

NUEVAS FUENTES NATURALES DE SAPOGENINAS ESTEROIDADES

VII. 7-Ceto-diosgenina, 7-ceto-tamusgenina, 25-hidroxitamusgenina y afurigenina, cuatro nuevas sapogeninas del *Tamus edulis* Lowe

POR

R. FREIRE BARREIRA, A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, J. A. SALAZAR ROCÍO
y E. SUÁREZ LÓPEZ

*Universidad de La Laguna, Departamento de Química Orgánica
Instituto de Investigaciones Químicas de Tenerife del C. S. I. C.*

Recibido el 3 de enero de 1970

En una comunicación anterior (1) expusimos el estudio de la *tamusgenina* I, primera sapogenina natural con un grupo carbonilo en C-11; fue aislada de las ramas del *Tamus edulis* Lowe recolectadas en Anaga, zona de Afur (Tenerife). Una segunda comunicación, aceptada para su publicación por *Phytochemistry*, da cuenta del aislamiento y estudio de otras dos nuevas sapogeninas de dicha planta, las cuales han sido denominadas *lowegenina* II y *eduligenina* III.

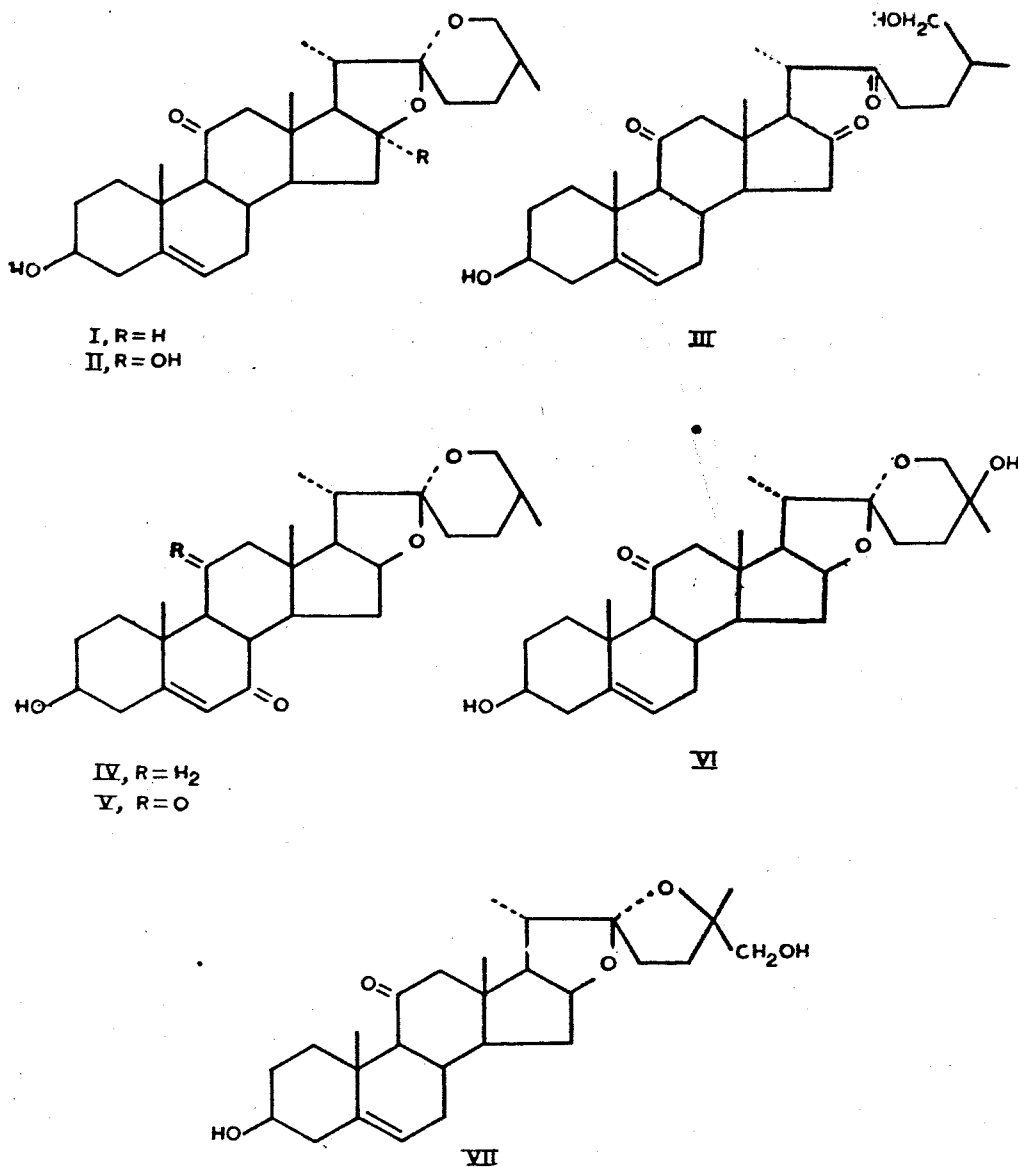
En esta carta al editor deseamos exponer los últimos resultados obtenidos en el estudio de las geninas del *Tamus edulis* Lowe. Aislamos y fijamos las estructuras de otras cuatro sapogeninas que no hemos hallado descritas en la literatura consultada, como obtenidas de plantas. Proponemos para ellas las denominaciones de 7-ceto-diosgenina IV, 7-ceto-tamusgenina V, 25-hidroxitamusgenina VI y afurigenina VII.

La 7-ceto-diosgenina IV, $C_{27}H_{40}O_4$, p. f. = 215-220°, $[\alpha]_D = -170^\circ$ (cloroformo), $\lambda_{max} = 238$ nm ($\epsilon = 16.000$), da un acetato, $C_{29}H_{42}O_5$, p. f. = 197-198,5°, $[\alpha]_D = -170^\circ$ (cloroformo). Por espectrometrías I.R., U.V. y R.M.N. se deduce su estructura IV, que es confirmada por síntesis a partir del acetato de diosgenina. El acetato 7-ceto-diosgenina lo había obtenido Marker y colab. (2) por síntesis, pero es ésta la primera vez que se aísla directamente de una planta.

Otra sapogenina obtenida es la 7-ceto-tamusgenina V, $C_{27}H_{38}O_5$, p. f. = 250-253°, $[\alpha]_D = -131^\circ$ (cloroformo), $\lambda_{max} = 237$ nm ($\epsilon = 11.000$). Su acetilación en condiciones normales conduce a un monoacetato, $C_{29}H_{40}O_5$, p. f. = 191-194° (amorfo), $[\alpha]_D = -133^\circ$ (cloroformo). Tanto su espectro I.R.

(1) FREIRE, R., GONZÁLEZ, A. G. y SUÁREZ, E.; *Estos ANALES*, **64**, 745 (1968).
(2) MARKER, R. E. y TURNER, D. L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 767 (1941).

como R.M.N. concuerda con la estructura V, la cual fue confirmada al sintetizarla a partir del *acetato de tamusgenina*, por oxidación con t-butilcromato en tetracloruro de carbono.



Aislamos una sapogenina de la serie «iso» cuya estructura responde a la de una *25-hidroxitamusgenina* VI, $C_{27}H_{40}O_5$, p. f. 245-247°, $[\alpha]_D = -76^\circ$ (cloroformo), ν_{max} 1710 cm^{-1} . Por acetilación, en condiciones normales, se obtiene un monoacetato, $C_{29}H_{42}O_6$, p. f. = 210-213°, $[\alpha]_D = -87^\circ$ (cloroformo), ν_{max} 3590 cm^{-1} (OH, no desplazable por dilución); por acetilación energética forma un diacetato, $C_{31}H_{44}O_7$, p. f. = 210-212°. Del estudio espec-

trascópico de esta sapogenina, I.R., U.V. y R.M.N., se deduce para ella la estructura 20S-22R-25S-espirost-5-en-3 β ,25-diol-11-ona VI, confirmada por transformaciones químicas.

Por último, la *afurigenina* VII, C₂₇H₄₀O₅, m/e=444, p. f.=240-243°, [α]_D = -50° (cloroformo), cuyo I.R. no tiene entre 1.000-800 cm⁻¹ las absorciones típicas de las sapogeninas espirostánicas no sustituidas en los anillos E o F, presenta ν_{max} 3615, 1060 (OH) y 1710 cm⁻¹ (ciclohexanona). Por esterificación normal se obtiene un diacetato, C₃₁H₄₄O₇. Su R.M.N. da señales a 8,84 τ (3H, s, CH₃-26), 6,55 τ (2H, cuarteto confuso, 2H-C₂₇), 9,03 τ (3H, d, CH₃-21) y 7,68 τ (2H, s, 2H-C₁₂). Se deduce para la *afurigenina* la estructura 22,25-epoxi-20S-22S-25S-furost-5-en-3 β ,27-diol-11-ona VII.

Por tratamiento ácido se transforma, casi cuantitativamente, en 25-*hidroxitamusgenina* VI.

Este trabajo se ha realizado con las Ayudas a la investigación del Ministerio de Educación y Ciencias y Aguilar, S. A. de Ediciones.