

SAPOGENINAS ESTEROIDES EN ALGUNAS PLANTAS CHILENAS

Dr. rer. nat. HERMANN FOX, del Instituto Bacteriológico y
Dr. rer. nat. DIETER FORTSMANN, de la Escuela de Agronomía

RESUMEN. Fueron estudiadas más detalladamente algunas variedades de *Dioscorea*, ciertas *Liliáceas* y la *Acacia australiana* (*Leguminosa*). Se comprobó la presencia de saponinas esteroides (espirostanoles) en la *Dioscorea humifusa* y en la *Dioscorea reticulata*. Como saponina principal de la *D. humifusa* se reconoció la diosgenina, en tanto que el espirostanol propio de la *D. reticulata* es idéntico con la criptogenina. Paralelamente se realizó una investigación con la Quillaja saponaria Mol. La hidrólisis de la saponina de *D. reticulata* permitió reconocer los siguientes azúcares: glucosa, ramnosa y un 2-desoxisacárido.

Las saponinas, principios activos vastamente repartidos en el reino vegetal, han tenido desde antaño aplicación en la medicina popular para combatir diversas enfermedades. También se sabe que pueblos aborígenes las han utilizado para la pesca. Todas las substancias de esta naturaleza tienen como propiedad común la de producir irritaciones de las mucosas nasales y faríngeas, además de su acción hemolítica, que se aprovecha como reacción general de reconocimiento. Químicamente se hace distinción entre saponinas triterpénicas y saponinas esteroides, según sea la constitución del aglutin. Las saponinas esteroides o también espirostanoles, que encontramos en las plantas, tienen gran interés, ya que su estructura química se aproxima notoriamente a aquella de las hormonas sexuales y suprarrenales y también a la de los ácidos biliares del organismo animal. Básicamente estos dos grupos de substancias tienen la estructura del ciclopentanofenantreno hidratado. De ahí que exista una multiplicidad de trabajos que dicen relación con el aislamiento de saponinas esteroides y vegetales para su subsiguiente transformación en combinaciones hormonales respectivas (1).

Sólo raras veces se encuentran los espirostanoles en forma libre en las plantas, generalmente forman la porción agluconica de glucósidos de estructura compleja, siendo el sacárido más común la glucosa, pero también se encuentra a menudo ramnosa y diferentes pentosas como arabinosa y xilosa. El aislamiento de los aglucones se consigue mediante una hidrólisis enérgica previa.

A. Variedades de *Dioscorea*

El hecho que en casi todas las plantas de esta familia hayan sido encontradas cantidades considerables de espirostanoles nos indujo a comenzar nuestras investigaciones con variedades de *dioscorea* (véase en tabla I), (2).

Tabla I: Presencia de diosgenina, expresada en grs. por kg. droga seca

<i>Dioscorea bulbifera</i>	4,5
<i>D. capillaris</i>	2,2
<i>D. composita</i>	3,0
<i>D. cyphocarpa</i>	2,0
<i>D. dugessi</i>	2,0
<i>D. galeottiana</i>	4,0
<i>D. hirsuta</i>	3,0
<i>D. jaliscana</i>	3,1
<i>D. lobata</i>	5,0
<i>D. mexicana</i>	3,9
<i>D. plumifera</i>	4,1
<i>D. testudinaria</i>	5,0

En Chile existen diferentes tipos de *Dioscorea*, entre ellos:

Dioscorea bryonifolia,

- D. humifusa*, vulgarmente "Huanqui",
- D. reticulata*, vulgarmente "Jabón del Monte",
- D. nervosa*, vulgarmente "Jabonaria".

Produce ciertas dificultades conseguir la materia prima, ya que se trata frecuentemente de enredaderas menores de poca abundancia. De mayor interés para nuestras investigaciones son los tubérculos, debido a su mayor riqueza en saponinas. De las variedades *Dioscorea humifusa* y particularmente de *D. reticulata*, pudimos disponer de cantidades suficientes de droga. Los tubérculos de *D. humifusa* fueron recolectados en la zona de Chillán, en tanto que los de *D. reticulata* procedían de la zona de Valdivia-Osorno.

a. *Dioscorea humifusa*, "Huanqui"

La droga desecada se sometió a una extracción con etanol, el extracto bruto obtenido fue hidrolisado con ácido clorhídrico (conc.), obteniendo finalmente un extracto etéreo de la fase acuosa. La reacción de LIEBERMANN-BURCHARDT para esteroides fue positiva en este extracto etéreo. El extracto tenía consistencia aceitosa del cual no fue posible obtener cristales. Por tal razón se procedió a acetilar con anhídrido acético, resultando cristales que, tras recristalización con metanol o acetona, fundían entre 182-200°C. El análisis concordaba con la fórmula global $C_{29}H_{44}O_4$.

Para el acetato de diosgenina damos los siguientes valores:

Calculado: C = 76,5%
H = 9,74%

encontrado: C = 77,05%, 77,02%,
H = 9,25%, 9,22%

El punto de fusión de la mezcla con acetato de diosgenina auténtica, obtenido de la Liliácea *Trilium erectum* L. (Beth root) no sufrió descenso. El rendimiento en saponina pura, referido sobre la droga seca, fue del 0,33%. Un análisis cromatográfico sobre papel de las aguas madres reveló aparte de una intensa mancha de diosgenina tres manchas más de intensidad considerablemente menor cuyas reacciones de esteroides también fueron positivas. Para la separación cromatográfica se siguió la técnica de ZAFFARONI (3), vale decir se empleó como fase estacionaria formamida/acetona y como fase móvil mezclas de ciclohexano, alcohol bencílico/benceno, metanol. En consecuencia encontramos en la D. humifusa la diosgenina (fórmula I) como componente principal, existiendo a la vez probablemente tres saponinas más en cantidades menores. Todas las saponinas en esta

planta están ligadas a azúcares ya que no fue posible aislar ningún espirostanol sin previa hidrólisis.

b. *Dioscorea reticulata*, "Jabón del Monte"

Tal como en el experimento anterior, se procedió también aquí en obtener un extracto alcohólico de la droga desecada, hidrolisando en seguida y extrayendo con éter. Este proceso fue realizado con diferentes cargas, algunas de ellas cuantiosas (véase tabla II) lo que nos permitió hacer observaciones sobre el contenido de saponinas en los tubérculos en su dependencia de las estaciones del año. Las cargas I hasta VI fueron recolectadas entre el 15 de septiembre (I), o sea poco antes de la aparición de los brotes al comienzo de la primavera y febrero del año siguiente al terminar del verano (VI). Es posible registrar un marcado descenso del contenido de saponina, de 2,43% a 1,0%, referido sobre droga seca. Los resultados obtenidos con la carga II difieren notablemente de los valores restantes, pueden intervenir factores extraños como la composición propia del terreno en que habita la planta o bien una influencia de carácter climático local. Otros autores, realizando investigaciones similares han informado que ambos factores pueden tener influencia decisiva.

Tabla II

Carga	fecha	droga húmeda	droga seca	% subst. seca	extracto etéreo	acetato gfs.	% del extr. et.	% sobre droga seca
I	15.9.	28,5 kg.	4,62 kg.	16,4	347,0 g.	113,0	32,6	24,3
II	30.9.	13,9 kg.	2,79 kg.	20,0	123,0 g.	39,3	31,9	14,2
IIIa	10.10.	2,3 kg.	0,5 kg.	22	35,0 g.	11,0	31	22,9
IIIb	10.10.	2,3 kg.	0,5 kg.	22	24,5 g.	11,4	46	22,9
IVa	23.11.	833,0 kg.	157 kg.	19	—	—	—	—
IVb	23.11.	1,5 kg.	0,2 kg.	19	11,0 g.	4,6	42	23,0
IVc	23.11.	—	—	—	47,0 g.	23,0	49	23,5
Va	13.12.	2,5 kg.	0,5 kg.	20	17,0 g.	7,4	43	15,0
Vb	13.12.	2,5 kg.	0,5 kg.	20	19,4 g.	7,0	36	14,0
VI	Febrero	5,0 kg.	1,0 kg.	20	** 39,5 g.	10,0	25	10,0

* La elaboración de esta carga se realizó fraccionadamente

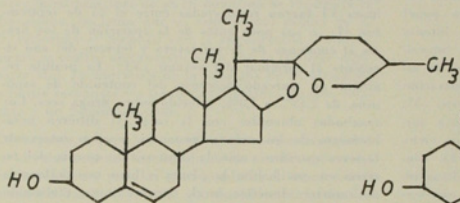
** El extracto etéreo fue de consistencia aceitosa

El análisis cromatográfico del extracto etéreo, siguiendo la antedicha técnica de ZAFFARONI, condujo a la obtención de varias manchas, tres de las cuales presentaban la típica reacción de esteroides. Una apreciación

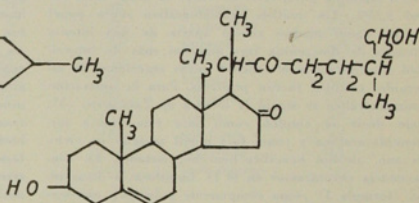
cuantitativa permitió indicar que dos de estas sustancias están en baja proporción. La determinación de la estructura de estas saponinas secundarias está planteada en un próximo trabajo. El extracto etéreo, recogido en

acetona, cristalizó inmediatamente, hecho que viene a subrayar la relativa uniformidad del producto de la extracción. Al acetilar con anhídrido acético se obtuvieron cristales que fundían entre 148-149°C, después de varias recristalizaciones. El punto de fusión indicado se mantuvo aún después de haber mezclado los cristales obtenidos con diacetato de criptogenina auténtica. La estructura pudo asegurarse mediante el espectro ultravioleta que presentaba el máximo a los 285 mμ, log_e = -1,843, valor indicado también por la literatura (4). El análisis elemental correspondió a la fórmula sumaria C₃₁H₄₆O₆, diacetato de criptogenina. Sobre la base

de nuestros resultados se puede inferir con seguridad que la saponina principal de la *D. reticulata* es la criptogenina (fórmula II). En el estudio de la porción sacárida de la saponina extraída de *Dioscorea reticulata*, empleando la separación cromatográfica descendente sobre papel con la mezcla butanol/ácido acético glacial/agua (4/1/5) pudimos reconocer la presencia de glucosa, ramnosa y un 2-desoxisacárido probablemente la oleandrosa (fórmula IV). Esta última observación, nos parece significativa, puesto que estas 2-desoxisacáridos han sido encontrados hasta ahora exclusivamente en glucósidos del tipo digitaloide (5).



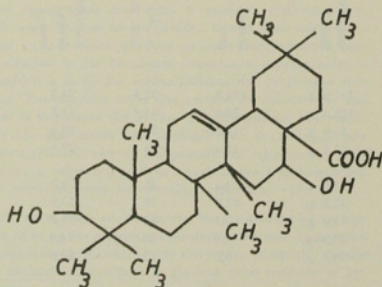
fórmula I
diosgenina



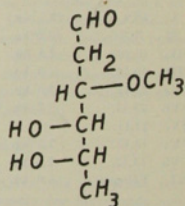
fórmula II
criptogenina

Es sabido que la Quillaja saponaria un árbol que abunda en Chile, contiene saponinas del tipo triterpénico, así por ejemplo el ácido quillayaico (fórmula III). Un

ensayo paralelo, realizado con esta droga, sirvió para comprobar que la *Q. sap.* no contiene saponinas neutras.



fórmula III
ácido quillayaico



fórmula IV
1-oleandrosa

B. Acacia australiana

Las vainas desprovistas de semillas, al ser trituradas con agua, dan una espuma estable. Con ayuda de alcohol de 95° se obtuvo un extracto de color café oscuro de

consistencia siruposa. Después de hidrolisar con ácido clorhídrico obtuvimos un extracto etéreo amarillo, del cual se separó un polvo cristalino amarillento junto a una considerable porción amorfa.

No fue posible mejorar la cristalización mediante el re-

curso de acetilación. La investigación cromatográfica sobre papel mediante las mezclas de solventes comunes y tinción consiguiente con vainillina/ácido fosfórico condujo a reconocer en este sustancia amorfa cristalina purificada en acetona varios componentes, de los cuales uno sea probablemente idéntico con la diosgenina. De otras dos manchas puede asegurarse que corresponden a otras esteroles. No fue posible profundizar en el estudio de esta droga por falta de materia prima. Además, el rendimiento en diosgeninas es muy bajo si se lo compara con el contenido de otras drogas, véase tabla I, de 1 kg. de droga seca obtuvimos solamente 7,5 g de extracto etéreo.

C. Liliáceas

Las siguientes Liliáceas: *Pasithea coerulea*, vulgarmente "Pajarito", *Leucocorhyn xioideis*, vulgarmente "Huille" y *Herreria stellata*, vulgarmente "Zarza" fueron estudiadas en relación con su contenido en saponinas esteroideas. En todos los casos las reacciones de esteroides fueron negativas. Existe información sobre acción saponínica de la *H. stellata* (6) lo que hace pensar en la posibilidad de que esta planta contenga saponinas triterpénicas.

Agradecemos la valiosa cooperación de los señores

Drs. Otto Hoffmann y Ramón Rodríguez, Jefes de los Departamentos de Inmunología y Microbiología veterinaria del Instituto Bacteriológico de Chile y del Sr. Luis Ceruti, Dir. de la escuela de Química y Farmacia de la Universidad de Chile.

D. Bibliografía

1. Russell E. Marker, R. B. Wagner, P. R. Weshafer
E. L. Wittbecker, D. P. J. Goldsmith, C. H. Rouf
J. amer. chem. Soc. **69** 2167 (1947)
J. amer. chem. Soc. **65** 1658 (1943)
2. Chem. Abstr. **41** 7456 (1947)
J. amer. chem. Soc. **65** 1658 (1943)
3. Zaffaroni, Science **111** 6 (1950)
W. J. McAleer, M. A. Kozlowski,
Arch. of Biochem. & Biophys. **66** 120 (1957)
4. R. E. Marker
J. amer. chem. Soc. **65** 739, 1248 (1943)
5. Ch. Tamm, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe
tomo XIV (1947) 72
6. Prof. A. Pfister, comunicación particular

Breves científicas

REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

Asamblea anual de la Sociedad Max Planck

La Sociedad Max Planck para fomento de las ciencias, celebró recientemente su reunión anual en Saarbrücken. El presidente de la Sociedad, Premio Nobel prof. Otto Hahn, el descubridor de la fisión del átomo, expuso las posibilidades de la irradiación radiactiva para las ciencias naturales y la medicina. Hizo notar que la producción de cereales del mundo podría aumentar en la mitad aproximadamente, si se esterilizasen los parásitos con irradiación radiactiva.

La Sociedad Max Planck tiene actualmente 40 Institutos de Investigación, en los cuales trabajan 748 hombres de ciencia y numerosos colaboradores.

Conferencia sobre rayos moleculares

Por primera vez se celebró fuera de EE. UU. la Conferencia "Brookhaven" sobre rayos moleculares, en la Universidad de Heidelberg,

que junto con el Instituto de Física de la Universidad de Bonn, es el centro alemán más importante de investigación en esta especialidad. Participaron en la conferencia científicos de Gran Bretaña, Estados Unidos, Francia, Canadá, Alemania, Suecia y Suiza.

HOLANDA

Instituto de Física Nuclear

El Instituto de Física Nuclear de la Escuela Superior Técnica de Delft, poseerá un reactor nuclear, que prestará servicios a todos los centros de enseñanza superior de Holanda. Estará bajo la dirección del catedrático de Física Nuclear y Aplicada, Prof. J. B. le Poole. Por otra parte, la Escuela Superior Técnica de Delft ha inaugurado 4 laboratorios, uno para instrumentos químicos, para técnica fría, otro para técnica relacionada con el transporte, y un 4º para repuestos de herramientas. En construcción se encuentran laboratorios para aerodinámica e hidrodinámica.

(pasa a la pág. 77)