UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO INICIAL DE LA ESCOBILLA
(Gutierrezia sp. Compositae)

DR. FRANCISCO GIRAL GONZALEZ
DONACION
1998

MARIA ESTHER PEREZ REYES

Q U I M I C O

1 9 6 7

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

A mi madre como recompensa
a todos sus esfuerzos realizados

Maestra Bertha
Con mucho cariño y agrade-
cimiento a todos por otra
vez
Mª Cristina Pérez Ruge

Al Doctor Francisco Giral González
agradeciendo su valiosa cooperación

PRESIDENTE : Dr. FRANCISCO GIRAL GONZALEZ
VOCAL : Dr. FRANCISCO SANCHEZ VIESCA
SECRETARIO : BERTA SOTO DE VILLATORO
1er. SUPLENTE : RAQUEL MARIEL HERRERA
2do. SUPLENTE : MA. DE LOS ANGELES RODRIGUEZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : LABORATORIO DE FITOQUIMICA

MARIA ESTHER PEREZ REYES
Dr. Francisco Giral Gonzalez.

CAPITULOS

I.- PARTE TEORICA

a) Plantas tóxicas para el ganado

b) El género Gutierrezia

II.- PARTE EXPERIMENTAL

a) Pruebas cualitativas y cuantitativas

b) Extracción con solventes sucesivos

c) Aislamiento y caracterización de substancias

III .- DISCUSION Y CONCLUSIONES.

I PARTE TEORICA.

a) PLANTAS TOXICAS PARA EL GANADO.- Entre las plantas tóxicas para el ganado podemos citar las siguientes:

1) Alfombrilla (Drymaria arenarioides).- Esta planta pertenece a la familia de las Caryophyllaceae.

Se cree que la causa de su toxicidad se debe a la persencia de una saponina y al oxalato ácido de potasio, pero en los últimos análisis efectuados se ha encontrado como más probable un alcaloide que se está estudiando.

Toda la parte aerea es tóxica para los vacunos. Sin embargo, parece que al ganado caballar no lo afecta.

En los casos de envenenamiento por alfombrilla se ha observado que los animales mueren en una forma tranquila, sin dejar rastros de excitación, vacunos a los cuales se suministraron cantidades variables de esta hierba desde 100 gr. hasta 700 gr. por animal, murieron dentro de las 12 horas a las 36 horas siguientes sin manifestaciones externas notables.

2) Cadillo (Xanthium canadense).- Pertenece a la familia de las Compositae.

Esta planta presenta un doble perjuicio a los animales:

a) mecánico.- por las espinas de sus frutos

b) tóxico .- debido a un glucósido.

además de que en su habitat resulta facil su expansión. La

semillas y las plantas tiernas son más tóxicas que las plantas ya maduras; los animales más susceptibles de envenenamiento son los cerdos, los vacunos y los ovinos.

Los animales afectados presentan los siguientes sintomas:

a) depresión

b) debilidad general

c) pulso debil

d) respiración dificil

e) movimientos espasmódicos.

3) Coniza (Conyza Coulteri).- Esta planta pertenece a la familia de las Compositae.

El ganado ovino parece ser el más afectado por la conyza, aunque se han dado casos de envenenamiento en vacunos.

En experimentos llevados a cabo en los Estados Unidos, se encontró que unas ovejas que comieron conyza en cantidad equivalente al 3% de su peso fueron envenenados en un periodo de tres días después de la ingestión.

4) Hierba Lechosa (Asclepias latifolia).- Pertenece a la familia de las Asclepiadaceae.

La hierba lechosa es tóxica tanto a los vacunos como a los ovinos y caprinos, siendo más peligrosa en estado joven antes de florear. La planta ya madura no constituye un problema.

En experimentos llevados a cabo en los Estados Unidos se ha encontrado que vacunos que coman un 0,5% del peso de su cuerpo de hierba lechosa, se ven seriamente afectados, mientras que un 1.5% es fatal para las ovejas.

Los animales que han comido mucha hierba lechosa tierna muestran los síntomas siguientes:

a) salivación excesiva seguida de dolores abdominales.

b) gran inquietud nerviosa.

5) Hierba Loca (Astragalus mollissimus).- Pertenece a la familia de las Leguminosae.

Un alcaloide llamado locoína es el causante de los efectos tóxicos de la hierba loca. Toda clase de animales pueden ser afectados al comer esta hierba en estado joven pero por lo general el ganado caballar es el más susceptible.

El envenenamiento más grande y grave se presenta al ingerir los animales gran cantidad de hierba loca, pudiendo presentarse también en forma crónica cuando comen pequeñas cantidades por algún tiempo.

Entre los síntomas más característicos podemos incluir:

a) nerviosismo extremo

b) pérdida del control muscular.

6) Lechuguilla (Agave lecheguilla).- Pertenece a la familia de las Amarylidaceae.

Los efectos tóxicos de la lechuguilla se deben a la acción de dos substancias:

a) agente fotodinámico

b) se cree que es una saponina.

La mayoria de las muertes se deben a ésta última.

Los síntomas externos del fotosensitivismo (enfermedad producida por la reacción de la piel a la luz del sol después de que el animal ha ingerido una substancia o agente fotodinámico presente en ciertas plantas como la lechuguilla.) se acentúan con la luz directa del sol. El envenenamiento especialmente en cabras y ovejas, puede presentarse tan solo con que los animales coman el 1% de su peso de lechuguilla.

7) Palmilla o Sacahuiste (Nolina texana).- Pertenece a la familia de las Liliaceae.

Las flores y los frutos contienen una toxina que afecta el hígado y los riñones. Esta al asociarse con el forraje verde que come el animal se hace fotocinámica causando fotosensitivismo (al igual que la lechuguilla). Es venenosa principalmente para el ganado lanar, en el cual el consumo del 1% de palmilla en relación con el peso de su cuerpo causa la muerte. Afecta también a los vacunos y a los caprinos, aunque en menor grado.

8) Senecio (Senecio longilobus).- Esta planta pertenece a la familia de las Compositae.

Se cree que la toxicidad del Senecio sea debida a un alcaloide. Las hojas son más tóxicas que el tallo, especialmente las hojas tiernas. El ganado vacuno es el más susceptible a esta hierba, aunque los equinos también pueden sufrir envenenamientos.

9) Telempacate (Baileya multirradiata).- Pertenece a la familia de las Compositae.

Es tóxica principalmente para el ganado menor, tanto en estado verde como en estado seco, bastando de 8 a 16 Kg de planta fresca para matar a una oveja. Los vacunos casi no la comen.

Los primeros síntomas son la aparición de una baba verduzca, seguida de gran debilidad. Los animales afectados arquean el lomo, permanecen inapetentes y casi sin moverse.

10) Toloache (Datura stramonium).- Pertenece a la familia de las Solanaceae.

El toloache (contiene los alcaloides tóxicos llamados hiosciamina, atropina y escopolamina), todas las partes de la planta son venenosas, especialmente las simillas. Los vacunos son los más afectados, pero ocasionalmente los cerdos, ovejas y caballos pueden resultar envenenados al comer esta hierba. Alrededor de 500 gr. de esta planta pue-

den ser fatales para los vacunos.

11) Trompillo (Solanum elaeagnifolium).- Pertenece a la familia de las Solanaceae.

Las hojas y los frutos contienen una glucosa alcaloide llamada solanina.

El fruto es tóxico tanto en estado verde como seco. En experimentos hechos en los Estados Unidos se encontró que terneras que comieron del 0.1% al 0.3% del peso de su cuerpo de frutos de trompillo, murieron. Aunque es una planta que no come mucho el ganado, puede presentarse casos de envenenamiento al concentrar animales en lugares muy infestados con esta hierba.

b) Género Gutierrezia.- La Gutierrezia es un género de compositae Asteriae que se encuentra en la parte occidental de América, México, América Central y del Sur. El género es poco conocido botánicamente; se han descrito varias especies pero no se han logrado hacer estudios taxomómicos intensivos de ellos. Además, tampoco se han hecho estudios morfológicos ni citológicos solo se ha estudiado su distribución y ecologia.

Entre las especies menos estudiadas están las de América del Sur.

El trabajo desarrollado no ha sido aún sistematizado, a pesar de haberse estudiado mas detalladamente las especies de América del Norte, el objeto principal es que ese estudio aún incompleto permita aclarar la taxonomía y proporcionar toda la información util.

Entre las Gutierrezias, la sarathrae es la más ampliamente distribuida en todo el norte de América, especies de éste género han sido encontradas por toda la región extendiendose desde el norte de México hasta Canadá. Crece también en California y Baja California México.

La Gutierrezia califórniana se restringe al area de San Francisco y Baja California.

Escobilla o Hierba de la escoba.- (Gurierrezia microcephala).- Pertenece a la familia de las Compositae.

Es una planta perenne de 20 a 35 cm. de altura con

una gran cantidad de tallos delgados y correosos, ligeramente decumbentes que arrancan desde la base; las hojas son alternas, delgadas de 1 a 2 mm. de ancho y de 10 a 15 mm. de largo, las cabezuelas florales son de color amarillo y se encuentran en gran número en la parte final de los tallos. La especial disposición de los tallos y la corta longitud de las hojas hacen que se les aplique el nombre de escobilla o hierba de la escoba.

Distribución.- En casi todo el estado de Chihuahua es común encontrar esta hierba, siendo más abundante en lugares de disturbio en potreros sobrepastoreados y a orillas de las carreteras. Es un indicador de sobrepastoreo excesivo, Sin embargo el ganado rara vez la come.

Se ha encontrado desde Ciudad Juarez hasta el sur de Jimenez y Escalon, internandose mas al sur hasta la Laguna.

Síntomas.- Los animales que han comido abundante escobilla presentan los siguientes síntomas:

a) pérdida del apetito

b) lomo encorvado

c) pereza de movimientos y en algunos casos una hematuria pronunciada dentro de las 24 horas a las 48 horas después de los síntomas iniciales.

Se tiene cierta evidencia de que los animales alimentados con esta hierba han abortado, pero este hecho no se ha comprobado en su totalidad.

Necropsias han revelado un congestionamiento del hígado, de los riñones y una ulceración del cuajar y la primera porción del intestino delgado.

II PARTE EXPERIMENTAL

Se ha visto que muchas de las familias de las compuestas dan pruebas falsas de alcaloides en puebas cualitativas directas, esto se ha podido comprobar con una reacción semicuantitativa.

En este caso particular resultó lo siguiente:

a) Pruebas cualitativas:

1) Se pesaron 20 gr. de la planta ya molida y se agregó amoníaco dejandoló a la intemperie hasta que la planta estuvo seca, a continuación se extrajo con cloroformo en un soxhlét durante 3 horas aproximadamente y luego en un embudo de separación se extrajo la fracción clorofórmica con agua acidulada (H_2SO_4 al 5%).

En la fracción acuosa se hizo la reacción de Mayer (yoduro mercúrico potásico) que consistió en tomar una pequeña porción de la fracción acuosa y agregarle unas gotas del reactivo de Mayer, la aparición de un precipitado indica la presencia de un alcaloide. El resultado de la prueba fué positiva.

2) La segunda prueba cualitativa que se hizo fué tratando la planta directamente con solución de H_2SO_4 al 5% dejandola macerar durante aproximadamente tres días al fin de los cuales la reacción de Mayer dió ligeramente positiva. A los cinco días se volvió a hacer la reacción y dió positiva.

Prueba semicuantitativa.- Se partió de 25 gr. de la planta molida.

Método de extracción.- La extracción se hizo en un soxhlet, agregando 100 ml. de cloroformo, durante aproximadamente tres horas.

Después de la extracción se destiló el cloroformo a un volumen no muy pequeño, se extrajo con H_2SO_4 al 5%, tres porciones de 50 ml. se agregó amoniaco hasta pH alcalino, después se extrajo en porciones sucesivas con cloroformo se evaporó a seco en B. M. se disuelve en cloroformo y se calienta durante 15 minutos.

Una vez disuelto el residuo en cloroformo se añadió 15 cc. de H_2SO_4 quincuagésimo normal, se eliminó el cloroformo por evaporación, se enfrió y valoró el exceso de ácido con NaOH quincuagésimo normal, empleando rojo de metilo como indicador.

Como los cc. de NaOH quincuagésimo normal gastados en la titulación son iguales a los que se agregaron de ácido súlfurico quincuagésimo normal. La prueba semicuantitativa resultó ser negativa.

Con estos resultados se decidió hacer una serie de extracciones con diferentes solventes.

b) Extracciones sucesivas.- Se partió de 5 Kg. de la planta y el primer paso que se llevó a cabo fué la molienda.

Molienda.- Esta se efectuó hasta tener un polvo muy fino.

Extracción.- Se hizo una extracción en continuo con varios solventes, en un aparato que se adaptó como soxhlet.

La primera extracción se hizo con heptano. Se estuvo extrayendo durante aproximadamente una semana. Después de la cual se destiló el heptano hasta que el extracto heptánico tuvo una consistencia de jarabe. Este extracto jaraboso se pasó a un vaso de precipitados y se dejó secar en un desecador al vacio.

El extracto seco pesó: 44.1 gr.

Después de la extracción heptánica se hizo una extracción con cloroformo. Una vez terminada la extracción, se destiló el disolvente hasta consistencia de jarabe del extracto y se eliminó el resto del disolvente en desecador al vacio.

El extracto seco pesó: 105 gr.

A continuación se hizo una extracción con metanol, se procedió en la misma forma que en los casos anteriores, solo que aquí al estar destilando el solvente apareció en el extracto un precipitado amorfo, se continuó destilando.

El extracto seco pesó: 374.9 gr.

Tanto en éste último extracto como en los anteriores se hicieron pruebas con el reactivo de Mayer (yoduro mercúrico potásico) para ver si existían alcaloides en alguno de los extractos. Resultando lo siguiente:

EXTRACTO:	PRUEBA DE ALCALOIDES:
HEPTANICO	negativa
CLOROFORMICO	ligeramente positiva(+)
METANOLICO	ligeramente más positiva que el extracto anterior (++)

Una prueba que se hizo en el extracto metanólico fué tratar una parte del extracto diluído con unas gotas de solución de cloruro férrico, con el objeto de saber si había OH de tipo fenólico. Al hacer la reacción dió un precipitado de color verde sucio.

En base a estos resultados se prefirió trabajar primeramente con el extracto alcoholico, del cual se trató de extraer una base nitrogenada que se suponía existía.

De esta manera el extracto concentrado se alcalinizó fuertemente y se extrajo con eter, luego la fracción eterea se extrajo con agua acidulada (ácido sulfúrico al 5%) y ésta última con eter.

En este paso se hicieron unas cromatografías en placa con el objeto de saber cuantos alcaloides$^+$ existían, las cuales fueron preparadas en la forma siguiente:

6 gr. de silica Gel G.

15 ml. de solución de potasa 0.5N.

Se agregó solución de potasa con el objeto de retener mejor los alcaloides$^+$ en caso de tenerlos.

Las placas se corrieron en dos sistemas de disolventes y con dos extractos diferentes.

Sistemas

a) cloroformo-metanol (1 : 9)

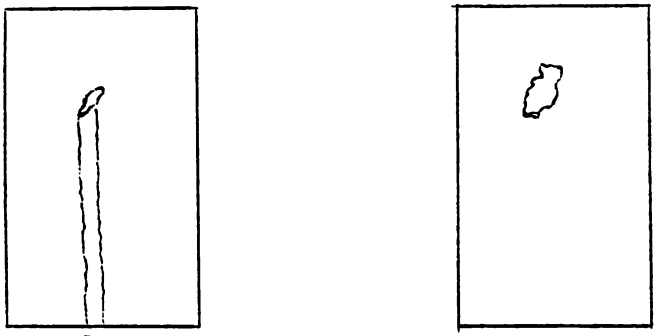
b) cloroformo-metanol (3 : 7)

Extractos

1) extracto clorofórmico que proviene de alcalinizar directamente la planta con NH_4OH y extraerla con el solvente.

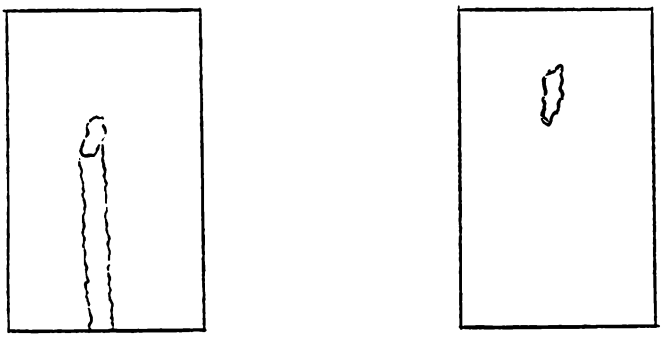
2) el extracto alcoholico alclinizado extraído con eter luego con agua acidulada y por último con cloroformo.

Sistema a



1 2

Sistema b



1 2

Las placas fueron reveladas con reactivo de Dragendorff's y se observó una mancha muy tenue.

C Como al tratar de eliminar todo el solvente, se observó que aún el extracto estaba impuro (al tomar las placas) se volvieron a hacer las extracciones y la última fracción acuosa se extrajo con cloroformo.

A continuación se hace un pequeño esquema de lo que se hizo hasta aquí-

MOLIENDA → EXTRACCION HEPTANICA → EXTRACCION CIOROFORMICA

EXTRACCION HEPTANICA ↓ Reacción Mayer (-)

EXTRACCION CIOROFORMICA ↓ Reacción Mayer (+)

EXTRACCION ALCOHOLICA → (NaOH) EXTRACCION CON AGUA ACIDULADA (H_2SO_4 al 5%) → (NH_4OH) EXTRACCION ETEREA

EXTRACCION ALCOHOLICA ↓ Reacción Mayer (++)

EXTRACCION CON AGUA ACIDULADA (H_2SO_4 al 5%) → (NH_4OH) EXTRACCION ETEREA → EXTRACCION CON AGUA ACIDULADA (H_2SO_4 al 5%) → (NH_4OH) EXTRACCION CIOROFORMICA

La adición de NH_4OH en todos los casos fué hasta reacción fuertemente alcalina.

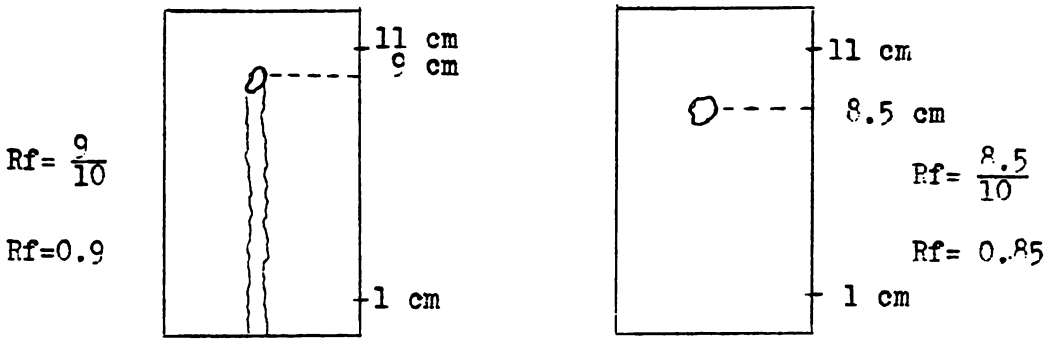
El extracto cloroformico obtenido se secó con sulfato de sodio anhidro y se destiló el cloroformo hasta tener aproximadamente unos 100 ml. del extracto.

Se volvieron a hacer placas de este extracto.

Sistemas

1) metanol-cloroformo (5:5)

2) metanol-cloroformo (7.5:2.5)



En el primer sistema la mancha aparece más definida

Las placas revelaron con:

a) yodo

b) con el reactivo de Dragendorff's especifico para alcaloides.

Se observó que las placas reveladas con yodo dieron una mancha perfectamente definida y con el reactivo de Dragendorff's la mancha era muy tenue.

Del extracto se aisló un polvo muy fino cuyo punto de fusión es muy elevado (350 C con descomposición produciendo un olor a H_2S.

Este producto pesó 1.21 gr.

A continuación se empezó a trabajar con el extracto etereo, al concentrarlo precipitó un polvo que se filtró y secó.

El punto de fusión determinado fué de 185 C, se trató de obtener más producto del extracto etereo, agregando alcohol para romper el equilibrio, el precipitado obtenido tenía un aspecto coloidal, este nuevo producto se filtró y disolvió en acetona, en este solvente el precipitado tiene mejor consistencia.

Para lograr una mejor cristalización se probaron los siguientes sistemas de disolventes:

1) alcohol a 80° .- se obtiene un precipitado amorfo.

2) cloroformo.- es completamente soluble

3) acetato de etilo.- es completamente soluble

4) acetona - agua.- se obtiene un precipitado

5) isopropanol .-no es soluble

6) isopropanol - agua.- se obtiene un precipitado

7) acetona - hexano.- completamente soluble.

8) cloroformo - metanol .- precipita.

El sistema más conveniente fué el de acetona - agua.

De esta manera se hicieron varias cristalizaciones hasta obtener un producto cuyo punto de fusión fluctúa entre los 58-60°C.

La primera substancia que se aisló del extracto etereo también se purificó hasta obtener un punto de fusión de 275-280°C.

DISCUSION

El primer producto obtenido se aisló del extracto clorofórmico. Solo que a éste producto no se le dió mucha importancia debido a su elevado punto de fusión ($>350^{o}C$) lo cual hacía suponer se trataba de una sal inorgánica.

El segundo producto que se separó, se extrajo de la fracción eterea, el cual tiene un punto de fusión de $275^{o}C$-- $280^{o}C$.

De esta substancia se aislaron 50 mg. a los cuales se les determinó lo siguiente:

Espectro infrarojo - según el cual se tiene:

a) grupo OH banda en 3375 cm^{-1}

b) grupos CH_2 y CH_3 bandas en 2925 y 2850 cm^{-1} respectivamente.

Analisis elemental.-

% de C 70.29

% de H 9 .97

% de O 16.56

El tercer producto aislado se separó de la fracción eterea, el cual tiene un punto de fusión de 58 a $60^{o}C$

Se aislaron 1.8 gr. de los cuales se tienen los siguientes datos:

Punto de fusión : $58-60^{o}C$

Espectro infrarojo.- Segun él podemos suponer que se trata de una substancia alifática de cadene larga con probablemente cuatro grupos CH_2, o más (banda en 720 cm^{-1} con un grupo carbonilo (banda en 1720 cm^{-1})

Analisis elemental.-

% de C 72,91

% de H 12,28

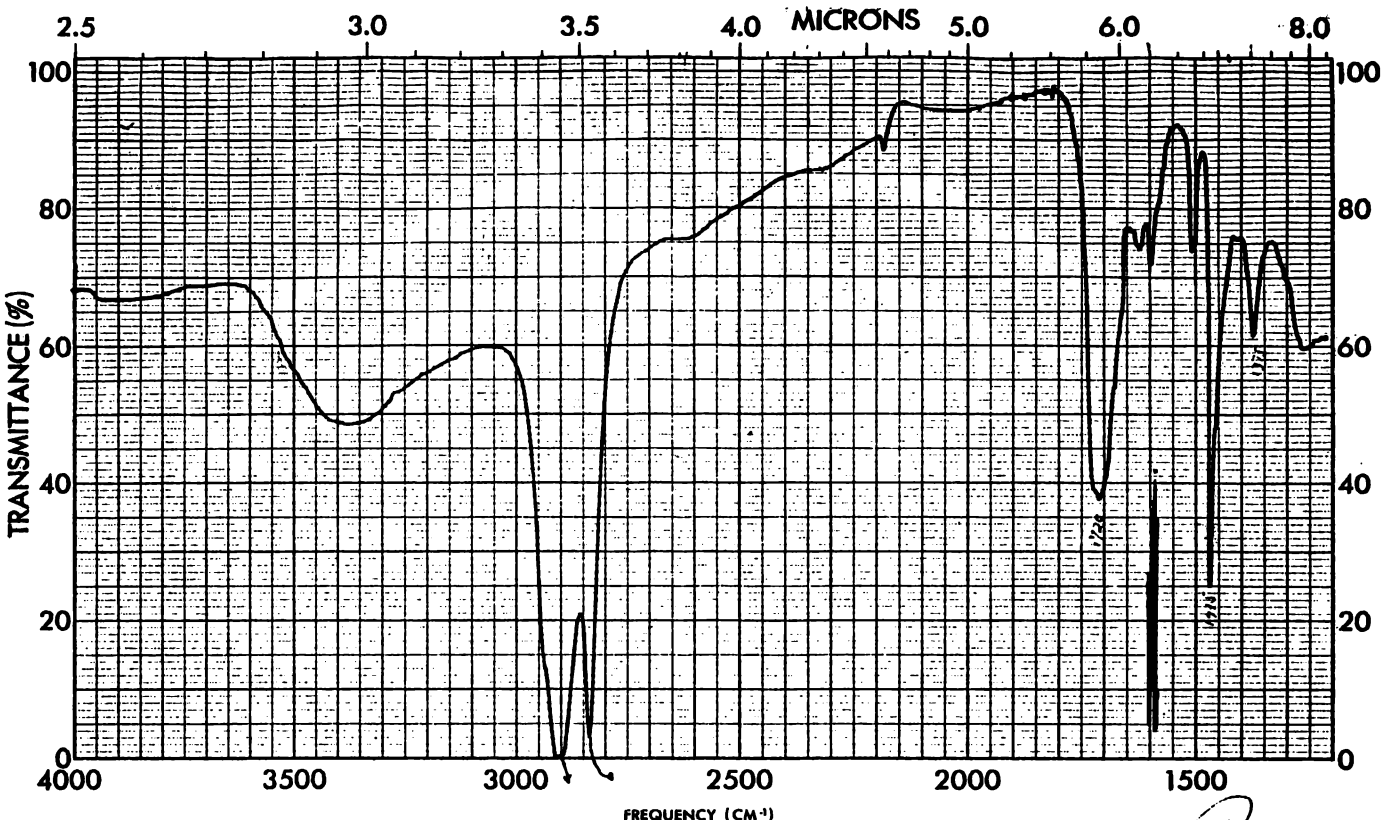
% de O 9,62

Si se parte de la base que nuestra substancia corresponde a la de una substancia que tiene un grupo carbonilo de tipo ester, se podrían proponer varias fórmulas brutas, tales como

$C_{22}H_{44}O_2$	$C_{22}H_{42}O_2$	$C_{22}H_{40}O_2$
% de C 77.58	% de C 78.04	% de C 78.51
% de H 13.02	% de H 12.50	% de H 11.98
% de O 9.40	% de O 9.46	% de O 9.51

Si la substancia en cuestión no corresponde a la de tener un grupo carbonilo de tipo ester la fórmula general que resultaría en cada uno de los casos anteriores sería :

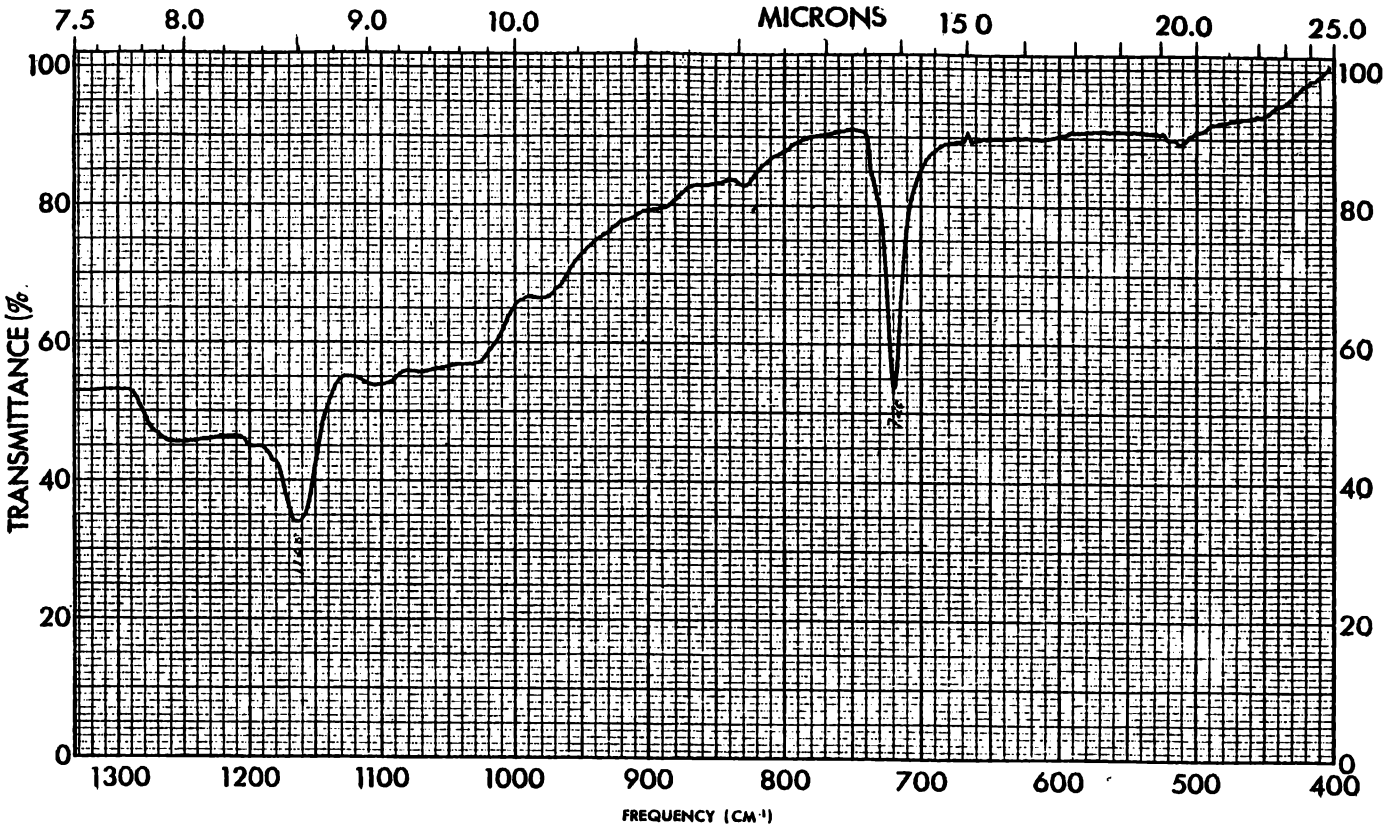
$(C_{11}H_{22}O)_n$ $(C_{11}H_{21}O)_n$ $(C_{11}H_{20}O)_n$



SAMPLE L-55 Tercer producto aislado	CURVE NO. 1237	SCAN SPEED fast	OPERATOR
ORIGIN	CONC.	SLIT	DATE
SOLVENT KBr	CELL PATH	REMARKS pastilla	
	REFERENCE aire		

PART NO. 337-1203

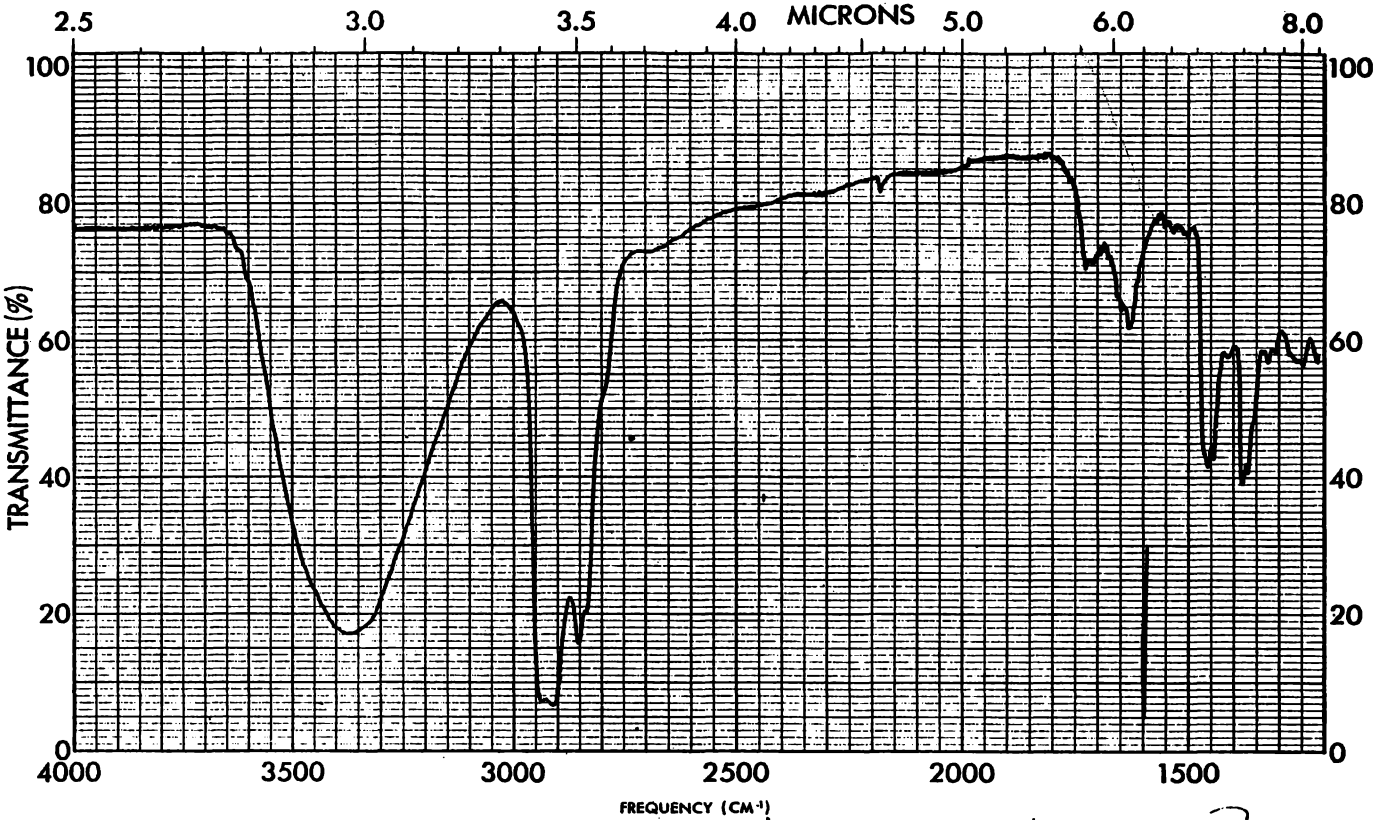
PERKIN-ELMER ®



SAMPLE E-55	CURVE NO. 1737	SCAN SPEED fast	OPERATOR
Tercer Products aislado	CONC.	SLIT	DATE
ORIGIN	CELL PATH	REMARKS	
SOLVENT	REFERENCE		

PART NO. 337-1204

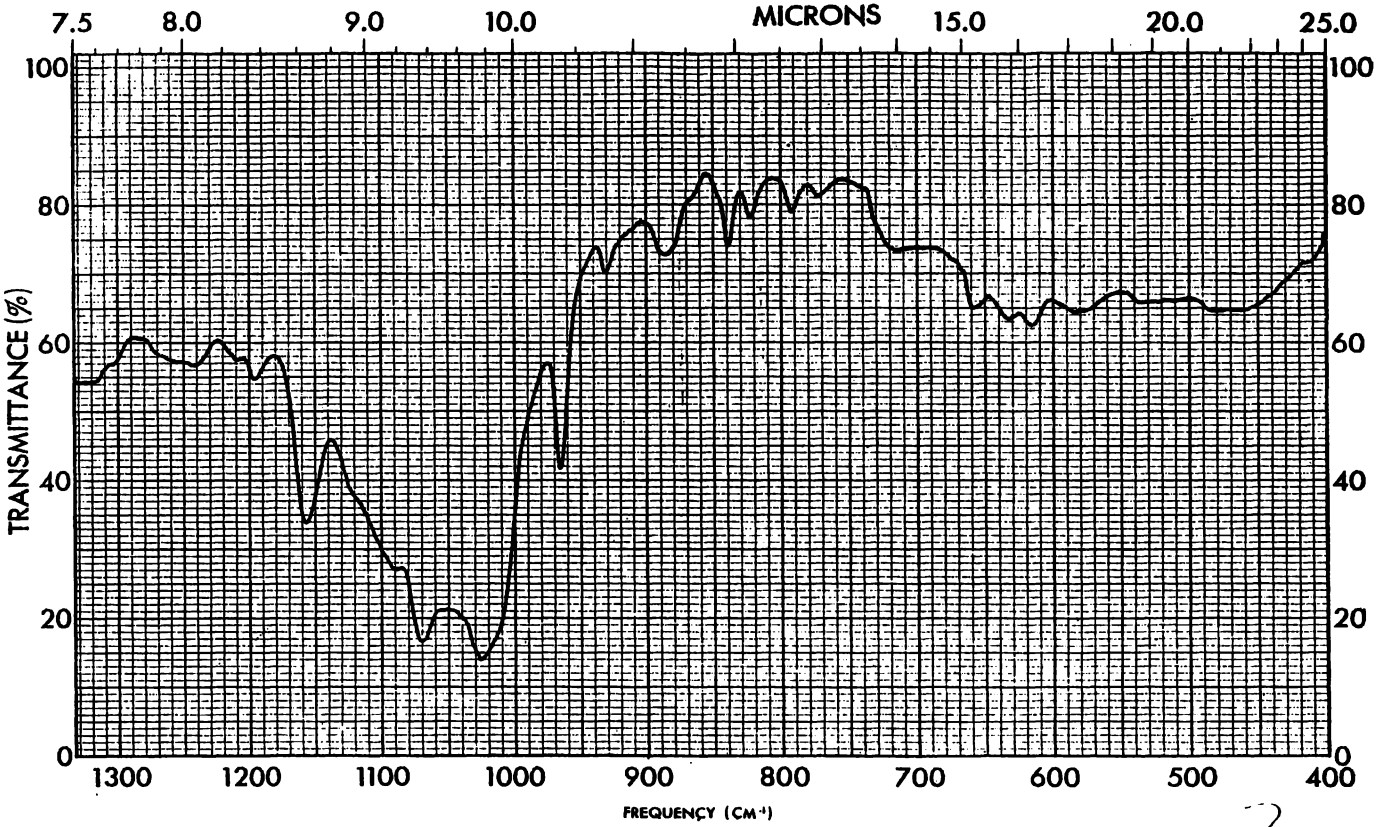
PERKIN-ELMER ®



SAMPLE: Segundo producto disuelto	CURVE NO.: 1497	SCAN SPEED: [illegible]	OPERATOR: [illegible]
ORIGIN: [illegible] Lining Layer	CONC.: —	SLIT: N	DATE: APRIL 3, [illegible]
SOLVENT: N.B.	CELL PATH: —	REMARKS: pastilla	
	REFERENCE: air		

PART NO. 337-1203

PERKIN-ELMER ®



SAMPLE Segundo producto aislado	CURVE NO. 1421	SCAN SPEED	OPERATOR
ORIGIN	CONC.	SLIT	DATE
SOLVENT	CELL PATH	REMARKS	
	REFERENCE		

PART NO. 337-1204

PERKIN-ELMER ®

CONCLUSION

Despues de haber efectuado las pruebas cuantitativas , cualitativas y de haber obtenido las tres substancias anteriores, no se encontró ningún alcaloide lo que hace suponer que ésta planta pertenece a las familias de compuestas que dan reacción falsa de alcaloides.

BIBLIOGRAFIA

Mora, G.F.

Contribución al estudio de las plantas tóxicas en Medicina Veterinaria

Revista de Medicina Veterinaria Núm. 83

1943

Kamffer, R. M. y Ancona, N. L.

Contribución al conocimiento de las plantas venenosas para el ganado en México. Los Astragalus.

Revista del Instituto Pecuario S. A. G.

1942

Las plantas tóxicas para el ganado en los pastizales de Chihuahua

folleto de divulgación Núm. 28

Secretaria de Agricultura y Ganaderia

oficina de estudios especiales. México

Mathews, F. B.

Lechuguilla (Agave lecheguilla) Poisoning in sheep, goats and laboratory animals

Tex, Agr. Exp. Sta. Bull 554

1937

Walker, A. H.

Alfombrilla causing heavy loses to livestook in Chihuahua

The cattlemen, vol. XLIII Núm. 12

Frt Worth Tex.

1957

Koji Nakanishi

Infrared Absorption Spectroscopy Practical

Holden-Day Inc, San Francisco

And Nankodo Company Limited Tokyo