

CARTA AL EDITOR

GLUCOSIDOS Y AGLUCONAS DE LAS SCROPHULARIAS

XII. Cuatro nuevas sapogeninas aisladas de la *Isoplexis sceptrum* (Linn.) Steudel

P O R

R. FREIRE BARREIRA, A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ y E. SUÁREZ LÓPEZ

Instituto de Investigaciones Químicas de Tenerife del Patronato "Juan de la Cierva"

Universidad de La Laguna (Islas Canarias)

Recibido el 7 de septiembre de 1968

En una publicación anterior (1) se dio cuenta del aislamiento, a partir de hojas de la *I. sceptrum* (Linn.) Steudel procedentes de la Isla Madeira, de *gitogenina* probable *neogitogenina*, junto con una nueva *trihidroxigenina* cuya estructura no se llegó a esclarecer.

En esta comunicación daremos cuenta de los últimos resultados obtenidos al estudiar los esteroides procedentes de las hojas de la *I. sceptrum* (Linn.) Steudel. Por cromatografía de dichos esteroides sobre el gel de sílice se eluyeron cinco productos diferentes que se estudiaron con los siguientes resultados:

El producto eluido en *primer* lugar fue identificado con el β -sitosterol.

Por cromatografía en capa fina, sobre gel de sílice con el 20 % de NO_3Ag , el *segundo producto*, acetilado, se desdobla en tres. Esta mezcla de tres acetatos fue resuelta por cromatografía preparativa sobre columna de gel de sílice con el 20 % de NO_3Ag . Los productos eluidos en primer lugar fueron identificados con *acetato de tigogenina* y *acetato de diosgenina*, respectivamente; el tercer acetato, $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4$, P. F. 191-193° C, $[\alpha]_D -119^\circ$ (CHCl_3), I. R. ν_{max} 3080, 1655 y 880 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), 3040, 2830 y 840 cm^{-1} (Δ^5) (la presencia de los agrupamientos $=\text{CH}_2$ y Δ^5 es confirmada por N. M. R., absorciones a 5,27 y 4,65 τ , respectivamente) se com-

(1) BRETÓN, J. L., GONZÁLEZ, A. G., RODRÍGUEZ DE LEÓN Y RIU VIERA, A.; E-
tos ANALES, 62-B, 627 (1966).

porta como acetato de $\Delta^{5, 25-27}$ *espirostandieno I*. Esta estructura es confirmada al formar una mezcla de acetatos de iso y neo-*diosgenina* por hidrogenación con Pd/C. Esta sapogenina I ha sido obtenida sintéticamente (2), pero no había sido aislada de ninguna planta, proponemos sea denominada *Sceptrumgenina*.

El tercer producto de la cromatografía general acetilado se resuelve en capa fina, sobre gel de sílice con el 20 % de NO_3Ag , en dos productos. Se separan por cromatografía preparativa en gel de sílice con el 20 % de NO_3Ag ; el primer acetato eluido, $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_6$, P. F. 194-196°, $[\alpha]_D -59^\circ$ (CHCl_3). I. R. ν_{max} 1740 cm^{-1} (acetato), N. M. R. de acuerdo con una sapogenina de la serie *iso*, da por saponificación la sapogenina, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$. Pm 432 (espectrometría de masas). I. R. ν_{max} 3610, 3590 (OH), 960, 945 (fuerte), 915, 905 y 895 (débil) cm^{-1} . El espectro I. R. de esta genina coincide con el de IIa, producto de reducción de la *23-ceto-tigogenina* obtenida sintéticamente por Callow y Massy-Beresford (3). Por acetilación selectiva de nuestra genina obtuvimos un monoacetato, $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_5$, P. F. 212-214° C, $[\alpha]_D = -63$, el cual por oxidación crómica da una sustancia de P. F. 232-233,5° C. Las constantes de estos dos productos coinciden con los del *monoacetato de 23-hidroxitigogenina* y con el *monoacetato de 23-ceto-tigogenina*, descritas por Callow y colaboradores (3).

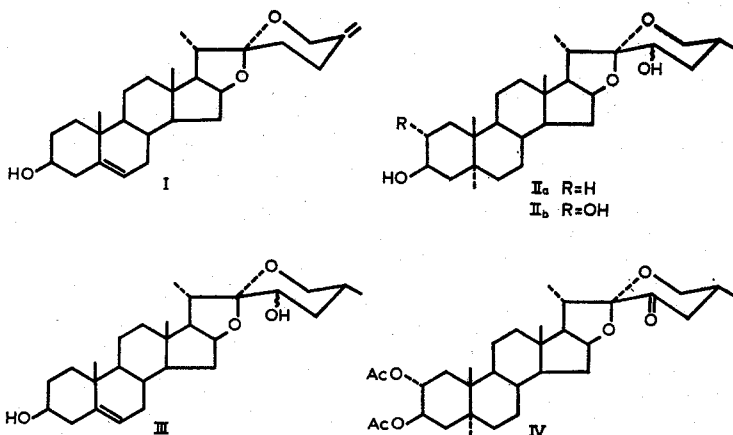
El segundo acetato obtenido, $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_6$, P. F. 187-190° C $[\alpha]_D -97^\circ$ (CHCl_3). I. R. ν_{max} 3040, 2830 y 840 cm^{-1} (Δ^5) y 1740 cm^{-1} (acetato). N. M. R. 4,65 τ , da por saponificación una sapogenina, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$, P. F. 205-207° C, $[\alpha]_D -96^\circ$ (CHCl_3), Pm 430 (espectrometría de masas). I. R. ν_{max} 3610, 3590 (OH) y en la región 850-1.000 cm^{-1} es análoga a la del espectro I. R. de IIa. De acuerdo con los resultados experimentales proponemos para esta sapogenina la estructura III (*23-hidroxidiosgenina*). La genina IIa ha sido sintetizada a partir de la *tigogenina* (2), pero no la hemos hallado en la literatura consultada como procedente de las plantas, así como la III, por lo que suponemos que ambas han sido aisladas por primera vez de la *Isoplexis sceptrum* (L.) S., proponemos se denominen *Isoplexigenina A* y *B*, respectivamente.

Cromatografiada la fracción cuarta acetilada, en las mismas condiciones, gel de sílice con 20 % de NO_3Ag , se resuelve en dos acetatos diferentes; el eluido en primer lugar se identifica con *acetato de gitogenina* (1), y el segundo, $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_6$, P. F. 218-220° C, $[\alpha]_D -103^\circ$ (CHCl_3). I. R. ν_{max} 3080,

(2) HITSHI MINATO y ARIYOSHI SHIMOAKA; *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. II, núm. 7, 876 (1963).

(3) CALLOW, R. K. y MASSY-BEREFORD, P. N.; *J. Chem. Soc.*, 4482 (1957).

1655, 880 ($=\text{CH}_2$) y 1735 cm^{-1} (acetato). N. M. R. $5,25\ \tau$, por hidrogenación con Pd/C da una mezcla de acetatos de *iso* y de *neo-gitogenina*. Los resultados de la hidrogenación junto con sus constantes, identifican nuestra sapogenina con la Δ^{25-27} *gitogenina*, aislada por Keniche y Takeda de especies de *Hosta* (4).



El producto eluido en quinto lugar se comporta como una sola especie química, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$, P. F. $272,5-273,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} -62^\circ$ (CHCl_3), forma un triacetato, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_8$, P. F. $210-213^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}} -82$ (CHCl_3), se comporta como la *trihidroxisapogenina* descrita en (1). Su I. R. en la zona $850-1.000\text{ cm}^{-1}$ muestra bandas a ν_{max} 970, 950 (fuerte), 920, 910 y 900 (débil) cm^{-1} , similares a las presentadas en el I. R. de la *23-hidroxitigogenina*. Por acetilación parcial se obtiene un diacetato, $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_7$, P. F. $245-247^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} -89^\circ$ (CHCl_3), por oxidación crómica da una cetona IV, $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_7$, P. F. $271,5-272^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} -72$ (CHCl_3), I. R. ν_{max} 1740 cm^{-1} (acetato y cetona sobre C_{23}), reducida según Huang-Minlon da *gitogenina*. Los resultados experimentales obtenidos concuerdan con la estructura IIb (*23-hidroxitigogenina*), no hallada en la literatura consultada, proponemos se denomine *Isoplexigenina C*.

Llamamos la atención sobre los espectros I. R. de la *sceptrumgenina* y de las *Isoplexigeninas A, B* y *C*, la zona $850-1.000\text{ cm}^{-1}$ difiere profundamente, en estas cuatro sapogeninas, de los espectros obtenidos, en iguales condiciones experimentales, de sapogeninas espirostánicas sin sustituyentes sobre el anillo F. Un estudio más detallado de estos espectros I. R. se hará en la publicación general.

(4) KENICHI TAKEDA, OKANISHI, T., MINATA, H. y SHIMAOKA, A.; *Tetrahedron*, 21(8), 2089-93 (1965).

Agradecemos al Dr. Callow la muestra de *23-hidroxitigogenina* que nos suministró ; a los Dres. McCrindle y Bretón, su ayuda en la interpretación de los N. M. R. ; a *Aguilar, S. A., de Ediciones*, al *Instituto Español de Oceanografía* y a la *Comisaría de Protección Escolar*, las ayudas económicas recibidas para realizar este trabajo.