] es una mezcla de los anómeros α y β de la D-galactosa.

3.6 Fracciones [706-760].

En los eluatos [706-760] obtenidos con una mezcla de acetona:etanol (9:1 \rightarrow 8:2), se aisló un sólido que presenta sabor dulce y un valor de $R_f = 0.57^g$ (esquema 17), en su espectro de IR (espectro 13), se observan las bandas de absorción características para azúcares en 3561, 3384 y 3337 cm^{-1} correspondientes $\nu(\text{O-H})$, mientras que en 1124 y 1069 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ de este grupo.



a= D-galactosa, b= L-rhamnosa, c= D-fructosa
d= D-xylosa, e= D-glucosa, f= [513-662],
g= [663-705] y h= [706-760]

Esquema 17. CCF de las sustancias que presentan sabor dulce.

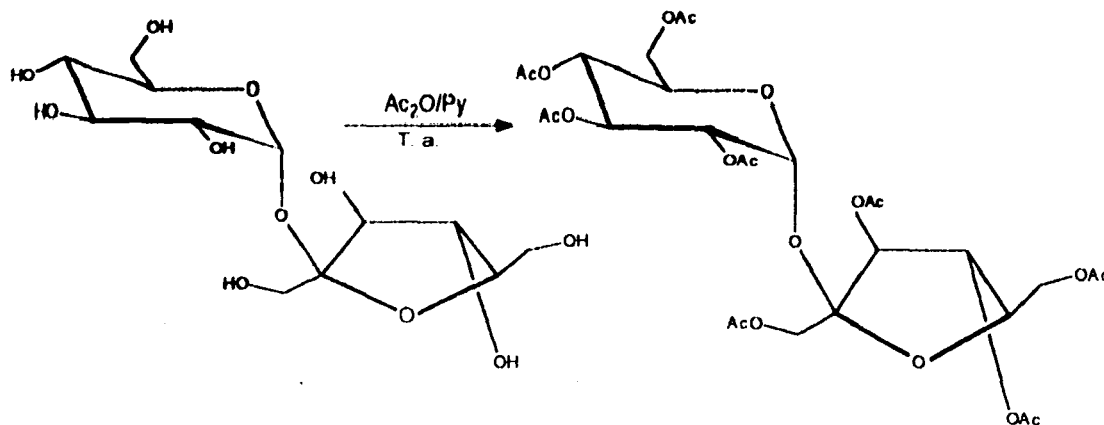
g. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Revelador: sulfato cérico amoniacal, (D-galactosa $R_f=0.56$, L-rhamnosa $R_f=0.70$ D-fructosa, $R_f=0.51$, D-xylosa $R_f=0.63$ y glucosa $R_f=0.53$).

En la tabla 29, se enlistan los principales picos observados en su espectro de masas por impacto electrónico, el cual sugiere que la sustancia en discusión corresponde a un disacárido.

Tabla 29. Fragmentos observados en EM de la sustancia aislada de las fracciones [706-760].

% Abundancia relativa	
41 (28.87)	171 (8.45)
43 (100.0)	185 (11.97)
57 (65.49)	211 (8.45)
73 (28.87)	225 (7.04)
97 (48.81)	236 (26.01)
111 (7.77)	257 (13.20)
129 (22.33)	285 (11.26)
145 (4.22)	299 (9.85)
152 (11.97)	339 (6.33)

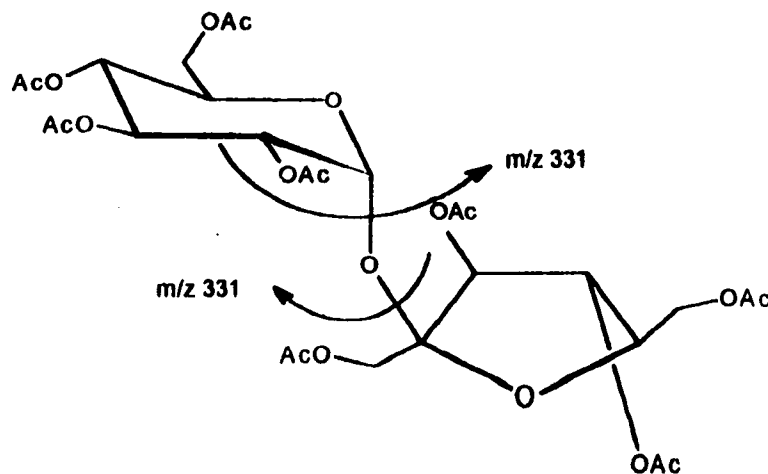
Debido a su naturaleza altamente polar, se procedió a la obtención de su derivado acetilado, el cual se ilustra en el esquema 18.



Esquema 18. Reacción de acetilación del α -D-glucopiranosil- β -fructopiranosido.

El derivado acetilado en su espectro de IR (**espectro 15**), presenta bandas de absorción intensas en 2954, 2924 y 2856 cm^{-1} que corresponden a $\nu(\text{C-H})$, mientras que en 1749 cm^{-1} aparece una banda intensa correspondiente a la $\nu(\text{C=O})$ de un grupo éster.

En su espectro de RMN- ^1H (**espectro 17**), se observa entre 2.17-2.01 ppm 8 señales simples que integran para 3 hidrógenos cada una, que corresponde a los metilos del grupo acetato, lo cual confirma que el disacárido posee por lo menos 8 grupos hidroxilos. El espectro de masas para el derivado acetilado (**espectro 16**), presenta un pico de m/z 331, el cual se debe a la ruptura de la molécula en el enlace glucosídico, como se observa en el esquema 19.



Esquema 19. Fragmentación del enlace glucosídico del octaacetil α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósido (sacarosa peracetilada).

La asignación de las señales complementarias del espectro de RMN-¹H --espectro 17-- correspondientes al anillo piranósico de la sacarosa peracetilada son las siguientes: una señal doble en δ 5.67 (J=3.6 Hz) que corresponde al H-1 β-ec de la glucosa, en δ 5.37 (t, J=10.4 Hz) que corresponde al H-3 en posición axial; al H-4 se le asignó la señal triple (J=9.9 Hz) que aparece en δ 5.07, mientras que en δ 4.87 (J=10.2 y 3.7 Hz) se observa una señal doble de doble assignable al H-2. La señal compleja entre δ 4.34-4.12 corresponde a los hidrógenos del anillo furanósico, cabe señalar que el H-6 del anillo piranósico presenta un desplazamiento químico dentro de dicho intervalo.

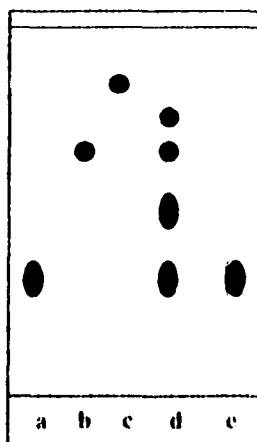
Los desplazamientos químicos de RMN-¹³C (espectro 18), se observan en la tabla 30.

Tabla 30. Desplazamientos químicos de RMN-¹³C de la sacarosa peracetilada.

Anillo piranósico		Anillo furanósico	
Carbono		Carbono	
1	(89.94)	1'	(63.65)
2	(68.50)	2'	(104.02)
3	(70.29)	3'	(75.70)
4	(68.23)	4'	(74.99)
5	(69.64)	5'	(79.12)
6	(61.74)	6'	(62.88)

3.7 Fracciones [761-780].

En las fracciones [761-780], obtenidas al eluir la columna con una mezcla de acetona-etanol (8:2), se obtuvieron 79.3 mg de una mezcla de alcaloides conformada por α -solanina $R_f = 0.37$, α -chaconina $R_f = 0.68$ y por 2 sustancias cuyos valores de R_f son 0.53 y 0.74, las cuales no corresponden con ninguna de las sustancias estándares utilizadas (Esquema 20); cabe señalar que una de las sustancias anteriores presentan una polaridad intermedia entre la α -solanina y α -chaconina, mientras que la otra es una sustancia menos polar.



Esquema 20. CCF^h comparativa contra referencias auténticas de glicoalcaloides.

a= α -solanina, b= α -chaconina, c=solanidina, d= [761-780] y e= [782].

En la determinación cualitativa por CLAR en fase reversa de la mezcla anterior (esquema 2), se obtuvieron a su vez la resolución de 4 sustancias, dos de ellas

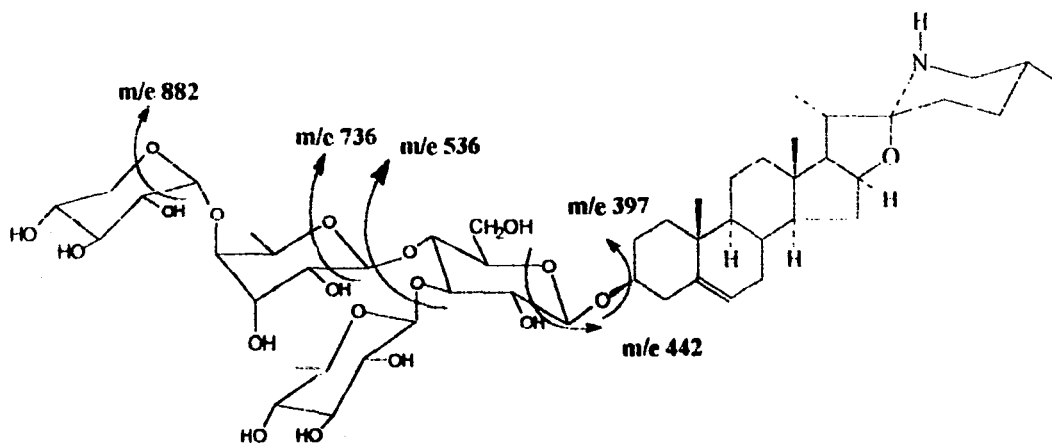
h. Fase móvil (200:4) MeOH:NH₄OH cromatofolios recubiertos con sílica gel Merck Si-Gel 60F₂₅₄. Revelador de tricloruro de antimonio en cloroformo. (S-7881 solanidina $R_f = 0.85$, C-3768 α -chaconina $R_f = 0.68$ y S-3757 α -solanina $R_f = 0.37$) de Sigma Chem. Co.

corresponden en sus tiempos de retención con la α -solanina y α -chaconina; sin embargo por comparación en CCF, las dos sustancias restantes presentan una polaridad menor debido a un mayor tiempo de retención observado en el esquema 20, debido a la falta de resolución del cromatograma obtenido.

3.8 Fracción [782].

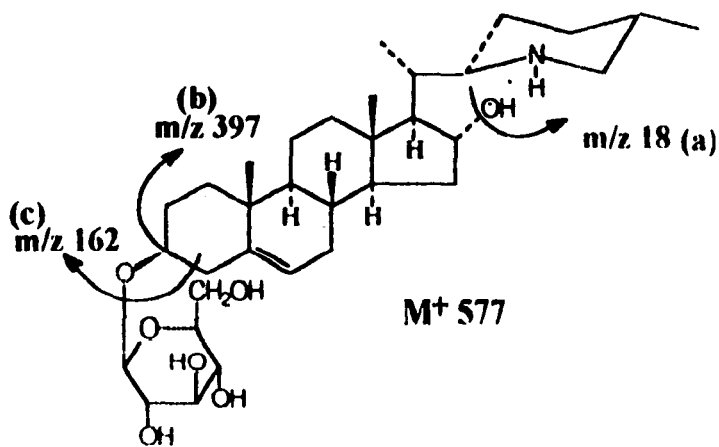
Esta sustancia obtenida con una polaridad de acetona-etanol (8:2) presenta en su espectro de IR (espectro 19) una banda de absorción en 3420 cm^{-1} propia de ν (O-H) del grupo hidroxilo, mientras que en 1143 cm^{-1} ν (C-O) de este grupo. En 2927 y 2848 cm^{-1} las bandas son asignadas a ν (C-H) de grupos metilo, los cuales se confirman por las bandas en 1452 y 1380 cm^{-1} . Esta sustancia fue identificada mediante CCF como α -solanina al ser revelada con SbCl_3 en cloroformo (esquema 20).

En su espectro de EM por la técnica de FAB' (espectro 20), se presenta un fragmento de m/z 870 [$\text{M}^+ + 2\text{H}^+$] y 869 m/z [$\text{M}^+ + \text{H}^+$]. Por otro lado en el esquema 21, se reporta la fragmentación glicosídica de la incaumina⁹⁰ por (FAB'), donde se observa la pérdida del fragmento $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. En esta sustancia se observan los fragmentos de m/z 986 [M^+], 882 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$], 736 [$\text{M}^+ - \text{Xil}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$], 720 [$\text{M}^+ - \text{Xil}-\text{Xil}$], 442 [$\text{M}^+ - \text{Xil}-\text{Ram} + \text{H}^+$] y 397 [$\text{M}^+ - \text{tetraosa}$].



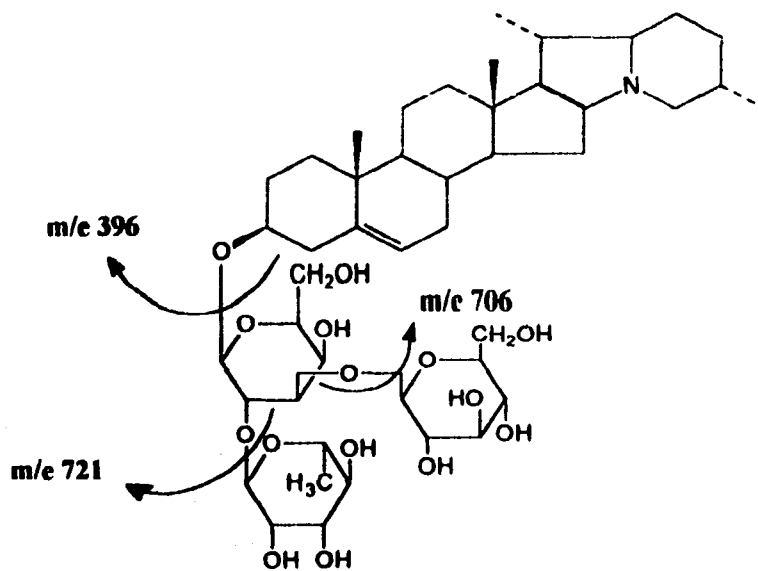
Esquema 21. Patrón de fragmentación para la incaumina.

Lin y colaboradores han informado sobre el patrón de fragmentación por IE de la etiolina⁴⁷ (esquema 22), en donde se observan los fragmentos de m/z 577 [M^+], m/z 560 [$M^+ - OH$], 398 [$b+H$], 397 [$M^+ - galactosa$], 380 [$M^+ - galactosa-OH$], 162 [c galactosa], 18 [$a + H^+$].



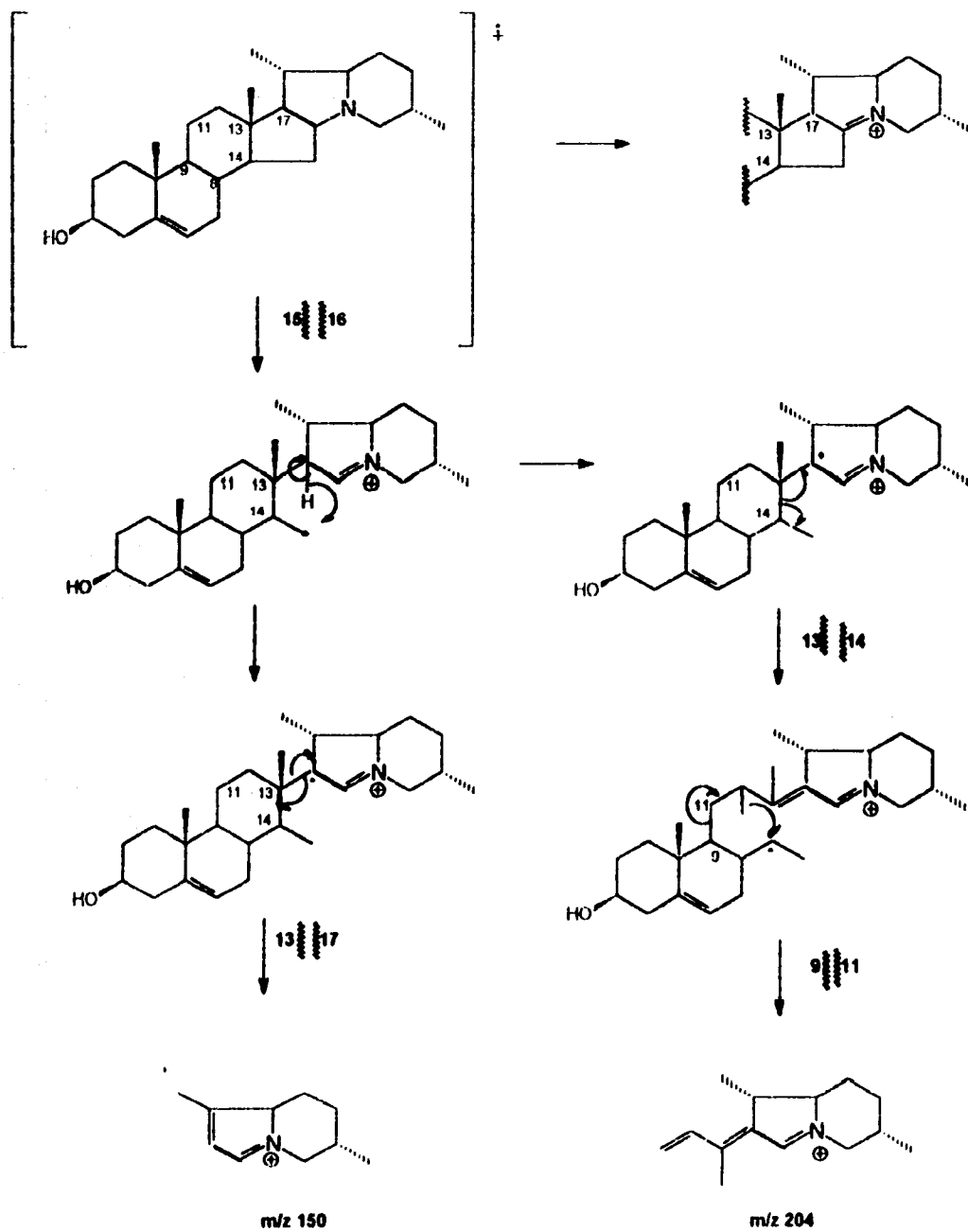
Esquema 22. Patrón de fragmentación para la etiolina

Con la información anterior se puede proponer un patrón de fragmentación para la α -solanina, como se ilustra en el esquema 23.



Esquema 23. Patrón de fragmentación propuesto para la α -solanina.

Por lo tanto, se observan los fragmentos de m/z 721 [M^+ -rhamnosa], 705 [M^+ -glucosa], 396 [M^+ -solatriosa], 397 [M^+ -solatriosa + H^+], 398 [M^+ -solatriosa + $2H^+$]. Por otra parte, Budzikiewickz y colaboradores⁹⁶ establecieron también un patrón de fragmentación para los tres diferentes tipos de aglicona que presentan los glicoalcaloides. En el esquema 24, se describe el patrón de fragmentación de la aglicona solanidina.

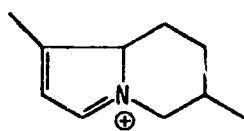


Esquema 24. Patrón de fragmentación establecido para la solanidina por

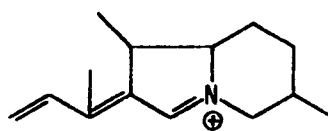
Budzikiwicks⁹⁶

En el esquema 25, se muestran los fragmentos que originan picos característicos de las diferentes agliconas encontradas en los glicolocaloides.

SOLANIDANO

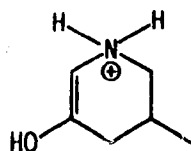


m/z 150



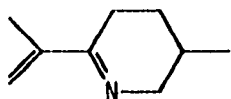
m/z 204

SECOSOLANIDANO

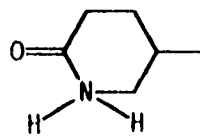


m/z 114

ESPIROSOLANO



m/z 138



m/z 114

Esquema 25. Fragmentos característicos de los diferentes tipos de aglicona que presentan los glicocaloides de acuerdo a Budzikiewicz⁹⁶.

3.10. Fracciones [783-803].

Los sólidos obtenidos de las fracciones [783-803] al ser eluida la columna con una mezcla de etanol:acetona (8:2), presentan en sus espectros de IR (espectro 21 y 22) bandas de absorción para grupos hidroxilo en 3387 y 3385 cm^{-1} , mientras que en 1068 y 1026 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ de este grupo. Las bandas en 2953, 2924 y 2853 cm^{-1} se pueden asignar para $\nu(\text{C-H})$ de grupos metilo, los cuales se confirman por las bandas en 1377 y 1458 cm^{-1} . Estos dos sólidos presentan un punto de fusión de 240-247 y de 293-297 °C respectivamente, los cuales revelan de color frambuesa con el reactivo de Carr-Price; cabe señalar que debido a las propiedades físicas antes señaladas estas sustancias potencialmente pueden ser alcaloides novedosos, sus valores de R_f de 0.86 y 0.70 sugieren una polaridad menor a los alcaloides típicos encontrados en el género *Solanum* (solanidina $R_f = 0.85$, α -chaconina $R_f = 0.68$ y α -solanina $R_f = 0.37$).

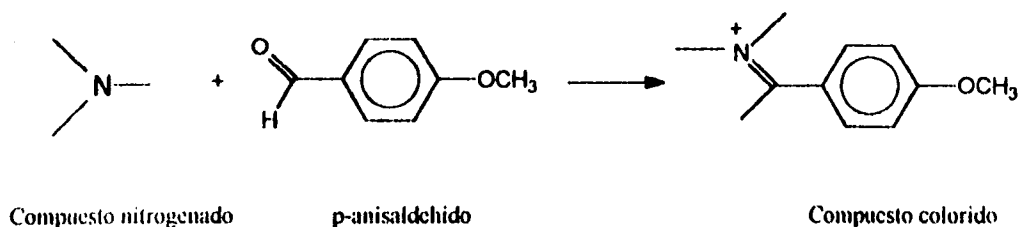
4. PULPA Y CASCARA

4.1. Determinación cualitativa.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis químico de cáscara y pulpa [diagrama E tablas 18-21], se determinó la presencia de α -chaconina, α -solanina en el extracto clorofórmico-ácido (II); α -chaconina y solanidina en el extracto clorofórmico-alcalino (I), además se observa que en el extracto (I) por CCF y utilizando como reveladores el reactivo de Carr-Price y p-anisaldehído se visualizan otras manchas que no corresponden

con las referencias utilizadas en todo el estudio fitoquímico; cabe señalar que en cáscara además del extracto clorofórmico-ácido (**H**) estas manchas se manifiestan de manera más intensa, por lo que su concentración podría ser mayor, en la bibliografía se menciona que en cáscara el contenido de glicoalcaloides es mayor que en pulpa¹².

La condensación de un alcaloide con p-anisaldehído se basa en una condensación del anisaldehído, produce un compuesto cromóforo (esquema 26), el cual es diferente para cada tipo de alcaloide; así la α -solanina revela verde oscuro, mientras que la α -chaconina de color café.



Esquema 26. Fundamento de la reacción del p-anisaldehído.

Como se observa en el esquema anterior, este reactivo puede detectar la presencia de aminas que no necesariamente sean alcaloides.

4.2. Sustancias obtenidas de pulpa y cáscara.

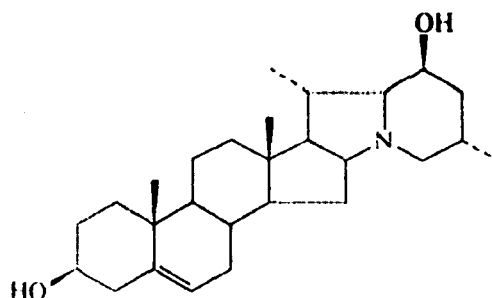
Se obtuvo del extracto clorofórmico ácido y clorofórmico alcalino, sacarosa y 2 sustancias adicionales respectivamente, de las cuales solo se cuenta con su espectro de masas aplicando la técnica de FAB.

4.3 Determinación de glicoalcaloides por CLAR en pulpa.

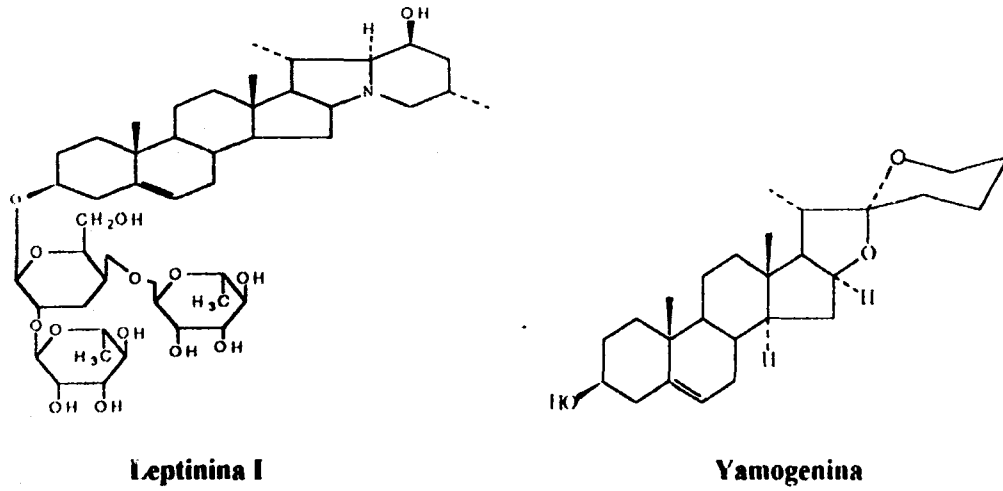
En la determinación cualitativa de glicoalcaloides por CLAR en pulpa, se determinó la presencia de α -solanina y α -chaconina cuyos tiempos de retención fueron de 5.2 min y 5.7 min respectivamente, en el cromatograma obtenido (pag. 83), se observan 4 picos cuyos tiempos de retención sugieren que 1 de ellos presenta una polaridad más alta que los 2 picos correspondientes a los glicoalcaloides antes mencionados, en tanto que los otros 3 presentan una polaridad menor.

5. DETERMINACION DE SAPONINAS.

Los resultados mostrados en la tabla 23 sugieren la presencia de compuestos esteroidales con doble enlace C=C que son solubles en amoniaco. En la bibliografía se menciona que sustancias tales como saponinas, leptinas y leptininas (esquema 27), las cuales son solubles en amoniaco y presentan esqueleto esteroidal¹⁶. La formación de espuma en las fases acuosas alcalinizadas corrobora la presencia de saponinas; ya que estas sustancias poseen propiedades tensoactivas, por lo que pueden actuar como jabones.



Leptinidina



Esquema 27. Estructura de algunas leptinas, leptininas y sapogeninas esteroidales encontradas en diferentes especies del género *Solanum*.

XI. CONCLUSIONES.

Del análisis fitoquímico realizado a *Solanum polytrichon*, se pudo determinar algunas sustancias presentes en dicha especie vegetal, encontrándose principalmente glicoalcaloides de esqueleto esteroidal y azúcares libres en el extracto etanólico de las partes aéreas; cabe señalar que en la determinación cualitativa de dicho extracto, es el que mayor número de pruebas positivas presentó en la detección de alcaloides.

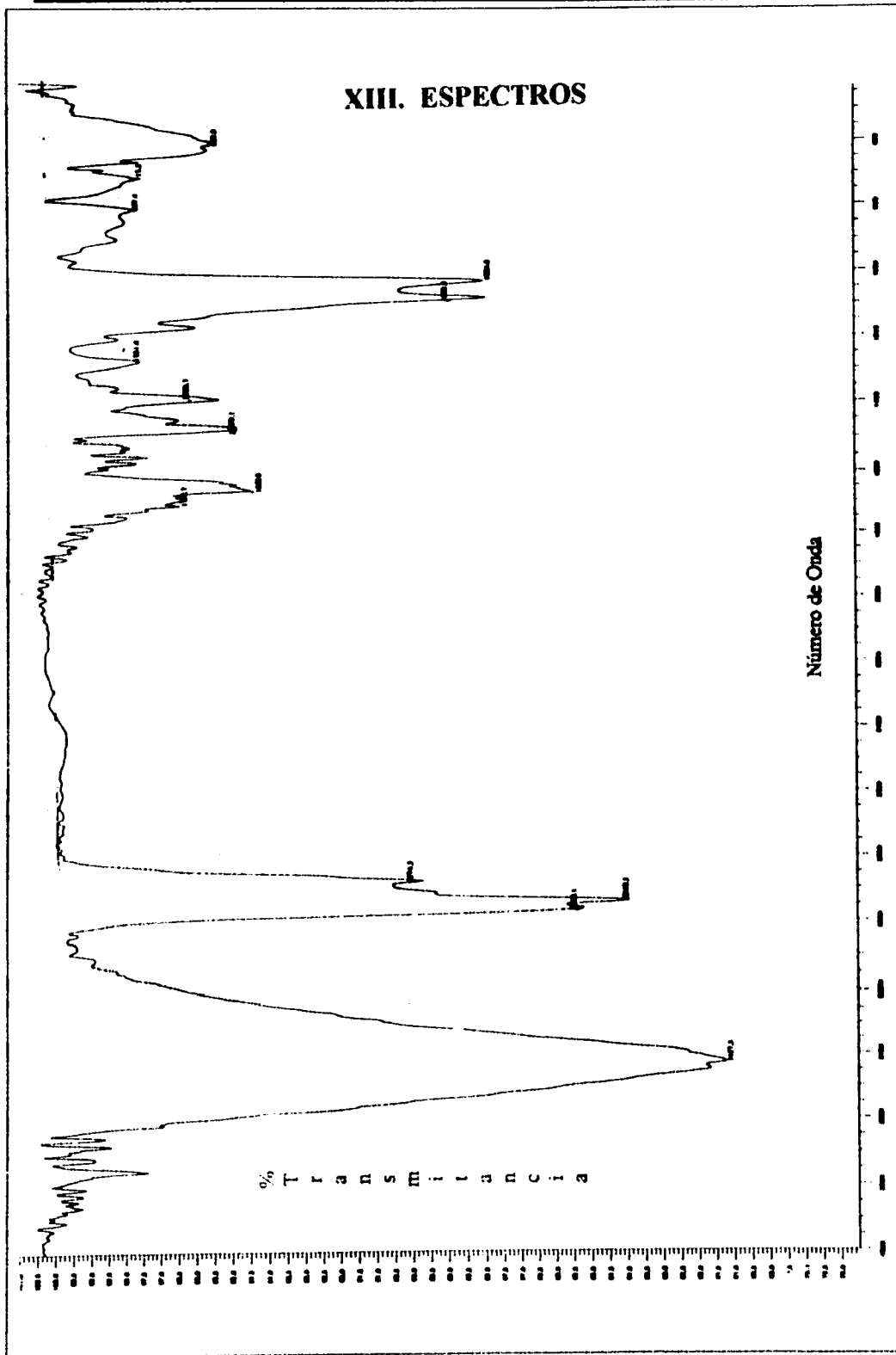
Del estudio químico de *Solanum polytrichon*, se identificaron en las partes aéreas y tubérculo a la α -solanina, α -chaconina y solanidina. Cabe señalar que se encontraron sólidos que por sus características físicas podría tratarse de alcaloides novedosos, los cuales se encuentran en mezclas de dos o más sustancias y en bajos rendimientos. Por otra parte de las partes aéreas se aislaron y caracterizaron a la α -solanina, D-glucosa, D-galactosa y sacarosa; mientras que en el tubérculo se aisló y caracterizó a la sacarosa, adicionalmente se obtuvieron 2 sólidos con bajo rendimiento.

XII. SUGERENCIAS

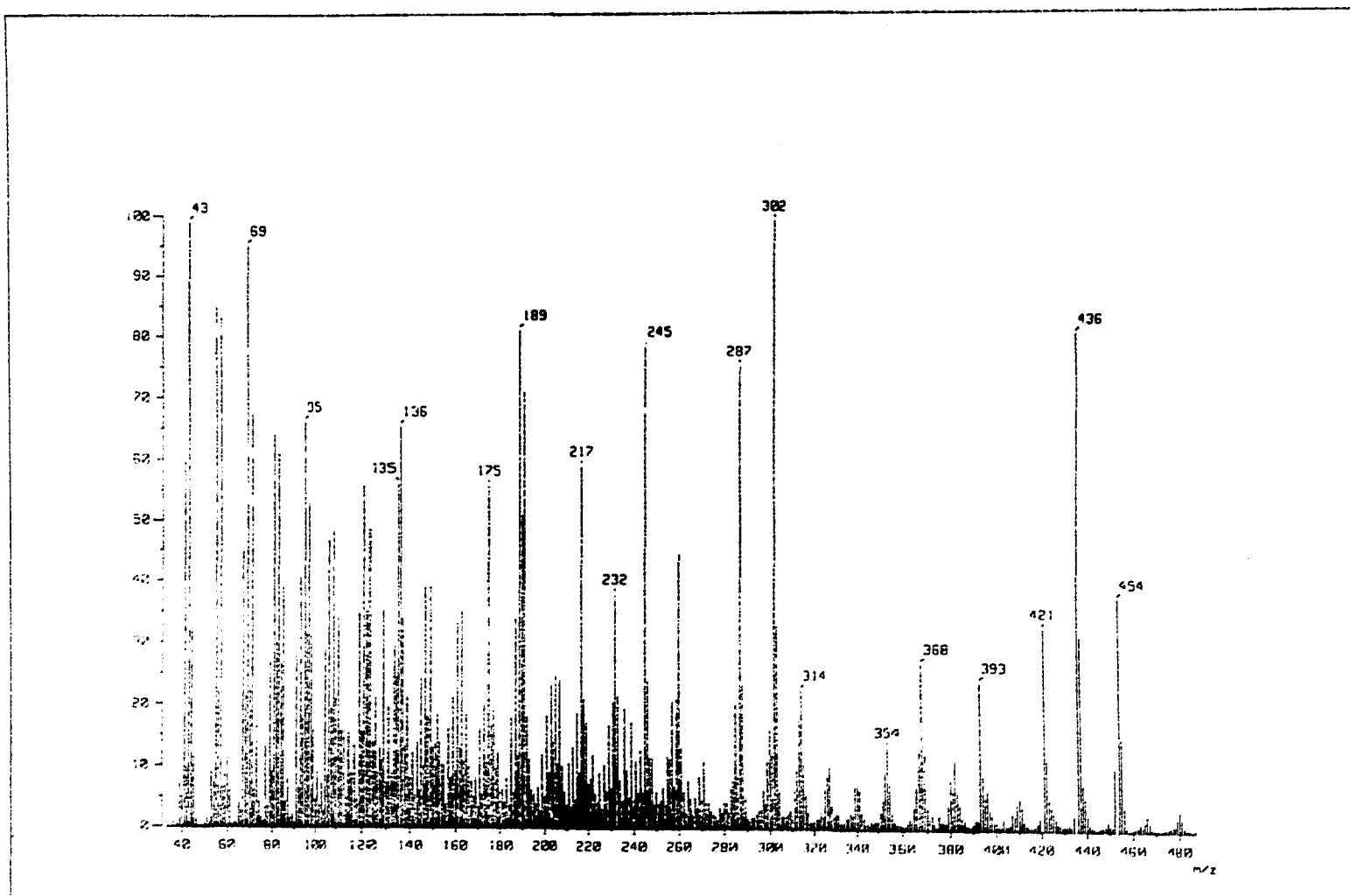
1. Seguir estudiando a *Solanum polytrichon* empleando mayor cantidad de material seco, ya que la purificación de los glicoalcaloides requiere de una mayor cantidad de materia prima para obtener altos rendimientos.

2. Se sugiere realizar un estudio químico diferenciado de *Solanum polytrichon*, en el que se recomienda ensayar con varias mezclas de extracción, ya que se tiene la hipótesis de que al emplear disolventes orgánicos se llega a la saturación del mismo y por lo tanto el rendimiento disminuye.

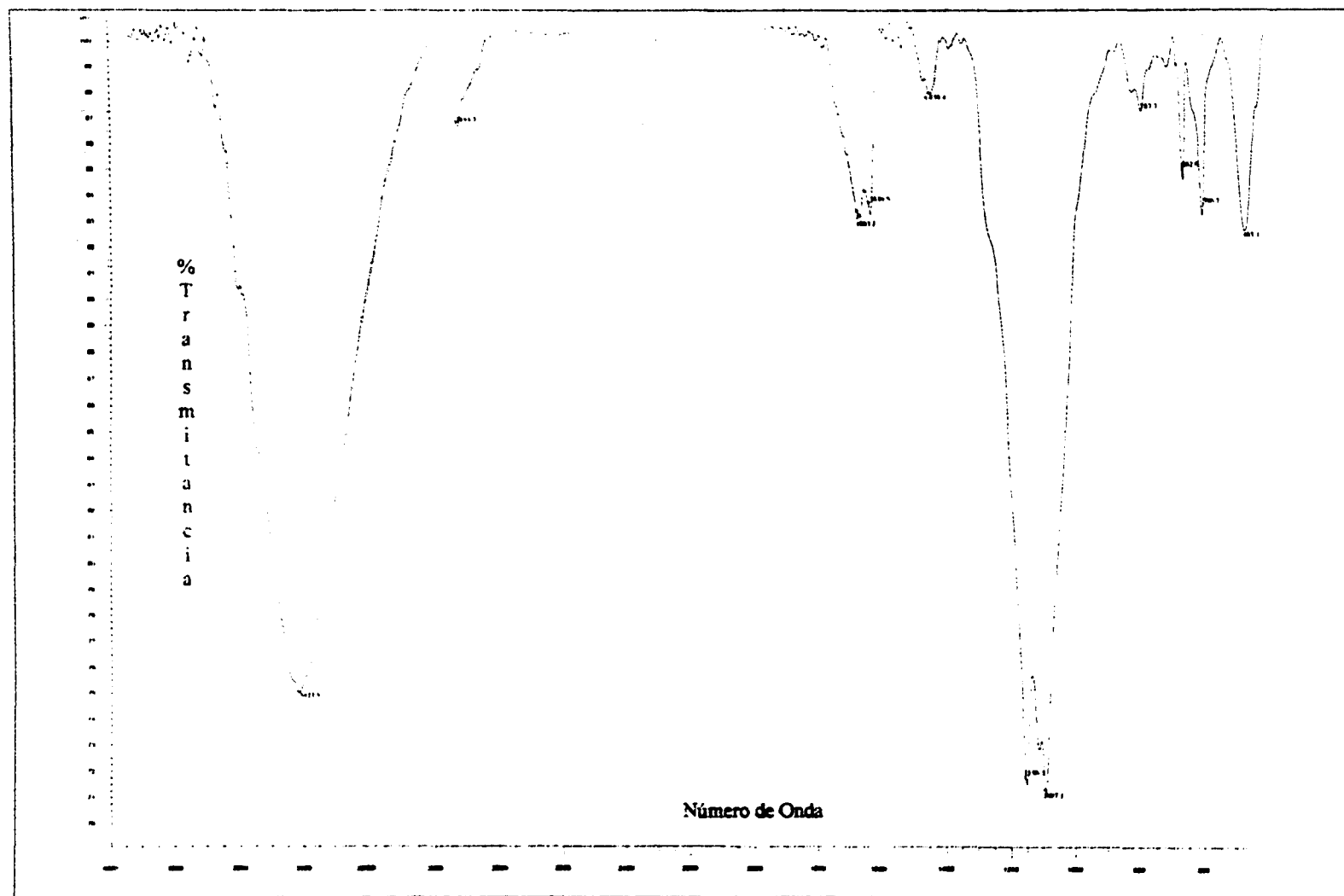
3. Se sugiere que una vez realizada la separación cromatográfica por medio de CCV, las fracciones que presentan glicoalcaloides diferentes a los más comunes encontrados en este tipo de especies, se sometan a una separación por medio de técnicas cromatográficas más precisas. Así mismo, desarrollar una metodología de separación que tome en cuenta la forma de extracción y las cantidades de material vegetal que se puede disponer para llevar a cabo dichos análisis



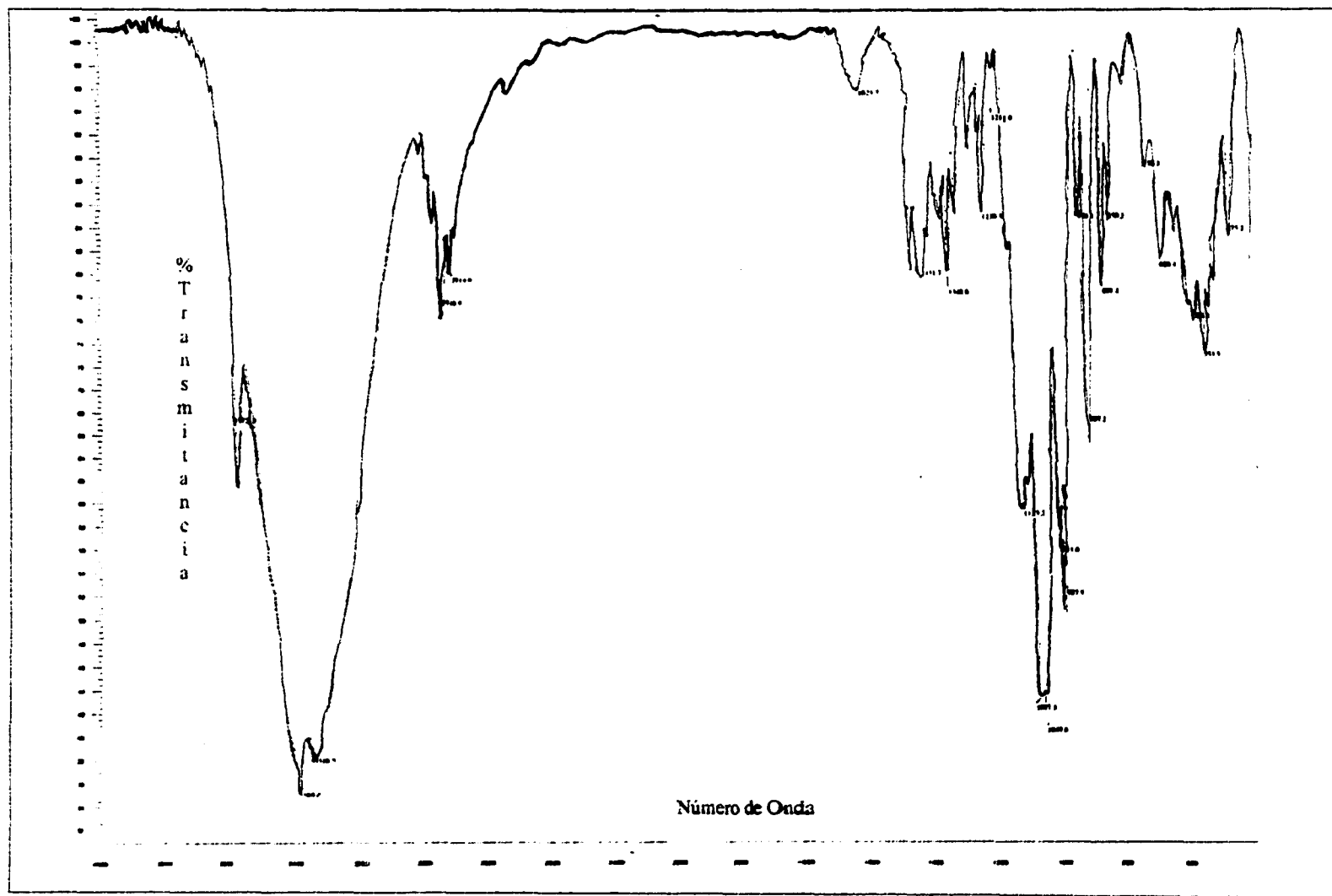
Espectro 1. IR (KBr) de la sustancia aislada de las fracciones [203-246].



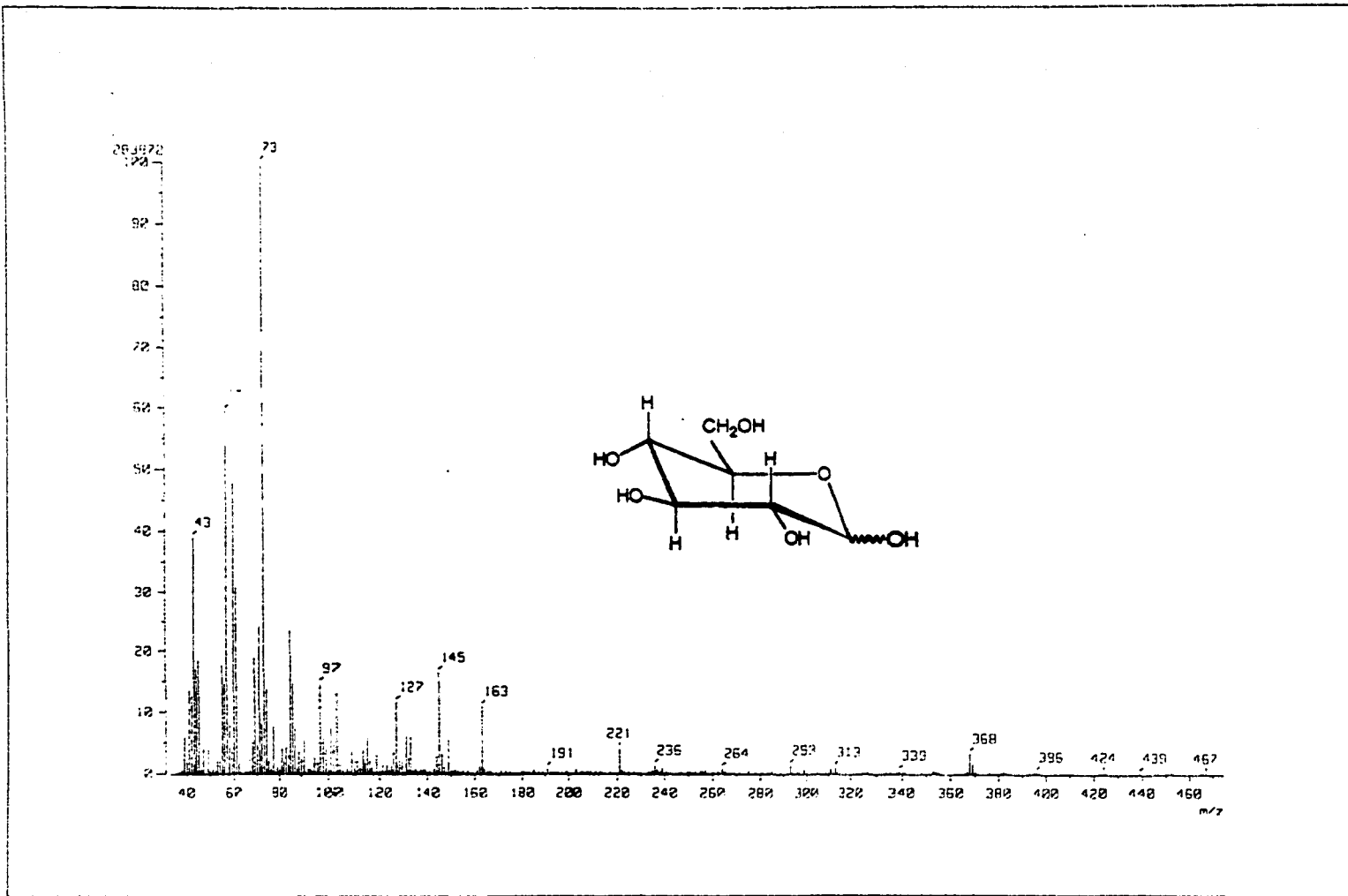
Espectro 2. EM (1E, 70 eV) de la sustancia aislada de las fracciones [203-246].



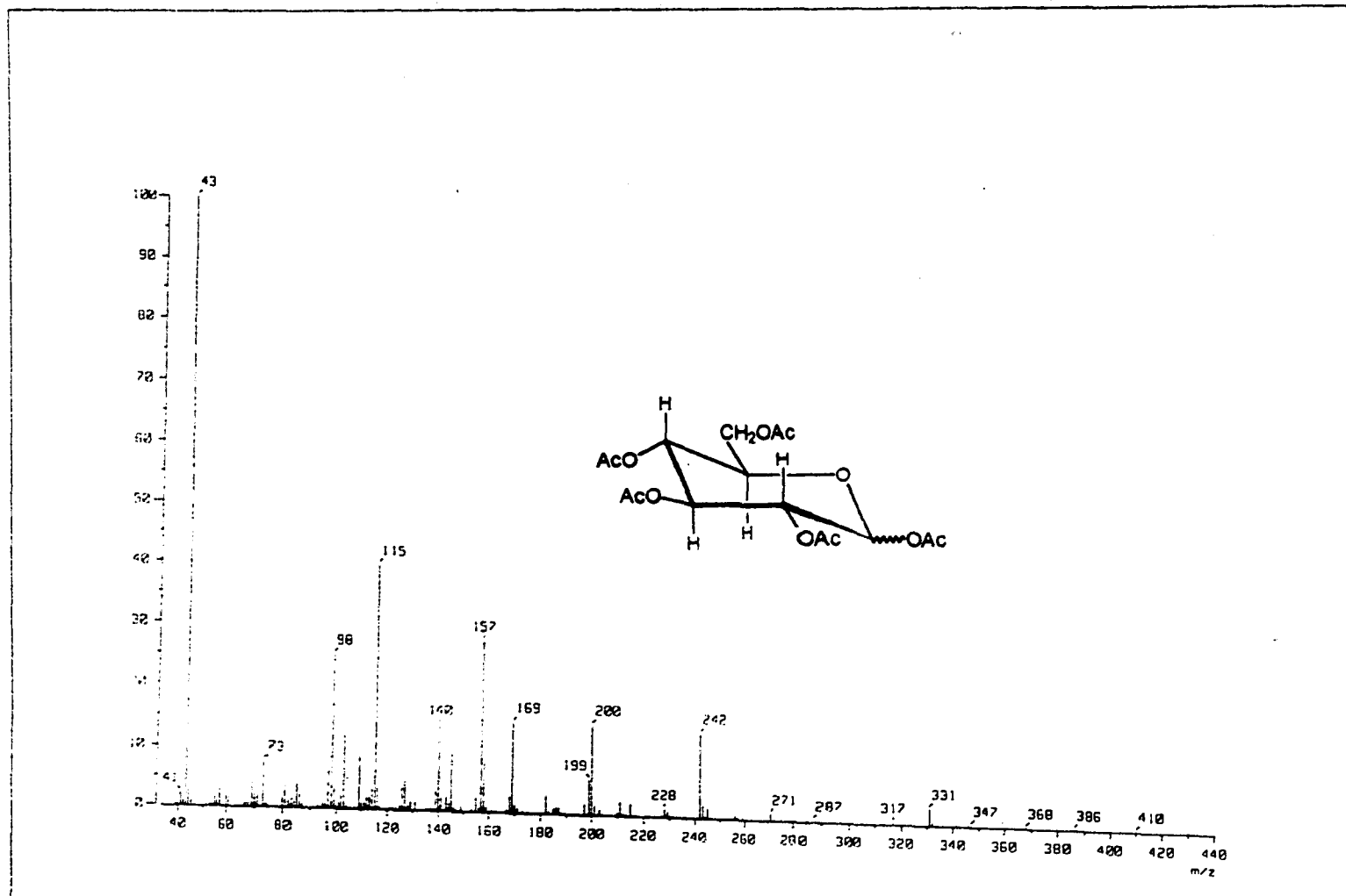
Espectro 3. IR (KBr) de la sustancia aislada de las fracciones [406-428].



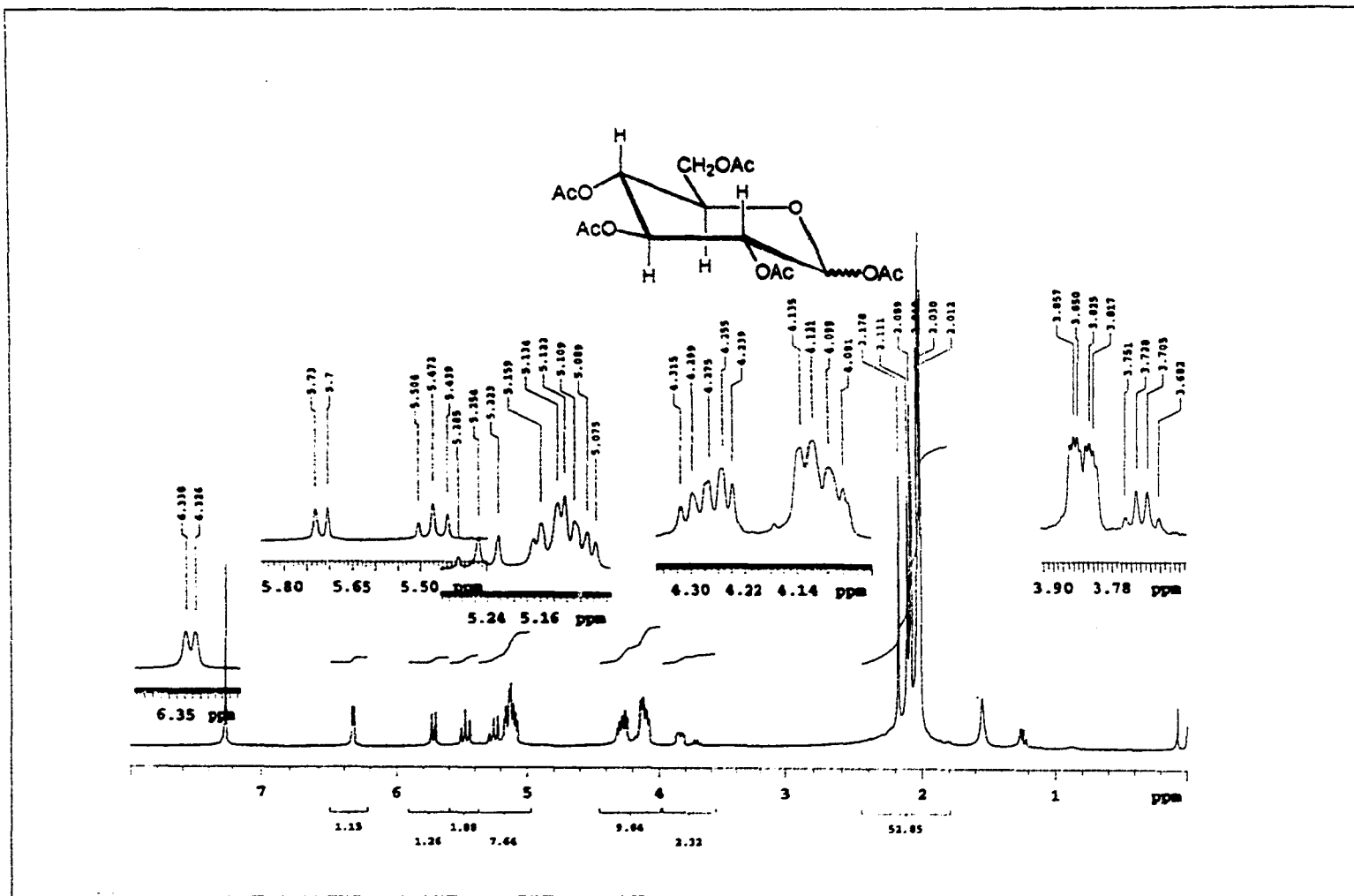
Espectro 4. IR (KBr) de la D-glucosa.



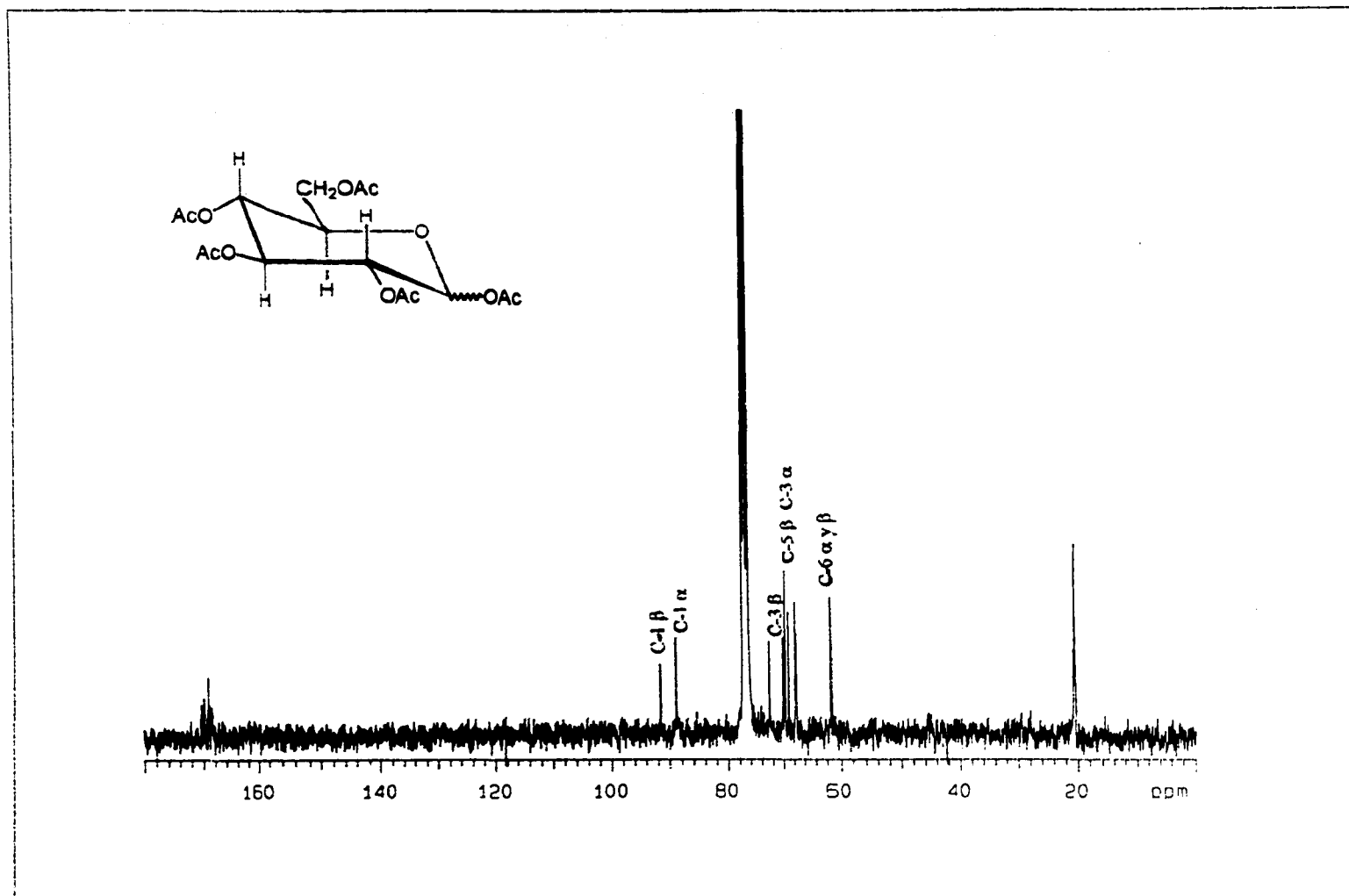
Espectro 5. EM (IE, 70 eV) de la D-glucosa.



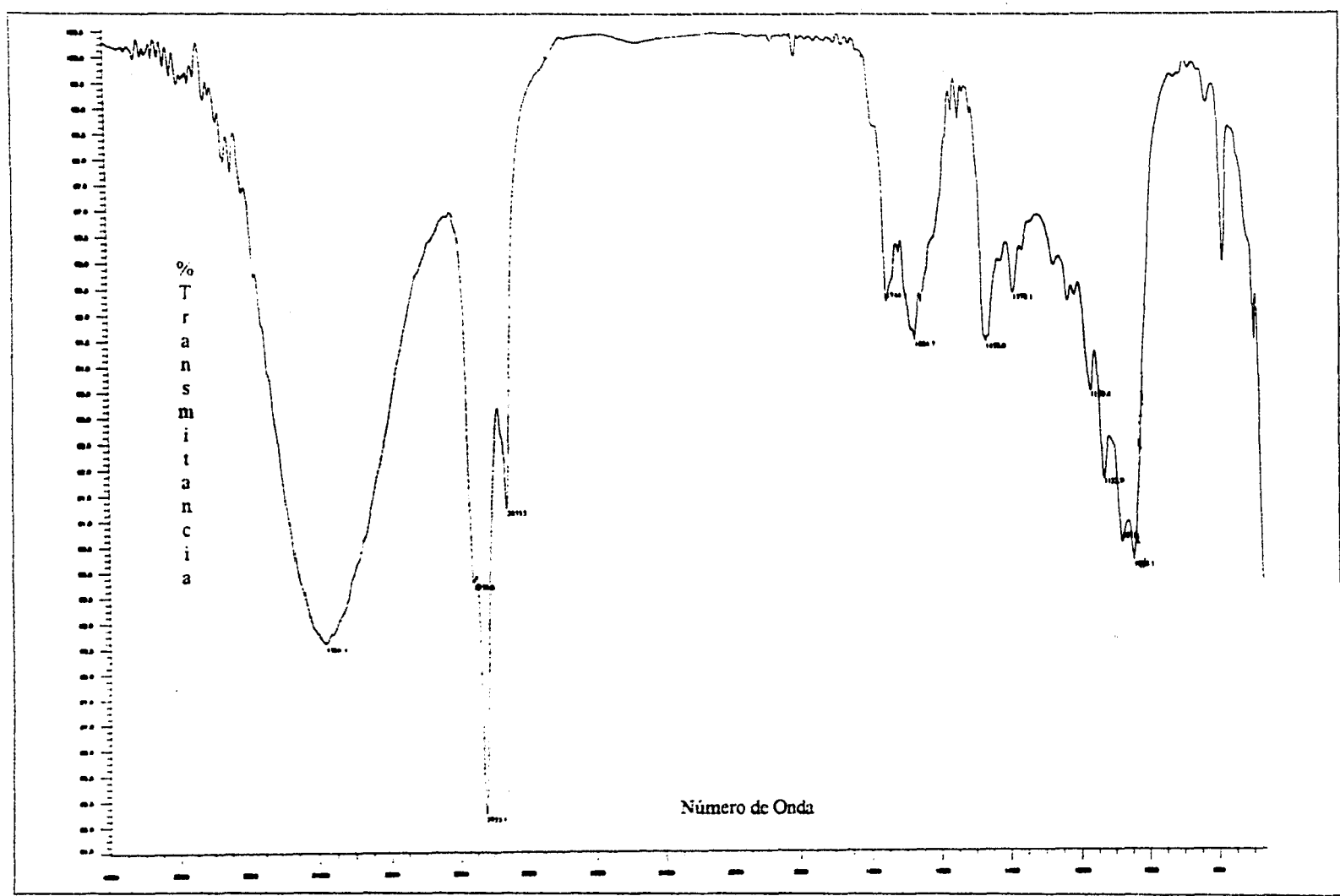
Espectro 6. EM (IE, 70 eV) de la penta-O-acetil-β-glucopiranososa (glucosa peracetilada).



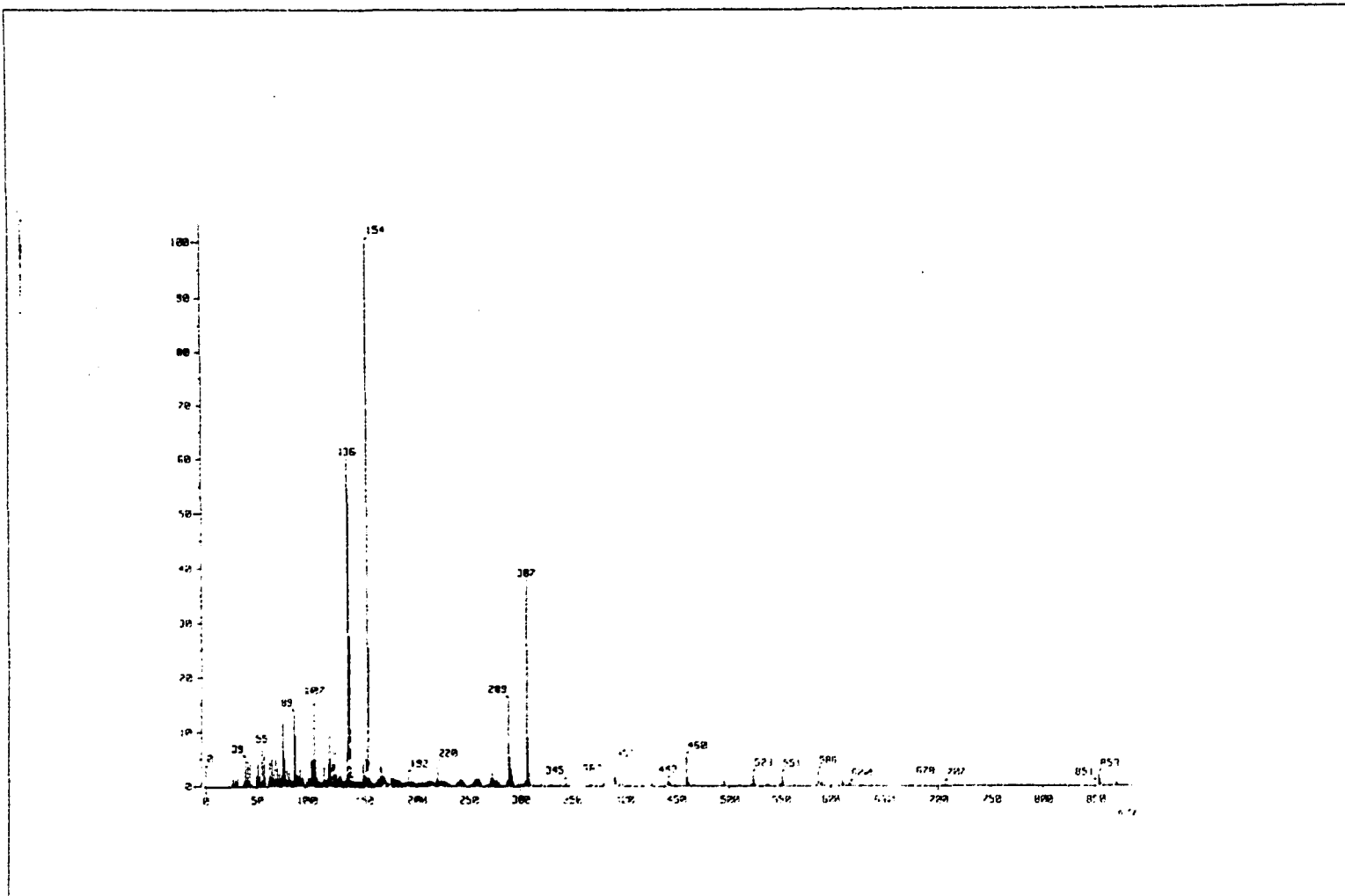
Espectro 7. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS) de la D-glucosa peracetilada.



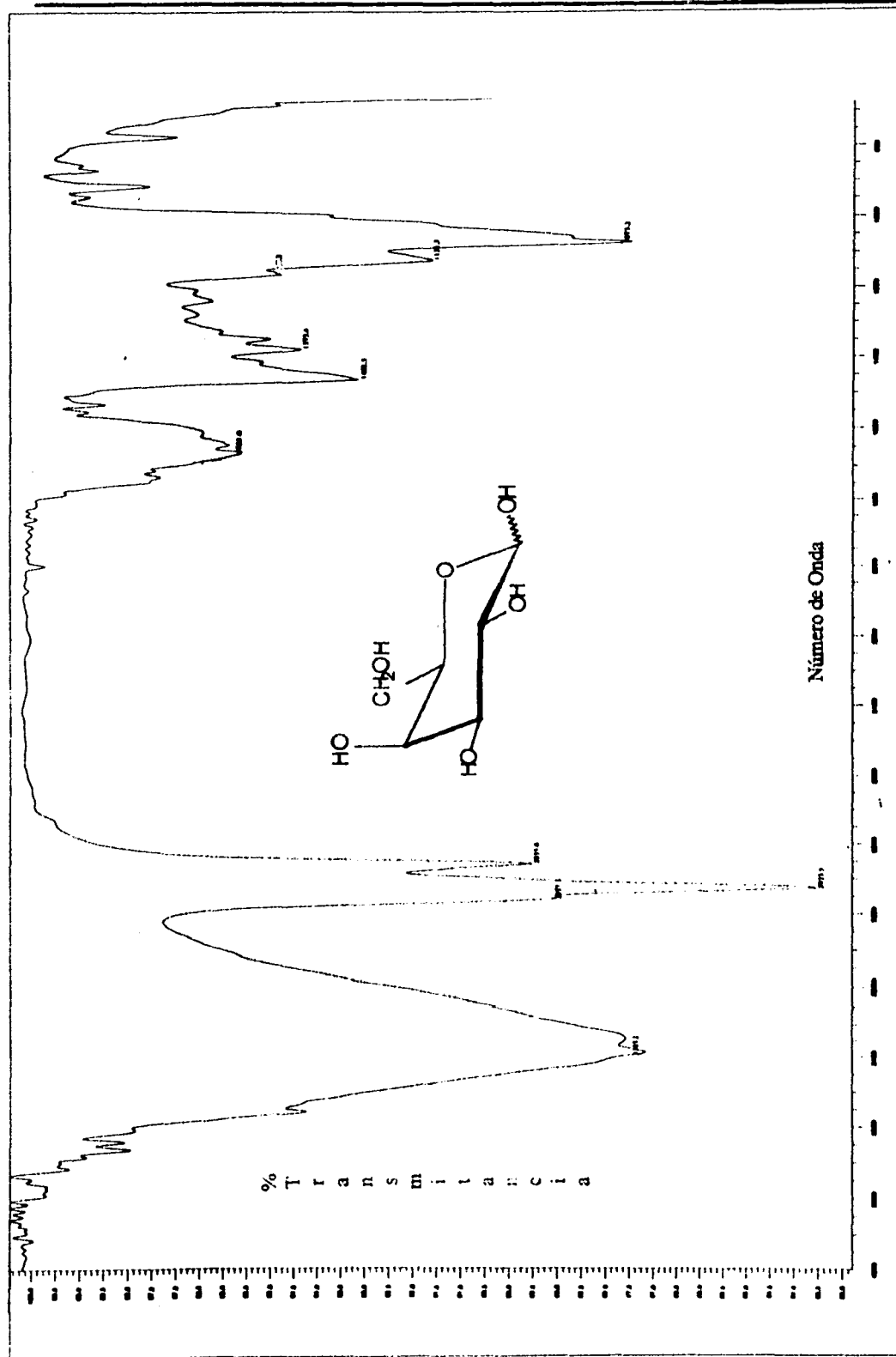
Espectro 8. RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃, TMS) de la D-glucosa peracetilada.



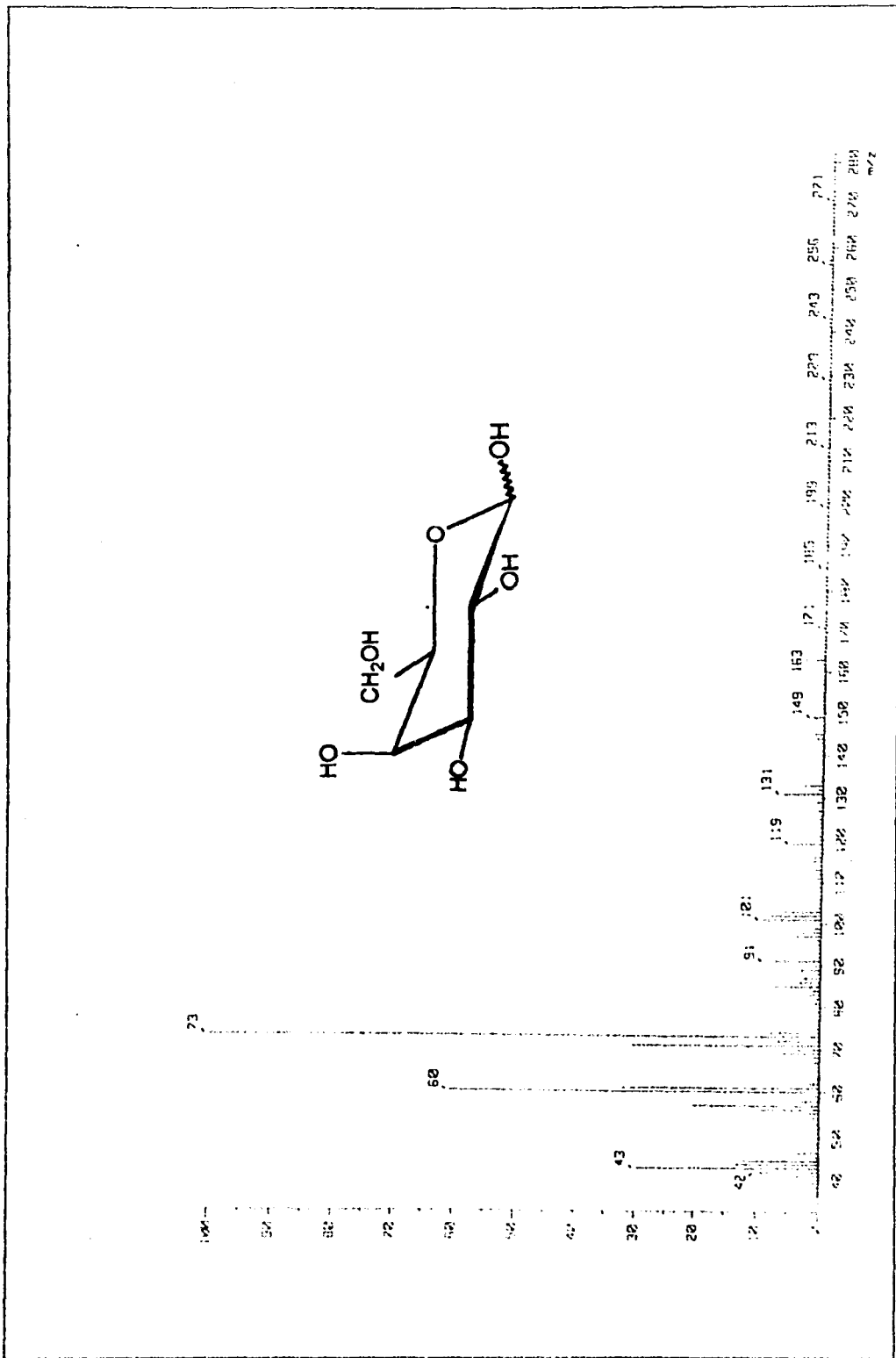
Espectro 9. IR (Nujol) de la mezcla de 2 sustancias aisladas de las fracciones [605-620].



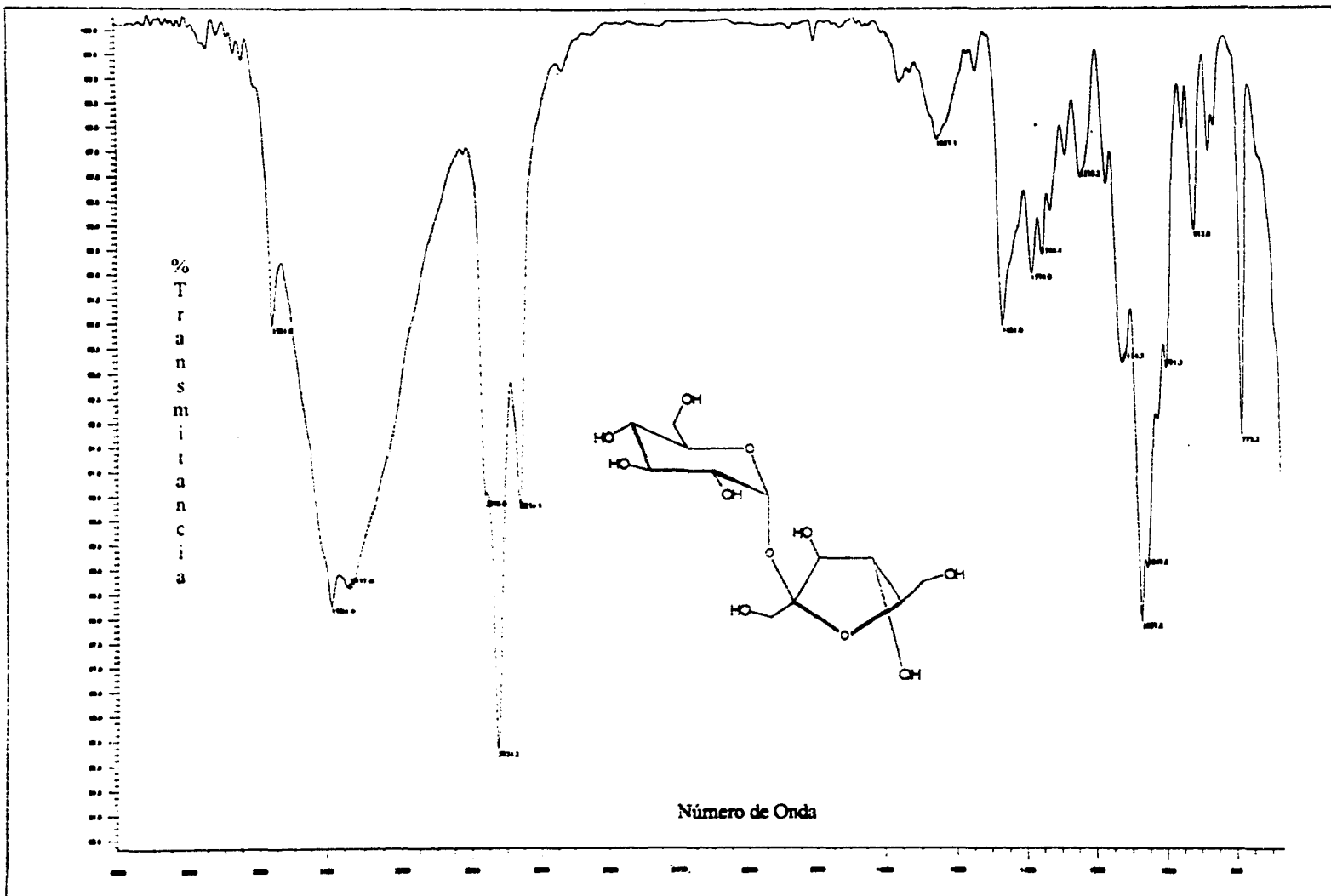
Espectro 10. EM (FAB⁺, 10 KV) de la mezcla de dos sustancias aisladas de las fracciones [605-620].



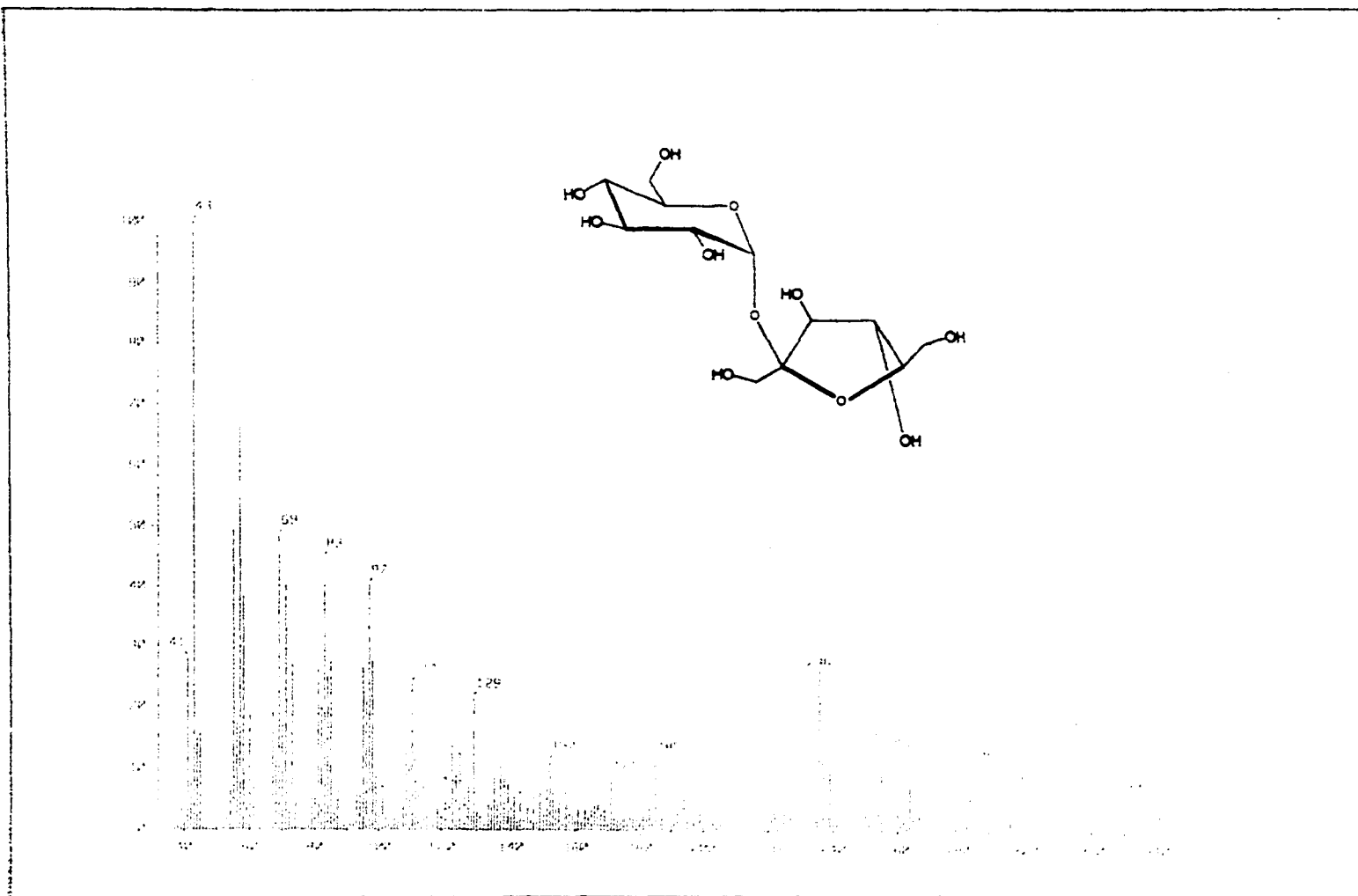
Espectro 11. IR (Nujol) de la D-galactosa.



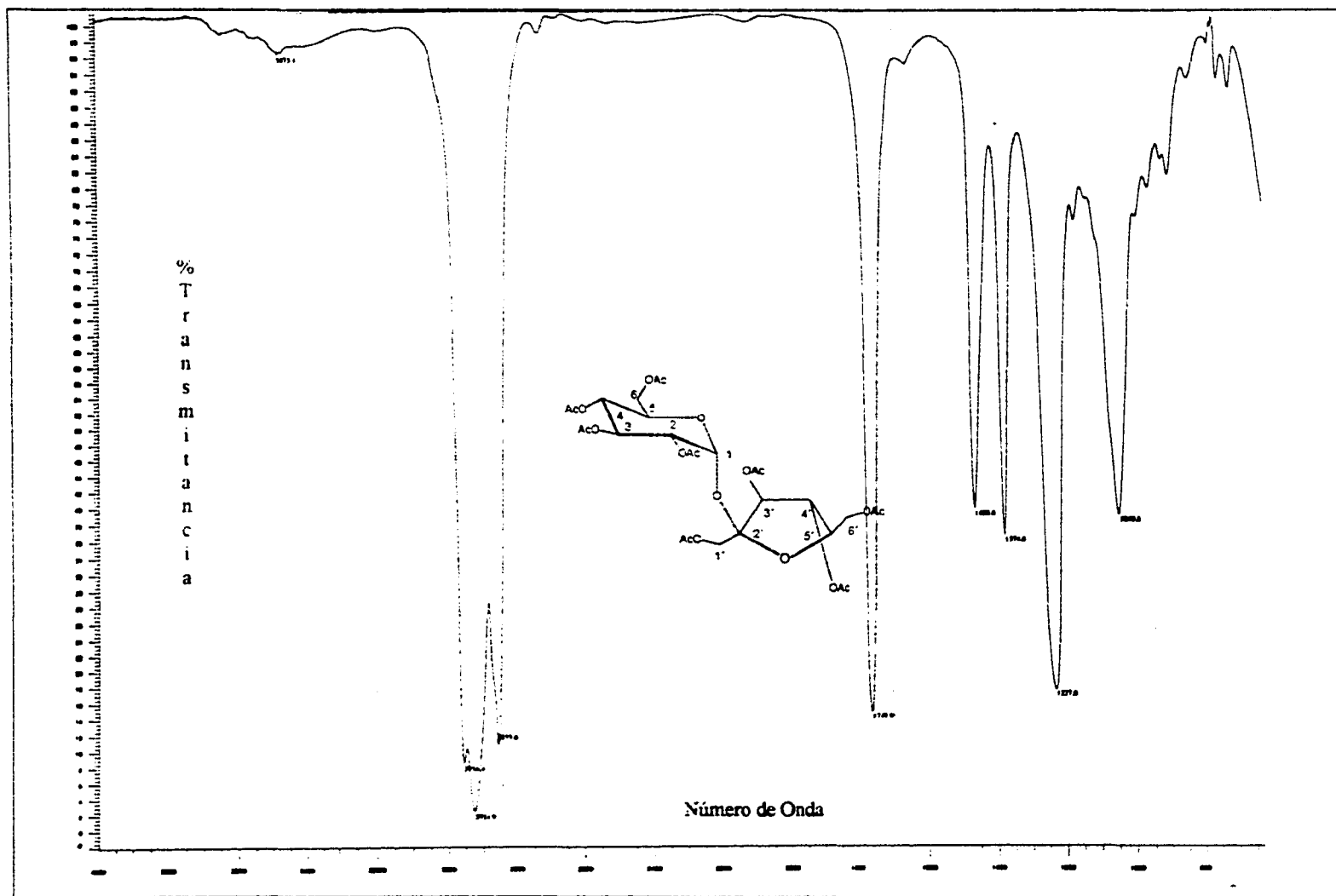
Espectro 12. EM (IE, 70 eV) de la D-galactosa.



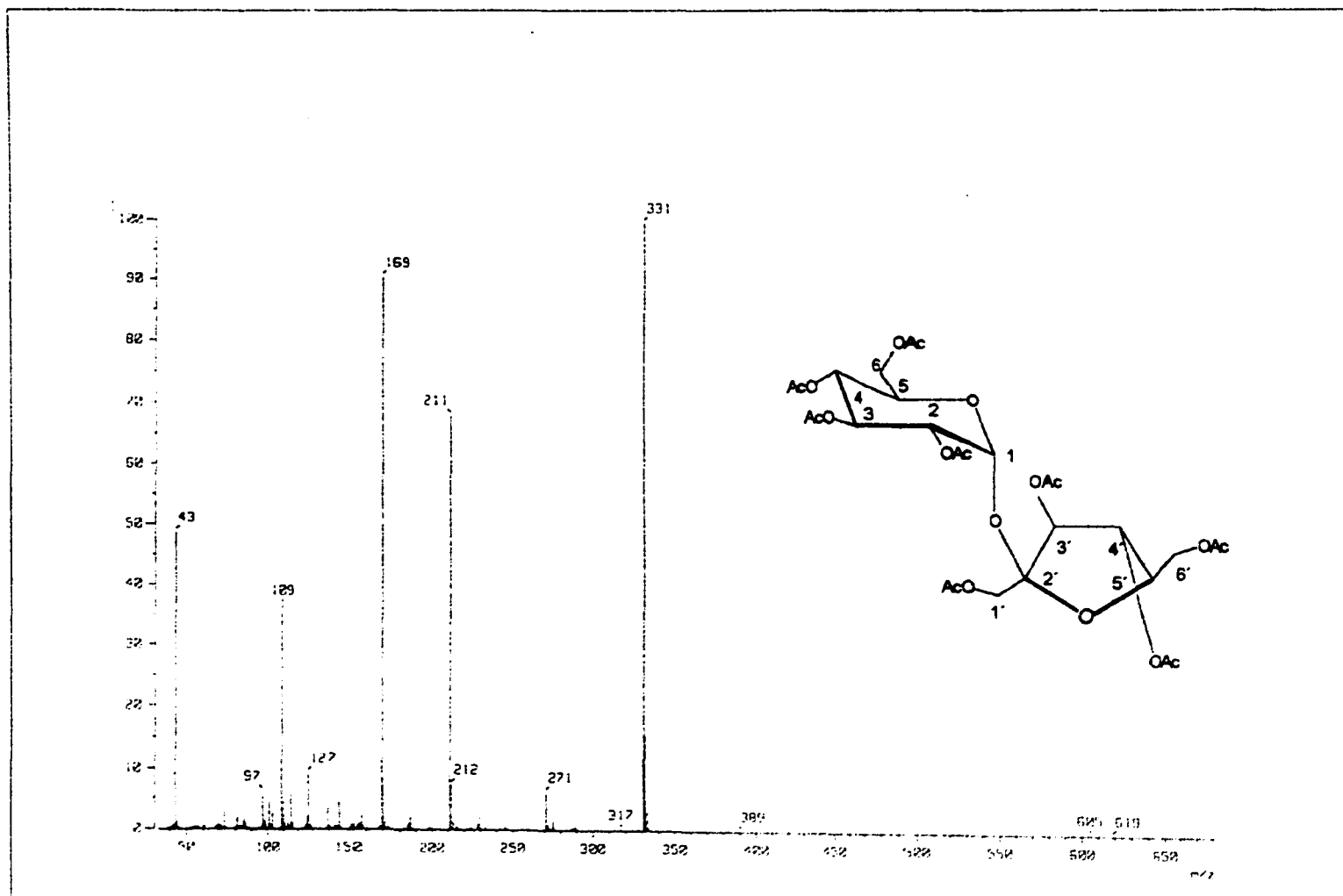
Espectro 13. IR (Nujol) de la sacarosa.



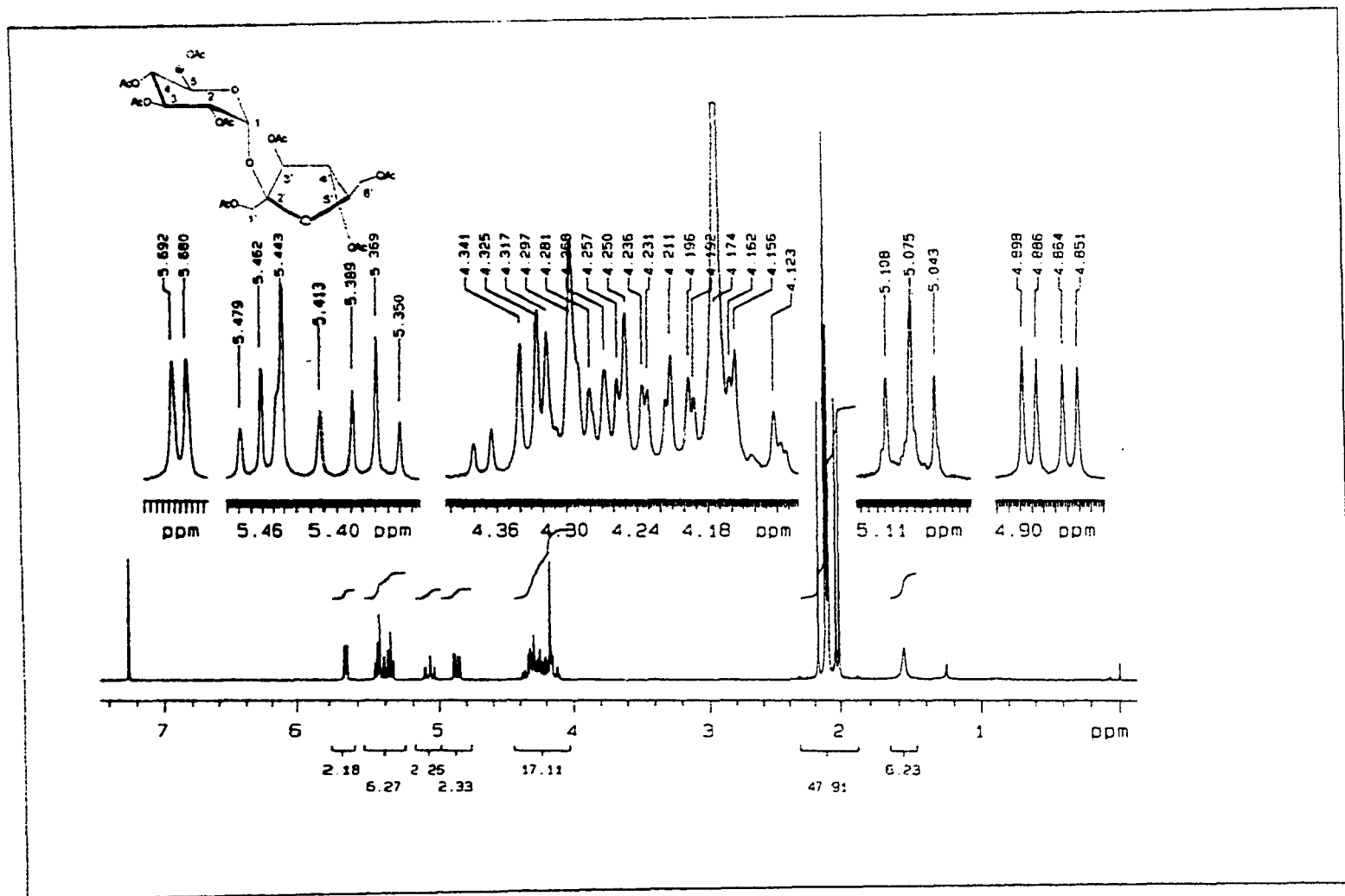
Espectro 14. EM (IE, 70 eV) de la sacarosa.



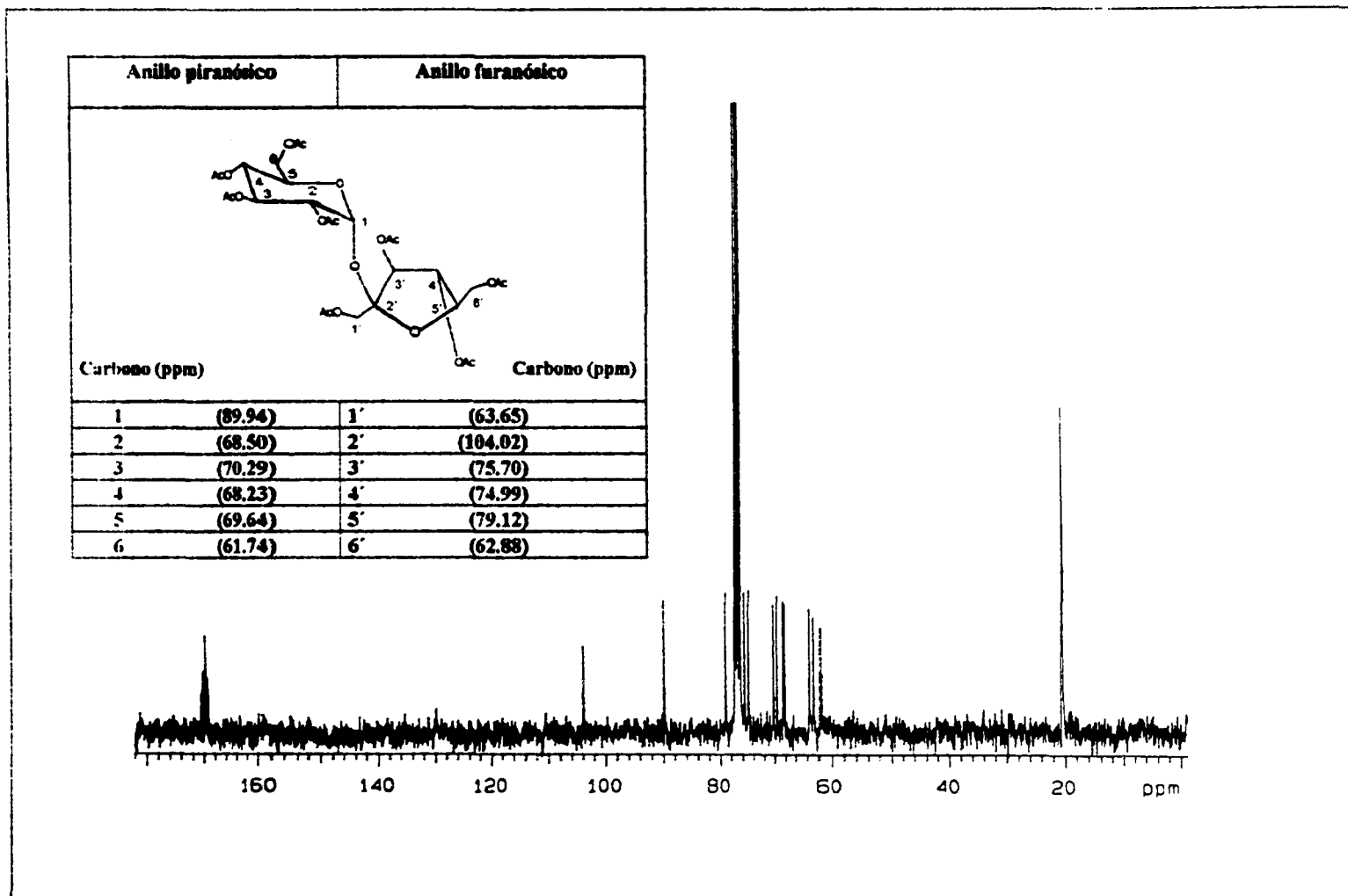
Espectro 15. IR (Nujol) del octacetil α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósido (sacarosa peracetilada).

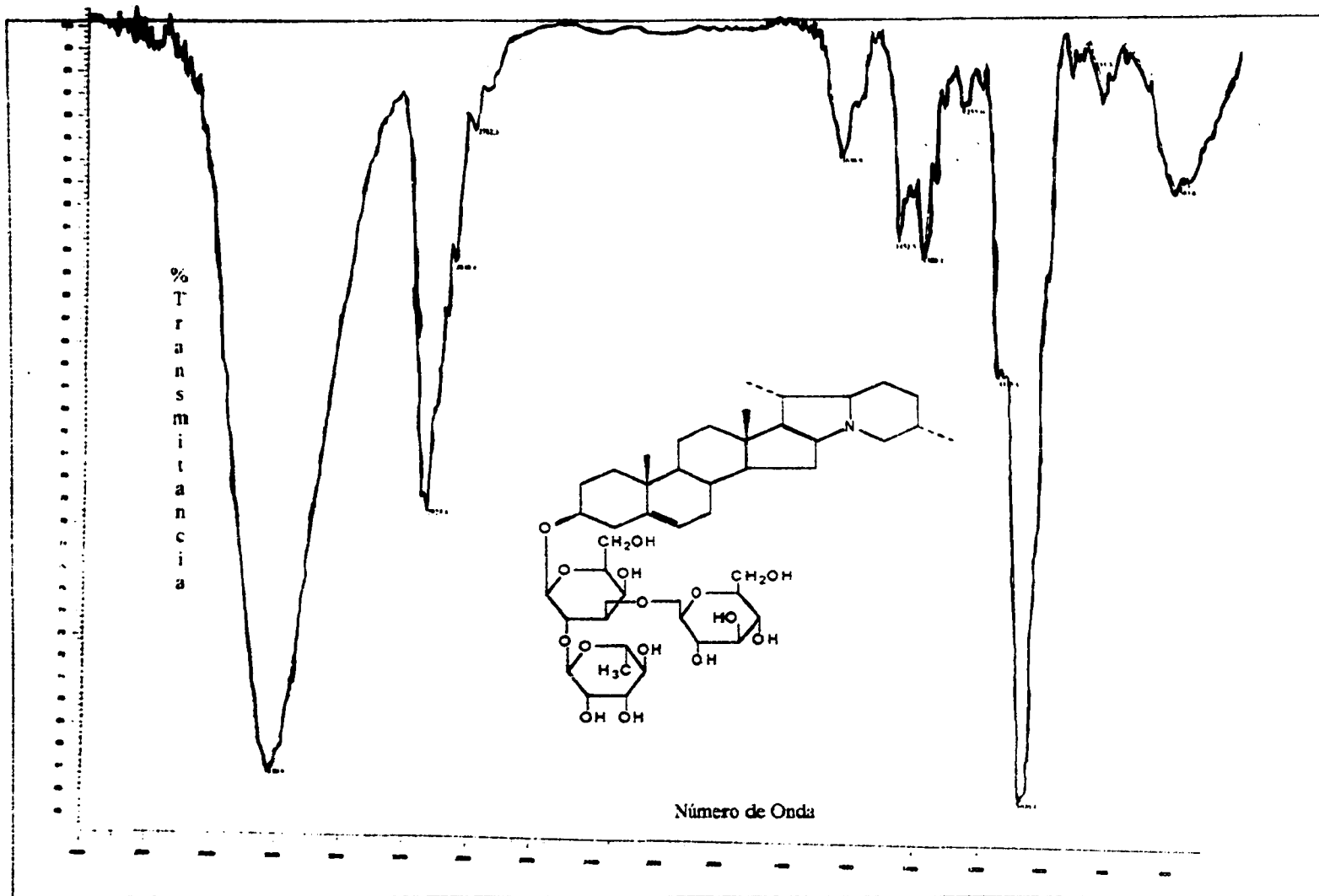


Espectro 16. EM (IE. 70 eV) del octacetil α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósido (sacarosa peracetilada).

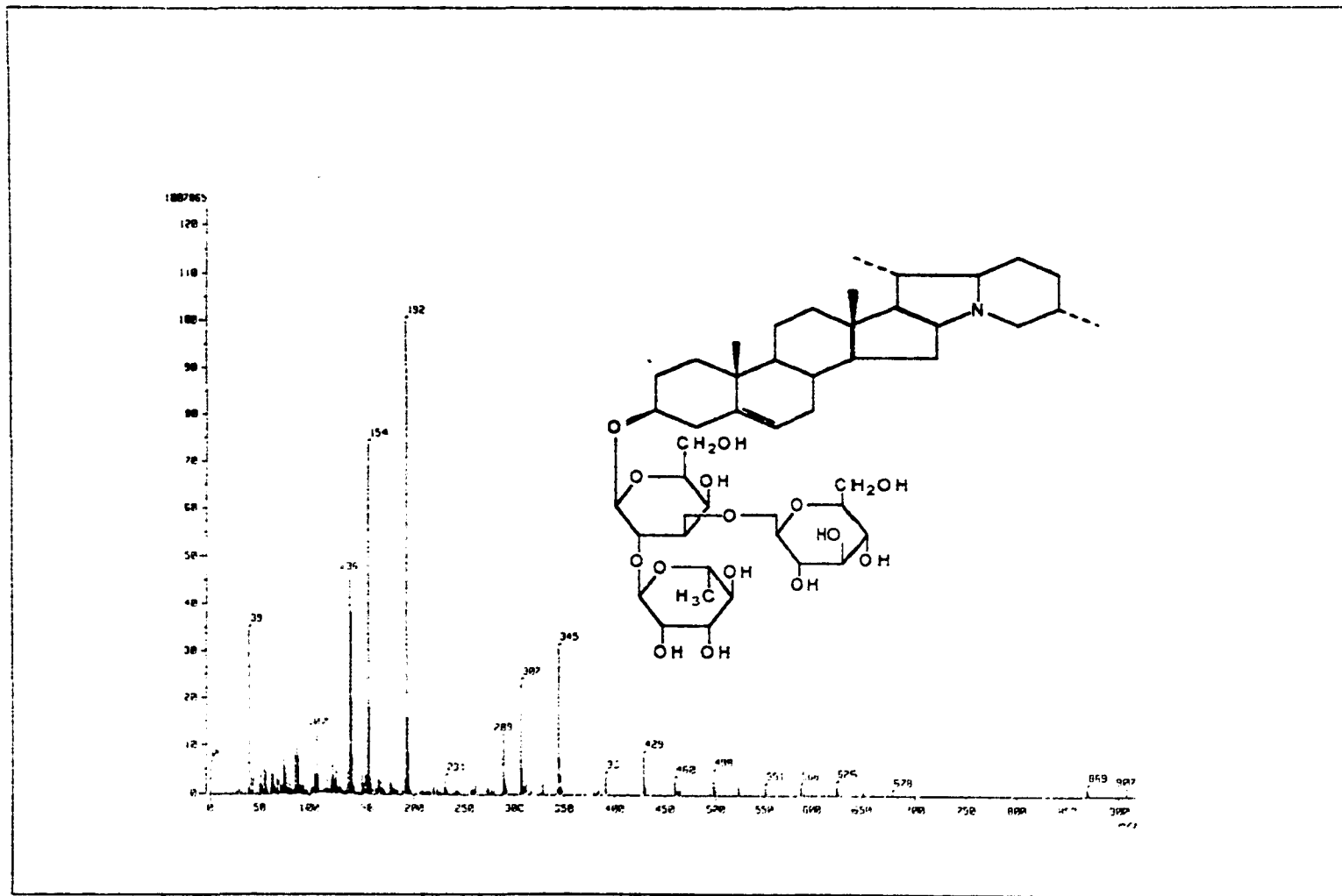


Espectro 17. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS) del octacetil α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranósido (sacarosa peracetilada).

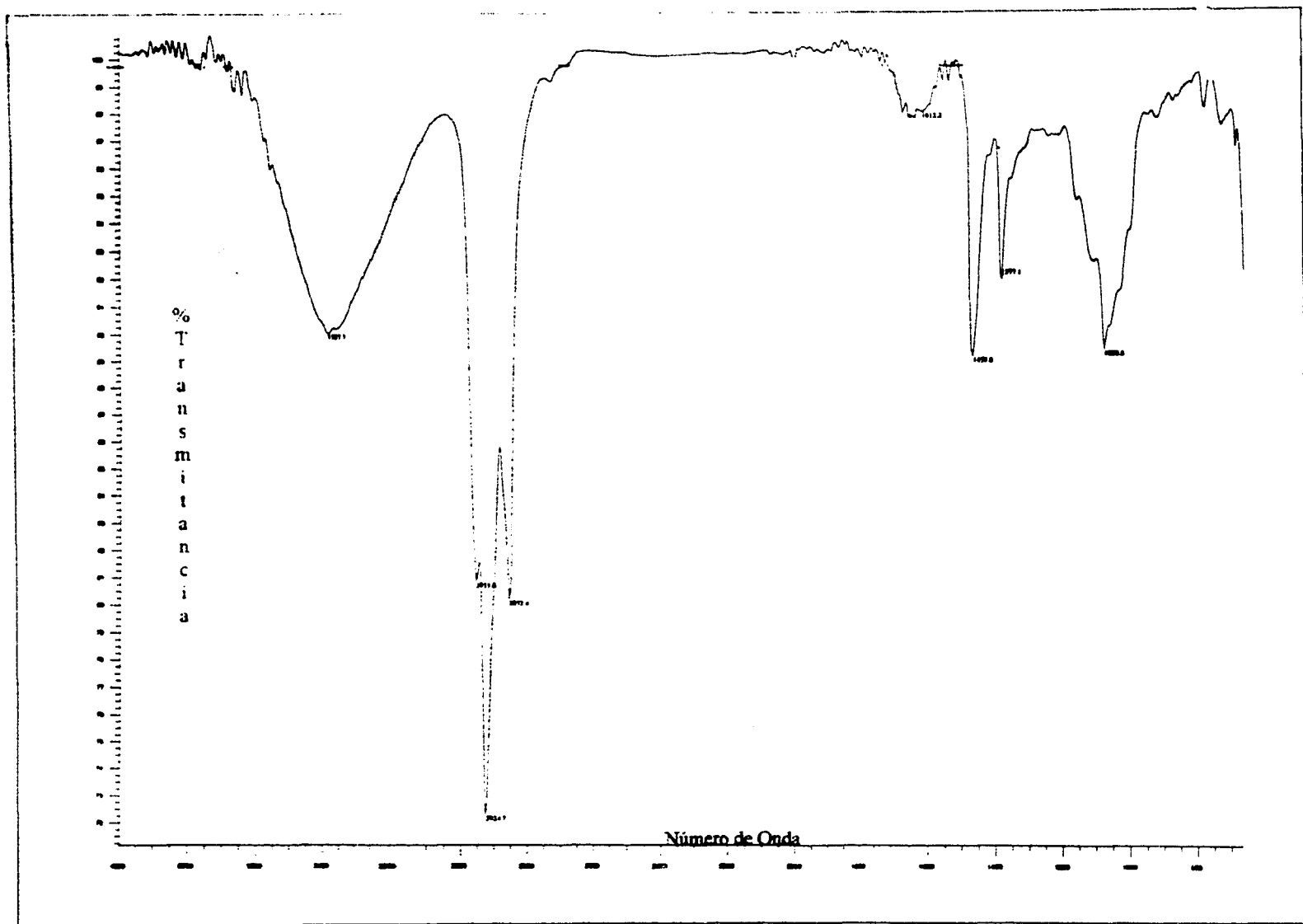
Espectro 18. RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃, TMS) del octacetil α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranósido (sacarosa peracetilada).



Espectro 19. IR (KBr) de la α -solanina



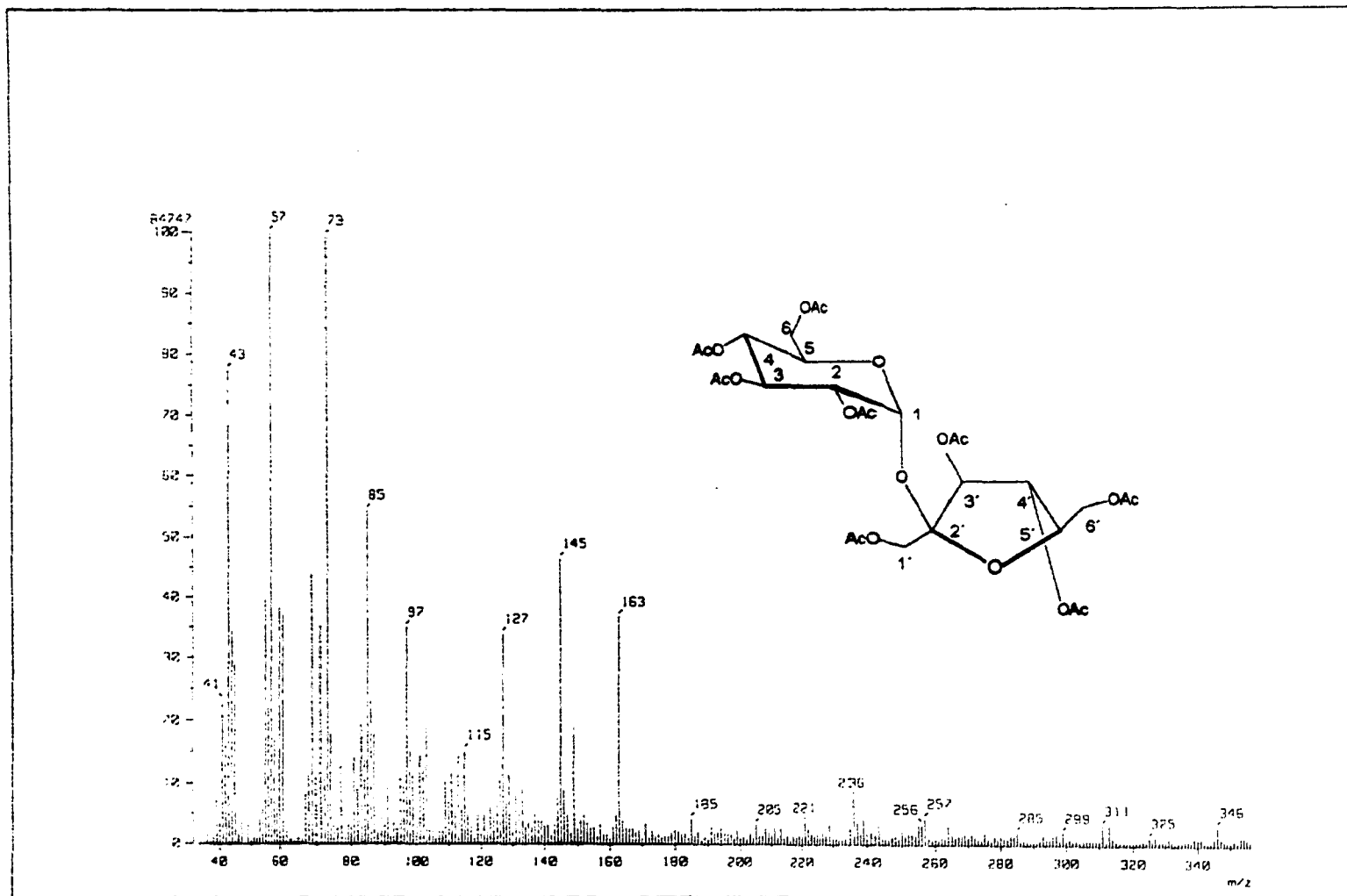
Espectro 20. EM (FAB⁺, 10 KV) de la α -solanina.



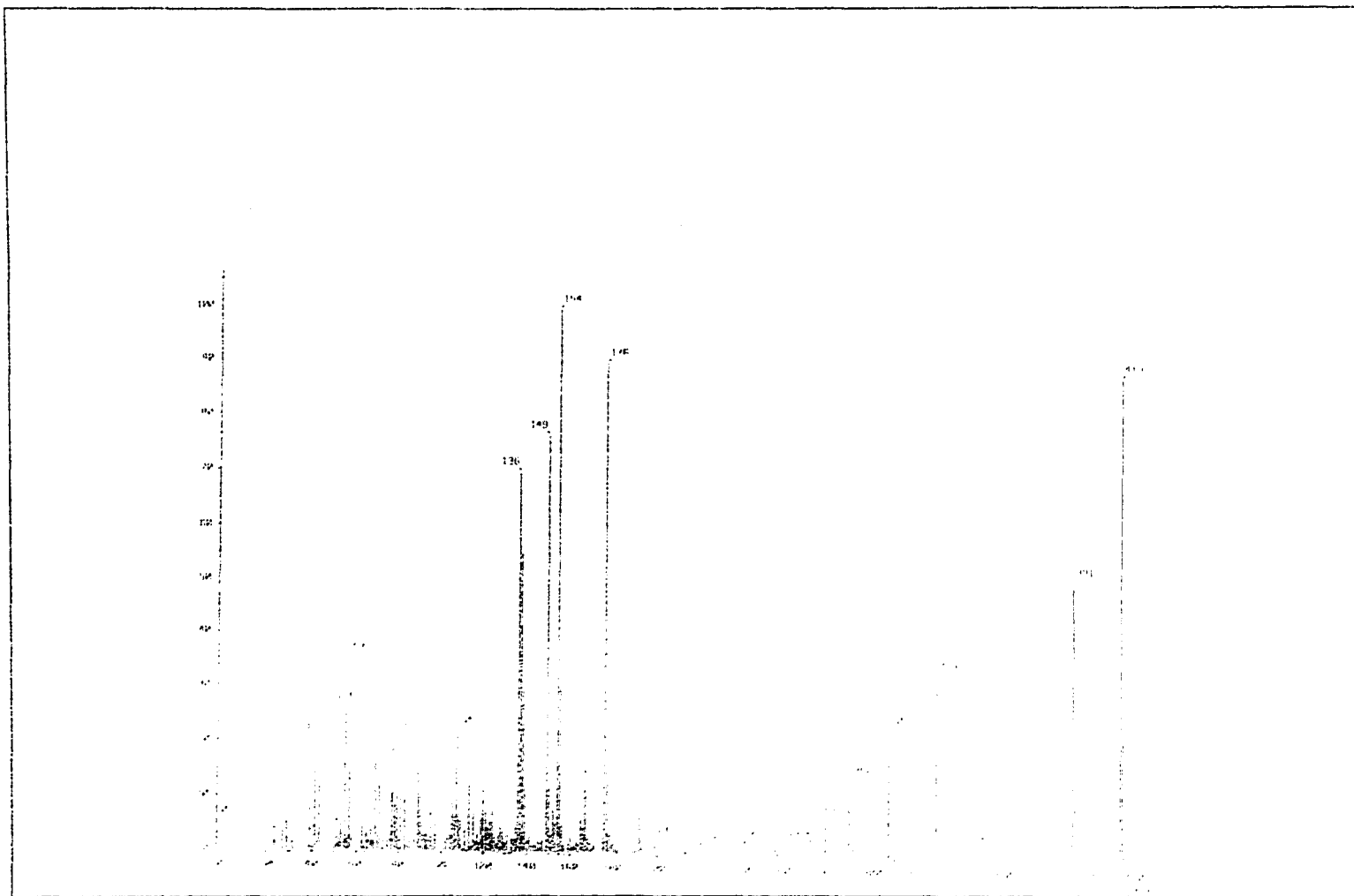
Espectros de las sustancias aisladas

Estudio fitoquímico de *Solanum polytrichon* L'Am

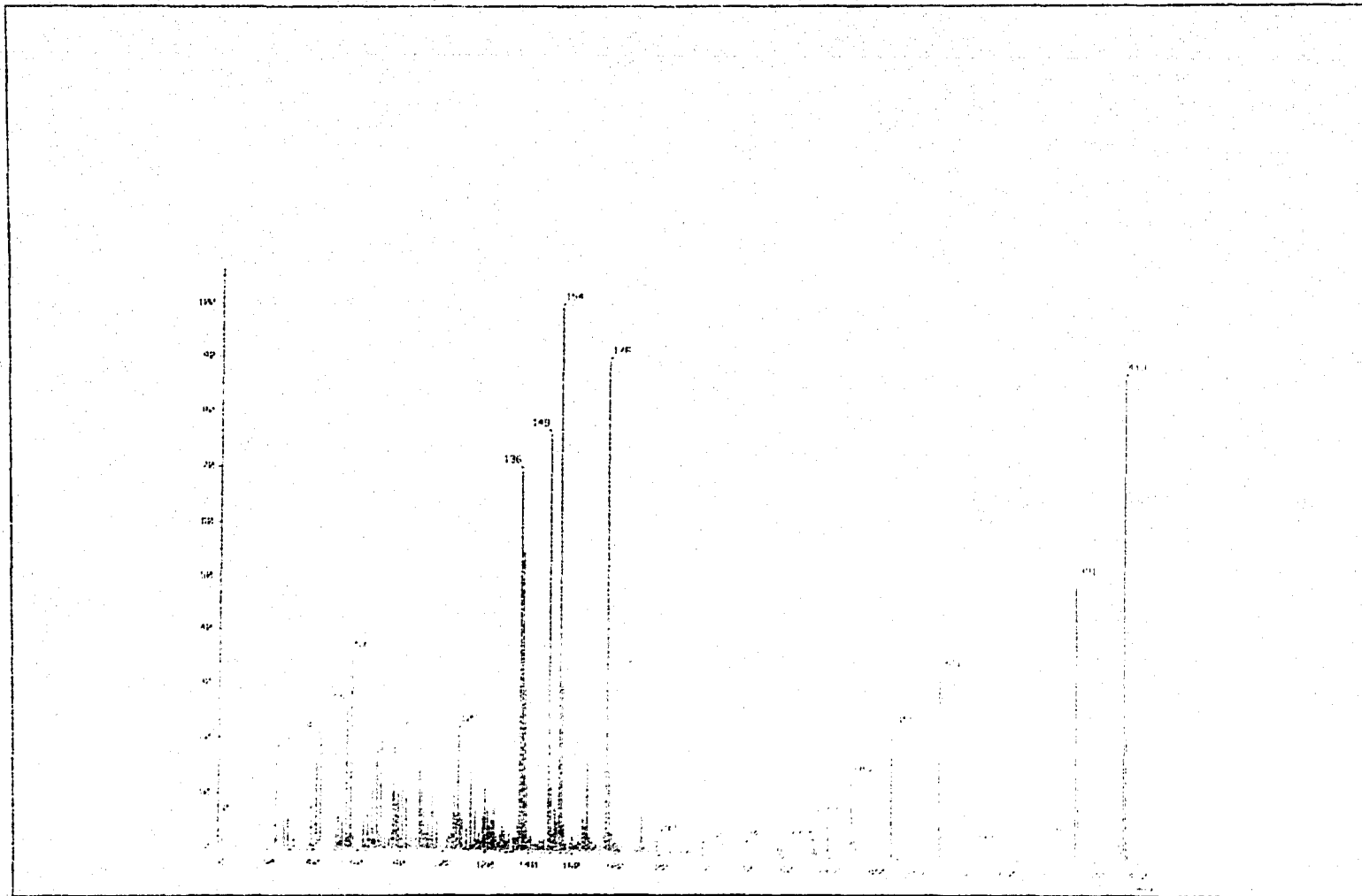
Espectro 21. IR (Nujol) de la sustancia aislada de las fracciones [783-803].



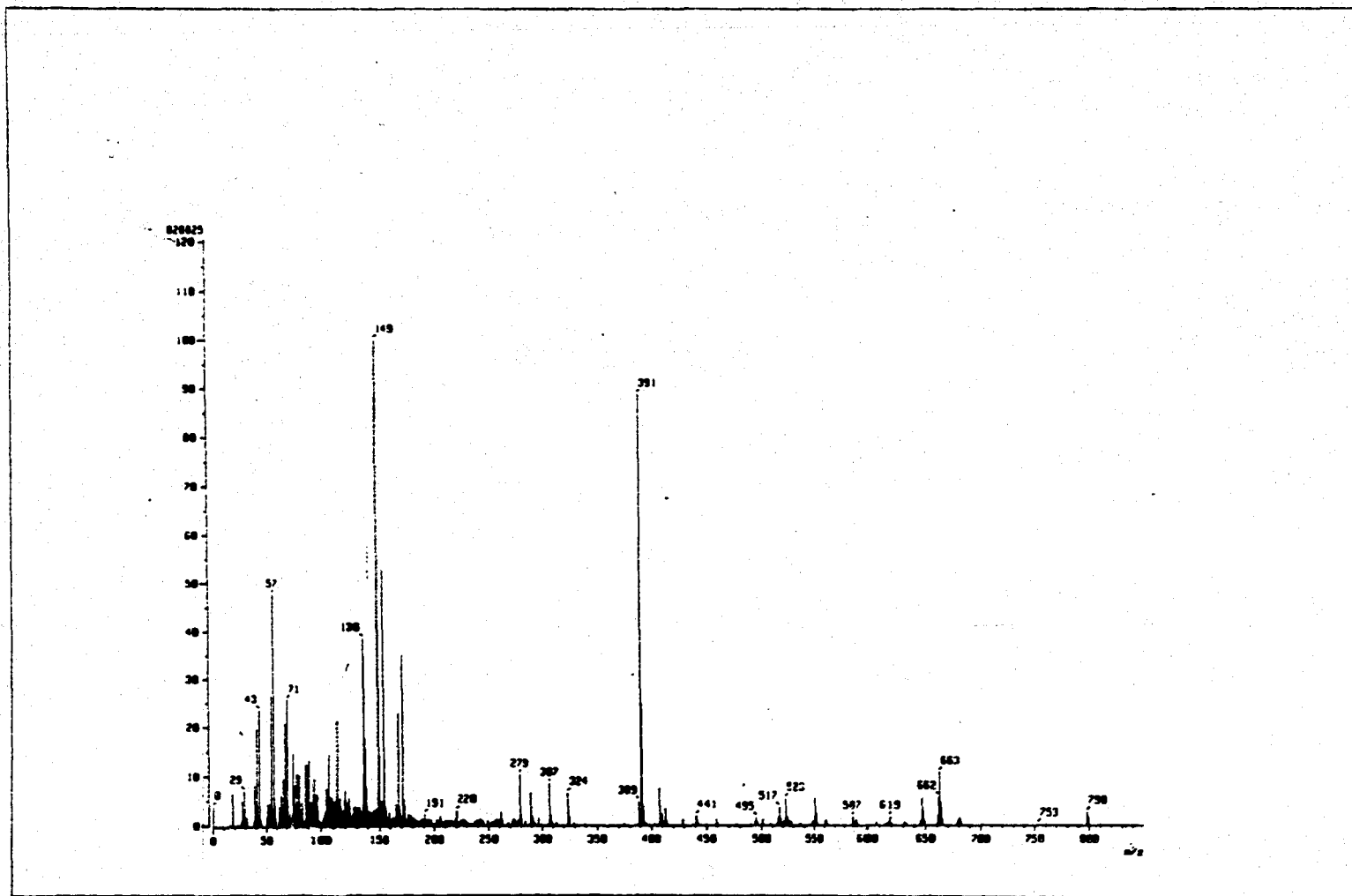
Espectro 22. EM (IE, 70 eV) de la sacarosa aislada de la pulpa



Espectro 23. EM (FAB⁺, 10 KV) de la sustancia aislada de la pulpa del extracto clorofórmico-alcálico.



Espectro 23. EM (FAB⁻, 10 KV) de la sustancia aislada de la pulpa del extracto clorofórmico-alcálico.



Espectro 24. EM (FAB⁻, 10 KV) de una sustancia aislada de la cáscara del extracto clorofórmico-alcálico.

XIV. BIBLIOGRAFIA

1. Gros, G. E., Pomillo, B. A., Seldes M. A. y Burton G., Introducción al estudio de productos naturales. Monografía no. 30, serie de química, Organización General de los Estados Americanos, Washington, D.C., 1-4, 109-129 (1985).
2. Cano, G.; *Taxonomía de plantas superiores*. Edit. Trillas, México, 284-86 (1994).
3. Weir, E.; *Botánica*. 5ª ed. Edit. Limusa, México 649-50 (1983).
4. Luna, C. M.; Estudio taxonómico de papas silvestres (*Solanum L.*) del altiplano Potosino-Zacatecano. Maestría en Ciencias, Colegio de Postgraduados, Universidad Autónoma Chapingo, México (1977).
5. Castillo, C. A.; Caracterización agronómica y morfológica de colectas de "papita güera" (*S. cardiophyllum* (Lindl.) y *S. ehrengergii* (Bitt.) Rydb). Maestría en Ciencias. Colegio de Postgraduados, Universidad Autónoma de Chapingo, México (1986).
6. Messiaen, M.; *Las hortalizas*. Blume Distribuidora S.A. México, 356-59 (1979).
7. Fersini, A.; *Horticultura práctica*. 2ª ed. Edit. Limusa, México, 407-16 (1988).
8. Macrae, R., Robinson, R., and Sadler M., *Encyclopedia of food science and nutrition*, Vol. VI. Ed. Academic. Press. Londres, 3672-86 (1993).
9. Bruneton, J.; *Elementos de fitoquímica y farmacognosia*. Edit. Acribia, Zaragoza España, 120-23 (1978).

10. Trease, E., Evans, G.; *Farmacognosia*. 13ª ed. Edit. Interamericana. México, 519-24, 590-95 (1991).
11. Domínguez, X.; *Métodos de Investigación Fitoquímica*. 4ª ed. Edit Limusa, México, 211-28 (1988)
12. Jadhav, S., Sharma, P. and Salunkhe, P.; "Naturally occurring toxic alkaloids in foods, *CRC Crit. Rev. Toxicol.* **9**, 21-104 (1981).
13. Esahak, A., Chakravarty, A. and Pakrashi, S.; Solanoforthine, a new steroidal alkaloid from *Solanum seafhorthianum*. A note on the mass spectrum of solanocapsine, *Tetrahedron*. **33**, 1371-77 (1977)
14. Murai, A., Yoshizawa, Y., Mizaki, H., Masumune, T. and Sato, N.; Biosynthesis of Phytuberin. *Chem. Lett.* 1377-78 (1987).
15. Harrison, D.; Steroidal alkaloids. *Nat. Prod. Rep.* **3**, 443-49 (1986).
16. Zitnak, A.; Isolation of new glycoalkaloids from the potato plant. *Proc. Can. Soc. Hortic. Sci.*, **4**, 92-99 (1965).
17. Sanford, L., Ladd, T., Sinden, S. and Cantelo, W.; Early generation selection of insect resistance in potato. *Am. Potato J.* **61**, 405-419 (1984).
18. Sinden, S., Sanford, L. and Webb R.; Genetic and environmental control of potato glycoalkaloids. *Am. Potato J.* **61**, 141-55 (1984).
19. Usubillaga, A., Paredes, A., Martínod, P. and Hidalgo, J.; Alkaloids of *Solanum ecuadorensis*. *Planta Med.* **23**, 286-289 (1973).

20. Bushway, A., Bushway, W., Belyea, P. and Bushway, R.; The proximate composition and glycoalkaloid content of three potato meals. *Am. Potato J.* **57**, 167-71 (1980).
21. Tschesche, R. and Brennecke, R.; Side chain functionalization of cholesterol in the biosynthesis of solasodine in *Solanum laciniatum*. *Phytochemistry*, **19**, 1449-1451 (1980).
22. Puri, R. and Bhatnagar, J.; Glycoalkaloids of *Solanum platanifolium*. *Phytochemistry*, **14**, 2096 (1975).
23. Sinden, S. and Sanford, L.; Origin and inheritance of solarmarine glycoalkaloids in commercial potato cultivars. *Am. Potato J.* **58**, 305-25 (1981).
24. Kaneko, K., Nitsu, K., Yoshida, N. and Mitsuhashi, H.; Structure of solanaviol, a new steroidal alkaloid from *Solanum aviculare*. *Phytochemistry*, **19**, 299-302 (1980).
25. Mahato, S., Sahu, P., Ganguly, A., Kasai, R. and Tanaka, O.; Steroidal alkaloids from *Solanum khasianum*: Application of ¹³C-NMR spectroscopy to their structural elucidation. *Aust. J. Chem.* **31**, 432-456 (1978).
26. Gregory, P., Sinden, S., Osman, S. and Chessin, D.; Glycoalkaloids of wild, tuber-bearing *Solanum* species. *J. Agric. Food Chem.* **29**, 1212-15 (1981).
27. Osman, S. and Sinden, S.; The glycoalkaloids of *Solanum demissum*. *Phytochemistry*, **21**, 2763-64 (1982).
28. Jain, S. and Sahoo, S.; Isolation and characterization of steroidal sapogenins and glycoalkaloids from tissue cultures of *Solanum verbascifolium* linn. *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 1765-67 (1981).

29. Usubillaga, A.; Estructura de la solamaladina, un nuevo alcaloide del *Solanum hypomalacophyllum* Bitter. *Rev. Latinoamer. Quim.* **4**, 32-4 (1973).
30. Usubillaga, A., Seelkopf, C., Karle, I., Daly, J. and Witkop, B.; The structure of solaphyllidine, a novel 4-ketosteroidal alkaloid. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 700-02 (1970).
31. Mahmood, U., Shunkula, Y. and Thakur, R.; Non-alkaloidal constituents from *Solanum torvum* leaves. *Phytochemistry*, **22**, 167-69 (1982).
32. Rowan, R., Macdonald, P. and Skipp, R.; Antifungal stress metabolites from *Solanum aviculare*. *Phytochemistry*, **22**, 2102-04 (1983).
33. Saijo, R., Fuke, C., Murakami, K., Nohara, T. and Tomimatsu, T.; Two steroidal glycosides, aculeatiside A and B from *Solanum aculeatissimum*. *Phytochemistry*, **22**, 733-36 (1983).
34. Ali, E., Chakravarty, A., Das, B. and Pakrashi, S.; Studies on Indian medicinal plants. Part 77. Structure and Stereochemistry of some new steroidal alkaloids from *Solanum pseudocapsicum* and *Solanum giganteum* by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 467-74 (1984).
35. El Kheir, M. and Salith, H.; Investigation of the alkaloidal content of *Solanum dubium* L. growing in Sudan, *Fitoterapia*, **50**, 255-58 (1979).
36. Bird, J., Collins J. and Eastwood, W.; Soladunalinidine, a new dibasic analogue of tomatidine extracted from *Solanum dunaliaum*. *Aust. J. Chem.* **32**, 611-17 (1979).
37. Sanford, L., Ladd, T., Sinden, S. and Cantelo, W.; Early generation selection of insect resistance in potato. *Am. Potato J.* **61**, 405-419 (1984).

38. Sinden ,S., Sanford, L. and Webb, R.; Genetic and enviromental control of potato glycoalkaloids, *Am. Potato J.* **61**, 141-55 (1984).
39. Tingey, W.; Glycoalkaloids as pest resistance factors, *Am. Potato J.* **61**, 157-67 (1984).
40. Krishna-Kumari, G., Jagan, Mohan L., Kaneko. K. and Mitsushasi, H.; Solanopubamides A and B two further steroidal alkaloids from *Solanum pubescens*. *Phytochemistry*, **25**, 2003-004 (1986).
41. Harborne, J.; *Phytochemical Methods*. 2^a ed, Edit. Chapman and Hall, U.S.A. (1984) 192-200.
42. Baker, D., Keeler, R. and Gaffield, W.; Lesiones of potato sprout and extracted potato sprout alkaloid toxicity in syrian hamsters. *Clinic. Toxicol.* **25**, 199-208 (1987).
43. Fewell, A. and Roddick, J.; Interactive antifungal activity of the glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine. *Phytochemistry*, **33**, 323-28 (1993).
44. Metzger-Leubner, G. and Amrhein, N.; The distribution of hydroxycinnamoylputrescines in different organs of *Solanum tuberosum* and other solanaceus species. *Phytochemistry*, **32**, 551-556 (1993).
45. Friedman, M., Rayburn, J. and Bantle, J.; Developmental toxicolgy of potato alkaloids in the frog embryo teratogenesis assay-xenopus (fetax). *Id.Chem.Toxicol.* **29**, 537-47, (1991).
46. Saito, K., Horie, M., Hoshino, Y. and Nose, N.; High-performance liquid chromatographic determination of glycoalkaloids in potato products. *J. Chromatogr.* **508**, 141-47 (1990).

47. Lin, C., Chung, M. and Lin, S.; Steroidal alkaloids from *Solanum capsicastrum*. *Phytochemistry*, **26**, 305-07 (1987).
48. Slanina, P.; Solanine (glycoalkaloids) in potatoes: toxicological evaluation. *Id. Chem. Toxic.* **28**, 759-61 (1990).
49. Guseva, A. and Pasenhinichenko, V.; Enzymatic degradation of potato glycoalkaloids, *Biokhimiya* **22**, 792-98 (1957).
50. Friedmann, M. and Henika, P.; Absence of genotoxicity of potato alkaloids α -chaconine, α -solanine and solanilidine in the ames salmonella and adult and foetal erythrocyte micronucleus assays. *Id. Chem. Toxic.* **30**, 689-94 (1992).
51. Fitzpatrick, T. and Osman, S.; A comprehensive method for determination of total potato glycoalkaloids. *Am. Potato J.* **51**, 318-323 (1974).
52. Slanina, P.; Solanine (glycoalkaloids) in potatoes toxicological evaluation. *Id. Chem. Toxic.* **28**, 759-761 (1990)
53. Zitnak, A. and Jhonston, G.; Glycoalkalid content of b5141-6 potatoes. *Am. Potato J.* **47**, 256-60 (1970).
54. Smittle, D.; A comparison and modification of methods of total glycoalkaloids analysis *Am. Potato J.* **48**, 410-13 (1971).
55. Porter, W.; A note on the melting point of α -solanine, *Am. Potato J.*, **49**, 402-406 (1972).
56. Wang, S., Bedford, C. and Thompson, N.; Determination of glycoalkaloids in potatoes with a bisolvent extraction method. *Am. Potato J.* **49**, 302-09 (1972).

57. Wilson, J. and Frank, J.; The effect of systemic pesticides on total glycoalkaloid content of potato tubers at harvest. *Am. Potato J.* **52**, 179-83 (1975).
58. McCollum, G, and Sinden, S.; Inheritance study of tuber glycoalkaloids in a wild potato, *Solanum chacoense* bitter, *Am. Potato J.* **56**, 95-110 (1979).
59. Bushway, R., Wilson, A. and Bushway, A.; Determination of total glycoalkaloids in potato tubers using a modified titration method. *Am. Potato. J.* **57**, 561-65 (1980).
60. Sinden, S., Sanford, L. and Osman, S.; Glycoalkaloids and resistance to the Colorado potato beetle in *Solanum chacoense* Bitter. *Am. Potato J.* **57**, 331-43 (1980).
61. Coxon, D.; Methodology for glycoalkaloid analysis. *Am. Potato J.* **61**, 169-83 (1984).
62. Osman, S., Herb, S., Fitzpatrick, T. and Sinden, S.; Commersonine a new glycoalkaloid from two solanum species, *Phytochemistry*, **15** 1065-67, (1976).
63. Itho, T., Tamura T. and Matsumoto, T.; Triterpene alcohols in the seeds of solanaceae. *Phytochemistry*, **16**, 1723-26 (1977).
64. Alemmany, S.; *Prácticas de bioquímica*. Edit. Acribia, Zaragoza España,) 175-76, 312-15 (1967).
65. Icochea, A. T.; *Compendio de Enfermedades de la papa*. Centro Internacional de la papa, (1980).
66. Fiegl, F.; *Pruebas a la gota en análisis orgánico*, Ed. El Manual Moderno, México 131, 138-40, 195-98, (1978).

67. Clarke, G.; Isolation and identification of drugs. Vol. I. The Pharmaceutical Press. London, 123-33 (1975)
68. Herb, F., Fitzpatrick, T. and Osman, S.; Separation of potato glycoalkaloids by gas chromatography. *J.Agric.Food.Chem.* **23**, 520-23 (1975).
69. Osman, F. and Sinden, S.; Analysis of mixtures of solanidine and demissidine glycoalkaloids containing identical carbohydrate units. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 955-57, (1977).
70. Ripperger, H. and Porzel, A., (23S)-23-hidroxyolasodine from two *Solanum* species. *Phytochemistry* **30**, 1299-1301 (1991).
71. Huntin, E. and Torsell, K.; Alkaloid-screening of swedish plants. *Phytochemistry.* **4**, 425-433 (1965).
72. Kusano, G., Beisler, J. and Sato, I.; Steroidal constituents of *Solanum xanthocarpum*. *Phytochemistry.* **12**, 397-401 (1973).
73. Nishie, K., Gumbmann, R. and Keyl A.; Pharmacology of solanine. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **19**, 81-92 (1971).
74. Adam, G., Houg, H., Lischewski, M. and Khoi, N.; A new steroidal alkaloid from *Solanum hainanense*. *Phytochemistry.* **17**, 1070-1071 (1978).
75. Atta-ur-Rhaman; Handbook of natural products data. Diterpenoid and Steroidal Alkaloids Vol I. Ed. Elseiver, London, 493-631 (1990).
76. Boll, P.; Alkaloidal glycosides from *Solanum dulcamara*. *Acta Chem. Scan* **16**, 1819-30 (1962).

77. Martello, R. and Farnsworth, N.; Observations on the sensitivity several common alkaloid precipitating reagents. *Lloydia*. **25**, 176-85 (1962).
78. Kessar, S., Gupta, Y., Singh, M. and Mahajan, R.; Synthetic studies in steroidal sapogenins and alkaloids- X: Syntheses of Tomatid-5-ene-3 β -ol and solasodine. *Tetrahedron*. **27**, 2869-75 (1971).
79. Zaitschek, D. and Segal, R.; The solasodine content of *solanum incaum*. *Lloydia*, **35**, 192 (1972).
80. Ripperger, H. and Porzel, A.; N-hidroxisolasodine from *Solanum robustum*. *Phytochemistry* **31**, 1837-39 (1992).
81. Usubillaga, A., De Castellano, G., Hidalgo, J., Guevara, C., Martinod, P. and Paredes, A.; Solaquidina, a new steroidal alkaloid from *Solanum pseudoquina*. *Phytochemistry*. **16**, 1861-62 (1977).
82. Sato, Y., Kaneko, H., Bianchi, E. and Kataoka, H.; Alkaloids from *Solanum congestiflorum*. *J. Org. Chem.* **34**, 1577-82 (1969).
83. Bird, G., Collins, D., Eastwood, F., Gatehouse, B., Jozsa, A. and Swan, J.; New steroidal alkaloids from *Solanum callium*. *Tet. Lett.* **40**, 3653-56 (1976).
84. Paseshnichenko, V. and Guseva, A.; Quantitative determination of Potato glycoalkaloids and their preparative separation. *Biochemistry*, **21**, 606-610 (1956).
85. Silverstein, R., Bassler, G. and Morrill, T.; Spectrometric identification of organic compounds. 4^a ed., Ed. John Wiley and Sons., New York, U.S.A. 95-179, (1981).

86. Creswell, C., Runquist, O. and Campbell, M.; *Spectral analysis of organic compounds*. Ed. Burgess Pub. Co., Minneapolis, U.S.A. 55-92, (1972).
87. Seibl, J.; *Espectrometría de masas*. Ed. Alhambra, Madrid, España, 19-54, 201, (1973).
88. Kochetkov, N., Chizhov, O. and Molodtsov, N.; Mass spectrometry of oligosaccharides. *Tetrahedron*, **24**, 5587-93 (1964).
89. Jork, H., Funk, W., Fischer, W. and Wimmer, H.; *Thin layer chromatography-reagents and detection methods*, Vol I. Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 187, 206-09, (1990).
90. Lin, C., Chai-Ming, L., Ming-Kung, C. and Kim-Hong, G.; The citotoxic principles of *Solanum incanum*. *J. Nat. Prod.* **56**, 513-16, (1996).
91. Lederkremer, R. y Varela, O.; Hidratos de carbono, monografía No.32, serie de química, Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., (1985).
92. Haverkamp, J., Dongen, van C. and Vliegthart, G.; PMR and CMR spectroscopy of methyl 2,3,4,6-tetra-O-methyl- α - and - β -D-glucopyranoside. An application to the identification of partially methylated glucoses. *Tetrahedron*. **29**, 3431-49, (1973).
93. Wray, V.; The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of the deoxyfluoro-D-glucoses, 2-deoxy-2-fluoro-D-manosa and 4-deoxy-D-galactose. Orientational and substituent effects upon ^{13}C . *J. Chem. Soc. Perkin II*. 1598-1605, (1976).
94. Tökés, L., Jones, G. and Djerassi, C.; Mass spectrometry in structural and stereochemical problems CLXI. Elucidation of the course of the characteristic ring D fragmentación steroids. *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5465-77, (1968)

95. Grover, H. and Sthothers, J.; C-13 nuclear magnetic resonance studies. Examination of the long-range shielding effects of the hydroxyl group in alicyclic systems. *Can. J. Chem.* **52**, 870-88 (1974).
96. Budzikiewickz, H.; Zum massenspektroskopischen fragmentierungsverhalten von steroidal kaloiden. *Tetrahedron.* **20**, 2267-78 (1964).