

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. VIII, 41-42 (1956).

TRITERPENOS DE ALGUNAS PLANTAS MEXICANAS  
Y SUDAMERICANAS\*, \*\*

Carl Djerassi, A. Bowers, S. Burstein, H. Estrada, J. Grossman,  
J. Herrán, A. J. Lemín, A. Manjarrez y C. Pakrashi.

Contribución conjunta del Departamento de Química de la Universidad de Wayne, Detroit, Michigan y el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El aislamiento (1, 2) de una serie de nuevos triterpenos de ciertos cactus gigantes de la sub-tribu *Cereanae*, especialmente del género *Lemaireocereus*, nos ha animado a continuar el examen de cactus relacionados, y en este trabajo publicamos los resultados que hemos obtenido con siete especies de los géneros *Lemaireocereus*, *Trichocereus* y *Escontria*. Al recolectar estos cactus tuvimos oportunidad de obtener tres plantas (*Byrsonima spicata*, *B. crassifolia* y *Luffa operculata*) que pertenecen a otras familias, pero que fueron investigadas porque existen motivos para creer que contienen triterpenos.

El género *Byrsonima* pertenece a la familia de las *Malpighiaceae* y solamente unas cuantas de sus 500 especies han sido examinadas químicamente (3). Resulta interesante que los extractos de la cor-

\* Traducido de *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 78, 2312 (1956), con permiso de los editores.

\*\* Este trabajo es parte de un programa de investigación conjunta entre la Universidad de Wayne y la Universidad Nacional de México sobre productos de plantas de Hispanoamérica. Este programa está financiado por la Fundación Rockefeller. Estamos agradecidos al *Division of Research Grants of the U. S. Public Health Service* por su ayuda económica (Grant N° G-3863).

teza de la *Byrsonima crassifolia* (mexicana)\* y la *B. spicata* (Cav.) Rich. (peruana)\*\* han sido usados por la población indígena para la expulsión de la placenta y provocar la menstruación. Heyl (4) ha reportado el aislamiento del "byrsonimol" ( $C_{29}H_{50}O$ ) de la corteza de *B. crassifolia*, pero sus constantes recuerdan mucho a las de la  $\beta$ -amirina (I) ( $C_{30}H_{50}O$ ). Efectivamente, al examinar en estos laboratorios muestras de corteza, tanto de *B. crassifolia* como de *B. spicata*, se obtuvieron cantidades apreciables de un triterpeno, identificado como  $\beta$ -amirina al compararlo con material auténtico.

Los frutos de la *Luffa operculata* (familia *Cucurbitaceae*) forman una solución jabonosa en agua y son llamados "jaboncillo" por los habitantes del norte del Perú, lo cual indica la presencia de saponinas. Mendoza y sus colaboradores (5)\*\*\* han anotado la presencia de una saponina en la *Luffa cylindrica* (Linn.), especie emparentada con la familia de las cucurbitáceas, pero sin identificar la sapogenina. Sometiendo a hidrólisis ácida la saponina de la *Luffa operculata* seguida por purificación de la fracción ácida metilada, se obtuvo la gipsogenina (III), una sapogenina que ha sido aislada\*\*\*\* de muy pocas plantas, limitadas a los géneros *Gypsophila*, *Agrostemma* y *Saponaria*.

La cromatografía de las aguas madres acetiladas, dio dos ésteres metílicos acetoxilados isómeros, que corresponden a dihidroxi-ácidos de la fórmula empírica  $C_{30}H_{48}O_4$ , pero no se obtuvo suficiente material para determinar su estructura.

Todas las otras plantas investigadas pertenecen a la familia de las *Cactaceae*. La *Escontria chiotilla* es un género monotípico

\* Su uso ya es mencionado en el siglo xvi por Francisco Hernández en su "Historia de las Plantas de Nueva España" (cf. Vol. I, p. 51 de la Ed. 1942. Imprenta Universitaria, México, D. F.) Véase también "Plant Materials Used by Primitive Peoples to Affect Fertility" por H. de Laszlo y P. S. Henshaw, *Science*, 119, 626 (1954).

\*\* Comunicación privada del Dr. Ramón Ferreyra (Museo de Historia Natural "Javier Prado", Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú), a quien estamos muy agradecidos por su continua ayuda, al procurarnos materiales de plantas peruanas, e identificarlas botánicamente.

\*\*\* La presencia de saponinas en la *Luffa acutangula* [K. S. Grewal y B. D. Kochhar, *Ind. J. Med. Res.*, 31, 63 (1943)] también ha sido descrita, y probablemente también se encuentren en la *L. aegyptiaca* [S. Rangaswami y K. Sambumurthy, *Ind. J. Pharm.*, 16, 225 (1954)].

\*\*\*\* Ref. 4, pp. 557 1050.

(6, 7). Este cactus arborescente, que alcanza una altura de 6 metros y posee muchas ramas, crece en la parte sur del Estado de Puebla. En vista de su parentesco botánico con el género *Lemaireocereus* que ha resultado tan rico en glucósidos triterpenoideos (1, 2a, 2e), nos pareció interesante determinar su composición. La hidrólisis ácida de la fracción glucosídica cruda, seguida de cromatografía, produjo la longispinogenina (V), un triterpeno aislado anteriormente del *Lemaireocereus longispinus* (2c, 8) guatemalteco y del *Lemaireocereus hystrix* (2d) jamaíquino. En nuestros estudios iniciales (2) se descartó siempre la porción "no glucosídica" soluble en éter, que fue relativamente pequeña, después de resultar negativas las reacciones de alcaloides. En este caso, la fracción soluble en éter representó una parte apreciable del extracto total y en vista de que por cromatografía no se obtuvo material cristalino, fue saponificada suponiéndose\* que pudieran encontrarse algunos triterpenos en forma de ésteres.

Efectivamente, la cromatografía de la fracción neutra después de la saponificación, produjo dos triterpenos. Uno de ellos resultó de nuevo longispinogenina (V), mientras que el otro fue identificado como maniladiol (IV). Consideramos que el aislamiento del maniladiol de un cactu tiene importancia biogénica, principalmente si se tiene en cuenta que anteriormente ha sido reportado solamente de una fuente vegetal, la resina *manila elemi* (9). Aunque nuestras investigaciones sobre cactus (1, 2, 8) han tenido como resultado el aislamiento de varios nuevos triterpenos, solamente se han encontrado cuatro ya conocidos: ácido oleanólico (II) (1, 2a, 2d, 2e, 8); eritrodiol (VI) (2d, 8); ácido betulínico (X) (2d, 2e) y betulina (IX) (véase más adelante). Tanto el maniladiol (IV) y el eritrodiol (VI)\*\*, poco comunes, así como el ampliamente distribuido ácido oleanólico (II), encajan adecuadamente en el grupo

\* Esto se basa en observaciones anteriores del Dr. Alberto Sandoval, quien aisló cantidades apreciables de triterpenos después de saponificar la fracción no glucosídica, soluble en éter, del cactu mexicano *Lemaireocereus chichipe*. Sus resultados serán reportados en un trabajo posterior, que trata de la determinación estructural de un nuevo triterpeno, la "chichipegenina".

\*\* Antes de nuestros estudios sobre cactus, el eritrodiol (VI) había sido aislado solamente de una planta *Erythroxylon novogranatense* [J. Zimmermann, *Rec. trav. chim.*, 51, 1200 (1932)].

de los triterpenos  $3\beta,16\beta$ -dihidroxi-28-oxigenados, aislados de cactus cuyos ejemplos son: la longispinogenina (V) (2c, 8); la gummosogenina (VII) (2c) y el ácido cochálico (VIII) (2g). A los representantes conocidos (II, IV y XI) les falta solamente una función oxigenada, ya sea en C-16 o en C-28. Es notable que no se haya encontrado ningún triterpeno  $16\alpha$ -hidroxi (ej. ácido equinocístico, primulagenina) entre los miembros de la familia de las *Cactaceae*.

Los resultados logrados con la *Escontria chiotilla*, no sólo han confirmado químicamente su cercano parentesco con el género *Lemaireocereus*, sino que además han hecho ver la importancia de investigar las fracciones "no-glucosídicas" por su contenido en triterpenos, lo cual se hizo con dos de las especies de *Lemaireocereus* que se mencionan posteriormente. Puesto que este género ha sido el más prometedor en lo que se refiere al aislamiento de triterpenos (1, 2, 8), estamos tratando de conseguir todas las especies conocidas. La gran mayoría crecen solamente en México y en algunos países centroamericanos (6,7), pero unos cuantos pueden encontrarse también en Sudamérica. Nos ha sido posible examinar una especie venezolana,\* el *Lemaireocereus griseus*,\*\* cuyo pariente geográfico más cercano, el *L. hystrix* de las Indias Occidentales, ha sido estudiado recientemente (2d). Por lo tanto no era inesperado que se aislaran precisamente los mismos triterpenos de la fracción glucosídica muy grande, es decir, ácido oleanólico (II), longispinogenina (V), eritrodiol (VI), ácido betulínico (X) y vestigios de una lactona triterpénica desconocida ("lactona *hystrix*"). La saponificación de la fracción no-glucosídica\*\*\* seguida por cromatografía, produjo betulina (IX), la cual ha sido aislada por primera vez de un cactus. El hecho de que la betulina (IX) y el ácido betulínico (X) se encuentren en un cactus no es muy sorprendente en vista de su obvia semejanza estructural con otros triterpenos aislados de cactus como la thurberogenina (XI) y estelatogenina (XII) (21).

\* Este cactu es muy abundante en ciertas regiones del norte de Venezuela, como en Maiquetía, donde bordean las pistas del aeropuerto. Estados agradecidos al Dr. Werner G. Jaffe (Instituto Nacional de Nutrición, Caracas) y al Dr. Tobias Lasser (Instituto Botánico, Ministerio de Agricultura, Caracas) por el material de esta planta que fue recolectado cerca de Maiquetía.

\*\* Ref. 6, pp. 87-88.

\*\*\* Esta fracción no ha sido investigada (2d) en el caso del *L. Hystrix*.

Las tres especies de *Lemaireocereus* restantes son nativas de México\* y una de ellas, la *L. hollianus*\*\* (“baboso”)\*\* se resultó desprovista de triterpenos, lo cual puede tener alguna importancia taxonómica. El *L. trelaseaei* (“tunillo”) se encuentra en el Estado de Oaxaca\*\*\* y su contenido triterpénico se parece al del *L. stellatus* (2e) puesto que se obtuvieron tanto el ácido oleanólico (II) como la estelatogenina (XII). En el caso del *L. quevedonis*\*\*\*\*\* se encontró longispinogenina (V) tanto en la fracción glucosídica como en la no-glucosídica, mientras que el ácido oleanólico (II) y el ácido betulínico (X) fueron aislados solamente de la primera.

Ninguna de las plantas anteriores contienen alcaloides, pero en vista de que nuestros laboratorios se ocupan también de nuevos alcaloides de cactus (10) hemos examinado dos especies de *Trichocereus* sudamericanos teniendo en cuenta que Reti (11) ha aislado alcaloides de algunas especies argentinas de este género. Ambas especies *T. chiloensis*\*\*\*\*\* y *T. cuzcoensis*\*\*\*\*\* resultaron esencialmente desprovistas de alcaloides y triterpenos; los únicos componentes que pudieron ser caracterizados fueron el  $\beta$ -sitosterol y un alcohol alifático de cadena larga.

---

\* Todos los cactus mexicanos fueron recolectados por uno de los autores junto con el Dr. Alberto Sandoval, quien organizó la expedición. Estamos agradecidos a la Dra. Helia Bravo del Instituto de Biología (cf. ref. 7) por su ayuda en la identificación botánica.

\*\* Ref. 7, pág. 86.

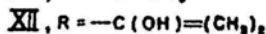
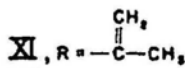
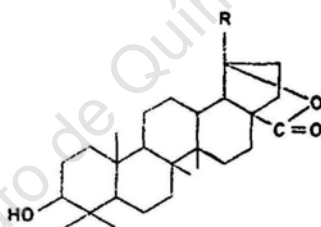
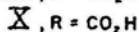
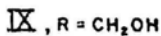
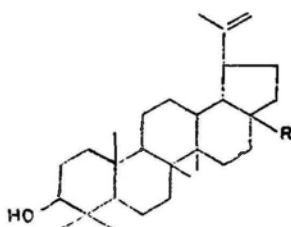
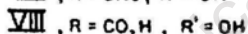
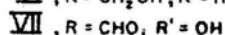
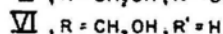
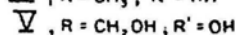
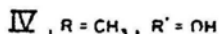
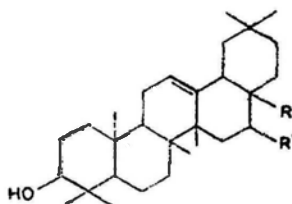
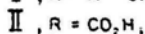
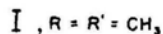
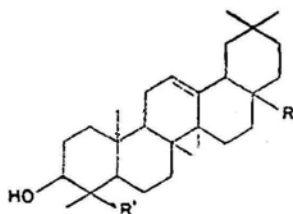
\*\*\* Ref. 7, pág. 250.

\*\*\*\* Ref. 7, pág. 262.

\*\*\*\*\* Ha sido reportado (ref. 7, p. 266) que este cactu crece en el Estado de Sinaloa y también cerca de Acapulco. Nuestras muestras provienen de este último lugar.

\*\*\*\*\* Ref. 6, p. 137. Estamos agradecidos al Dr. Carlos Muñoz P. (Departamento de Agricultura, Santiago de Chile) por la identificación botánica y por las facilidades que nos dio, a la Srta. A. Ramírez y la Sra. F. Sudzuki, que ayudaron amablemente a la recolección de las plantas.

\*\*\*\*\* Ref. 6, p. 136. Las plantas fueron obtenidas por medio de la amable cooperación del Prof. César Vargas de la Universidad de Cuzco, Perú.



### PARTE EXPERIMENTAL\*

*Aislamiento de la β-amirina (I) de la Byrsonima crassifolia y de la B. spicata.*

La corteza (10 kg.) de *B. crassifolia* (recolectada en Loma Bo-

\* Los puntos de fusión fueron determinados en el bloque de Koffler y todas las rotaciones fueron medidas en solución de cloroformo. Estamos agradecidos a la Sra. Dolores Phillips por las medidas en el infrarrojo (espectrofotómetro Baird de doble haz). Los microanálisis fueron hechos por el Spang Microanalytical Laboratory, Plymouth, Michigan, y por los Geller Laboratories, Hackensack, New Jersey.

nita, Oaxaca) fue pulverizada y extraída tres veces, cada una de ellas, con 10 litros de etanol hirviendo al 95%. El filtrado, concentrado a un volumen de *ca* de 5 litros, depositó 36 g. de un sólido (p. f. 190-192°) y se obtuvo una cantidad adicional (45 g.) por la concentración de las aguas madres. La recristalización de cloroformo-metanol dio la muestra analítica de 6-amirina,\* p. f. 199-201°, sin depresión al mezclarse con un espécimen auténtico que nos fue bondadosamente facilitado por el Prof. F. S. Spring (Royal Technical College, Glasgow),  $[\alpha]_D + 90.5^\circ$ .

*Anal. Calc.* para  $C_{30}H_{50}O$ : C, 84.44; H, 11.81  
*Encontrado:* C, 81.93; H, 11.25

El acetato fue recristalizado de metanol acetato de etilo, p. f. 237-239°,  $[\alpha] + 79^\circ$ .

*Anal. Calc.* para  $C_{32}H_{52}O_2$ : C, 81.99; H, 11.18  
*Encontrado:* C, 81.93; H, 11.25.

El benzoato fue cristalizado de metanol-cloroformo, p. f. 232-234°,  $[\alpha]_D + 93$ .

*Anal. Calc.* para  $C_{37}H_{54}O_2$ : C, 83.72; H, 10.25  
*Encontrado:* C, 84.28; H, 10.30.

Se aisló aproximadamente la misma cantidad de  $\beta$ -amirina (8 g. de 1 kg. de corteza) de *B. spicata*.

*Aislamiento de la gipsogenina (III) de Luffa operculata.*

La fruta seca y molida (recolectada en el Departamento de Piura, norte del Perú) fue refluada tres veces, cada una de ellas con 3 litros de etanol y después concentrada a un litro. Después de enfriar se separaron 19 g. de saponina casi blanca. El filtrado

\* Véase ref. 4, pág. 532.

fue evaporado hasta sequedad y procesado en la forma usual para buscar alcaloides (no se encontraron) y triterpenos (pequeñas cantidades que no se siguieron investigando). La saponina sólida fue refluada durante 3 horas con 60 cc. de ácido clorhídrico concentrado y 220 cc. de metanol, se concentró *al vacío* hasta un volumen de 50 cc. y diluyó con agua. El precipitado resultante se extrajo con éter en un Soxhlet y el extracto fue separado en neutros (0.9 g.) y ácidos (2.8 g.) El material ácido fue metilado con diazometano y cromatografiado en 70 g. de alúmina lavada con ácido. La elución con 1:1 éter-benceno produjo 1.80 g. de sólido (p. f. 162-172°) que para mayor purificación fue acetilado y recromatografiado. Se obtuvieron 0.92 g., p. f. 185-190°. Varias recrystalizaciones de metanol produjeron 0.74 g. del acetato éster metílico de la gipsogenina (III),\* p. f. 190-192°,  $[\alpha]_D + 85^\circ$ . Se estableció la identidad determinando el punto de fusión de la mezcla y comparación en el infrarrojo con una muestra auténtica de la colección del finado G. A. Kon que nos fue facilitada amablemente por el Prof. D. H. R. Barton (Universidad de Glasgow).

*Anál.* Calc. para  $C_{33}H_{50}O_3$ : C, 75.24; H, 9.57  
Encontrado: C, 75.50; H, 9.65.

Los eluatos aceitosos, obtenidos del cromatograma de metil éster original, con éter acetato de etilo (1:1), pesaron 0.87 g. y fueron cromatografiados después de acetilar. La elución con benceno-éter (9:1) seguida de cristalización con metanol, produjo *ca.* 20 mg. de cristales incoloros, p. f. 132-135°.

*Anál.* Calc. para  $C_{35}H_{54}O_6$ : C, 73.64; H, 9.54  
Encontrado: C, 73.35; H, 9.70.

Eluciones posteriores con los mismos disolventes (8:2 y 6:4) y cristalización de metanol dieron 40 mg. de cristales, p. f. 204-206°  $[\alpha]_D + 44^\circ$ .

\* G. A. R. Kon y H. R. Soper reportan p. f. 191°,  $[\alpha]_D + 80^\circ$  [*J. Chem. Soc.*, 617 (1940)].



*Anal. Calc.* para  $C_{35}H_{54}O_6$ : C, 73.64; H, 9.54

Encontrado: C, 73.23; H, 9.38.

*Aislamiento de triterpenos del Lemaireocereus griseus.*

El procedimiento de aislación para este y los otros cactus que se reportan en este trabajo es semejante al que hemos utilizado anteriormente (2) en nuestros laboratorios, y por lo tanto no lo describiremos detalladamente. Extrayendo hasta agotar el cactus seco (ver nota pág. 33) con etanol, se obtuvo 23% de material soluble en etanol, del cual se pudo eliminar lavando repetidamente con éter 1.5% de una fracción soluble en éter. (Todos los rendimientos están basados sobre la planta seca). La porción glucosídica fue hidrolizada y separada en componentes ácidos y neutros.

En vista del aislamiento de ácido betulínico reportado anteriormente (d, 2e), de dos especies emparentadas, se puso especial cuidado en la purificación cromatográfica de la fracción ácida metilada. Se obtuvieron aproximadamente 7% de ésteres metílicos crudos, pero solamente se logró la separación completa por la cromatografía de los ésteres metílicos acetoxilados, que produjo 2% del *acetil-betulinato de metilo* (p. f. 201-203°,  $[\alpha]_D + 16^\circ$ ) y *ca*, de 4% de *acetil-oleanolato de metilo* (p. f. 216-220°).

La cromatografía de la fracción neutra produjo, en orden de polaridad creciente: 0.18% de una lactona, [p. f. 340-346°,  $[\alpha]_D + 49^\circ$ ,  $\lambda$  máx. 5.67  $\mu$  ( $CHCl_3$ )], que resultó idéntica al material encontrado en el *L. hystrix* (2d); 0.58% de *eritrodiol* (p. f. 225-229°,  $[\alpha]_D + 70^\circ$ ; diacetato, p. f. 185-188°,  $[\alpha]_D + 60^\circ$ ) y 0.82% de *longispinogenina* (p. f. 243-246°,  $[\alpha]_D + 50^\circ$ ; triacetato, p. f. 222-226°,  $[\alpha]_D + 67^\circ$ ). En cada caso se estableció la identidad por el p. f. de la mezcla y comparación en el infrarrojo con especímenes auténticos.

Parte de la porción "no-glucosídica" soluble en éter (3.5 g.) en forma de un aceite verde oscuro, fue extraída con ácido diluido para separar cualquier alcaloide, pero no se encontró ninguno. El residuo fue refluado durante 3 horas con 30 g. de hidróxido de potasio y 175 cc. de metanol y procesado en la forma usual. La cromatografía del material neutro produjo 0.37 g. en los eluatos éter-cloroformo (1:2). La muestra analítica, obtenida de metanol-

cloroformo, mostró p. f. 248-251°,  $[\alpha]_D + 18^\circ$  y fue sublimada a 240° y 0.01 mm.

Anál. Calc. para  $C_{30}H_{50}O_2$ : C, 81.39; H, 11.38  
Encontrado: C, 81.47; H, 11.76.

La sustancia fue identificada como betulina (IX)\* por conversión a el diacetato (p. f. 217-221°,  $[\alpha]_D + 20^\circ$ ) y comparación directa con una muestra auténtica de diacetato de betulina (de corteza de abedul).

#### Examen del *Lemaireocereus hollianus*.

Los tallos del cactus fresco (43 kg.), recolectado (ver nota pág. 34) aproximadamente a 7 kilómetros de Zapotitlán en el camino de Puebla a Tehuantepec, fueron secados (4.33 kg.) y extraídos en la forma usual.

El extracto etanólico pesó solamente 177 g. (11 g. solubles en éter) y después de hidrólisis ácida, dio 5.8 g. de una fracción ácida aceitosa y negra y 29 g. de un aceite neutro negro. Después de cromatografiar, solamente se pudieron obtener pequeñas cantidades de una sustancia no-polar (p. f. 78°, eluido con benceno), probablemente similar al alcohol alifático encontrado en el *T. chiloensis* y *T. cuzcoensis* (véase más adelante).

#### Aislamiento de triterpenos del *Lemaireocereus treleasei*.

Los tallos secos del cactus (3.75 kg. de 28 kg. de material fresco), recolectados (ver nota\* pág. 34) en Díaz Ordaz, Estado de Oaxaca, produjeron 1.07 kg. de extracto de etanol de los cuales 935 g. fueron insolubles en éter. La hidrólisis ácida seguida de cromatografía, produjo huellas (0.02%) de thurberogenina (XI) (2f)\*\*, mien-

\* Ref. 4, p. 568.

\*\* Como se ha señalado antes (2e) el aislamiento de huellas de thurberogenina (XI) en presencia de cantidades más grandes de estelatogenina (XII) indican casi con seguridad que la primera fue producida por deshidratación de XII durante la hidrólisis ácida.

tras que el grueso del material (0.64%) fue eludido después e identificado como *estelatogenina* (XII) por comparación directa con material auténtico (2e, 2f) p. f. 311-315°,  $[\alpha]_D + 40^\circ$ , 3-mono-acetato, p. f. 323-325°,  $[\alpha]_D + 49^\circ$ .

Se aisló aproximadamente 0.1% de ácido oleanólico (II) de la fracción nácida en la forma de su éster metílico, pero no se excluye la presencia de pequeñas cantidades de ácido betulínico (X).

#### *Aislamiento de triterpenos del Lemaireocereus quevedonis.*

Este cactus (7.685 kg. de material seco de 60 kg. de tallos frescos) fue recolectado en Piedra del Brinco, cerca de Acapulco, y produjo 2.76 kg. de extracto etanólico del cual 2.4 kg. fueron insolubles en éter. La composición de este cactus es muy parecida a la del *L. hystrix* (2d), puesto que se obtuvo de la mezcla de triterpenos neutros cerca de 0.4% de la *lactona hystrix* y 1.4% de *longispinogenina* (V), mientras que la fracción ácida consistió en una mezcla de ácidos oleanólico (II) y betulínico (X). La cromatografía de 15 g. de los ésteres metílicos crudos dio 0.95 g. de betulinato de metilo (p. f. 220-222°,  $[\alpha]_D + 4^\circ$ ), 4.0 g. de una fracción intermedia representando una mezcla de los dos componentes, y 6.0 g. de oleanolato de metilo (p. f. 197-199°,  $[\alpha]_D + 69^\circ$ ).

La saponificación de la fracción "no glucosídica" llevada a cabo como se ha descrito anteriormente para el *L. griseus*, produjo longispinogenina con un rendimiento de 0.02%.

#### *Aislamiento de triterpenos del Escontria chiotilla.*

Los tallos de este cactus (18 kg. frescos, 2.46 kg. secos) fueron recolectados en el kilómetro 368 del camino México-Oaxaca y produjeron 574 g. de extracto etanólico, de los cuales 480 g. fueron insolubles en éter. Casi toda la fracción triterpénica obtenida resultó neutra y la cromatografía hecha en la forma usual produjo *longispinogenina* (V) con un rendimiento de 0.29%.

La saponificación de 80 g. de la porción soluble en éter con hidróxido de sodio en metanol al 20% seguida de cromatografía de la fracción neutra en 2 kg. de alúmina, condujo a 2.4 g. de manila-

diol (IV) (9) crudo y 3.3 g. de longispinogenina (V). El maniladiol (p. f. 212-214°,  $[\alpha]_D + 68^\circ$ ) fue convertido a su 3, 16-diacetato (p. f. 109-203°,  $[\alpha]_D + 82^\circ$ ) y 3, 16 dicetona (p. f. 208-210°,  $[\alpha]_D + 49^\circ$ ). Los espectros en el infrarrojo de los dos derivados fueron idénticos a los de especímenes derivados de gummosogenina (VII) (2c).

*Examen del Trichocereus chiloensis y del T. cuzcoensis.*

Cuando se procesaron estos cactus en la forma descrita anteriormente, no se encontraron triterpenos ni alcaloides. En ambos casos se aisló  $\beta$ -sitoesterol, p. f. y p. f. de la mezcla 137-138°,  $[\alpha]_D - 30^\circ$  y una sustancia no identificada que por su espectro en el infrarrojo y su falta de polaridad en la cromatografía creemos es un alcohol de cadena linear. La sustancia (p. f. 82-82.5°)  $[\alpha]_D - 11^\circ$  se parece al n-nonacosan-10-ol (p. f. 82-83°)\* pero el punto de fusión de la mezcla se abatió (77-80°) y no se continuó investigando este material.

*Anal. Encontrado:* C, 81.20; 81.08; H, 14.23; 14.16.

Para asegurarnos de que utilizando el procedimiento anterior no se nos escapaban alcaloides, se procesó una porción separada de *T. cuzcoensis* con el procedimiento de Reti y Castrillon\*\* que en el caso del *T. candicans* condujo al aislamiento de la hordenina y la candicina; no se encontraron bases cuaternarias y solamente se notaron huellas de material básico no fenólico. Es conveniente señalar que todas las especies de *Trichocereus*, que han sido reportadas como conteniendo alcaloides (10) crecen en una área geográfica limitada a Argentina.

## RESUMEN

Una investigación sobre el contenido de triterpenos en diez plantas de México, Venezuela, Perú y Chile, ha dado como resul-

\* Estamos agradecidos al Prof. F. S. Spring por una muestra [cf. H. R. Bentley, J. A. Henry, D. S. Irvine, D. Mukerji y F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 596 (1955)].

\*\* Ref. 11, pág. 28.

tado el aislamiento de los siguientes triterpenos:  $\beta$ -amirina, maniladiol, erithrodiol, longispinogenina, ácido oleanólico, gipsogenina, eslatatogenina, betulina y ácido betulínico.

## BIBLIOGRAFIA

1. C. Djerassi, J. A. Henry, A. J. Lemín y T. Ríos, *Chemistry and Industry*, 1520 (1955).
2. *Inter al.*, (a) C. Djerassi, L. E. Geller y A. J. Lemín, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2254 (1953); (b) C. Djerassi, E. Farkas, A. J. Lemín, J. C. Collins y F. Walls, *ibid.*, 76, 2969 (1954); (c) C. Djerassi, L. E. Geller y A. J. Lemín, *ibid.*, 76, 4089 (1954); (d) C. Djerassi y A. E. Lippman, *ibid.*, 76, 5780 (1954); (e) C. Djerassi, L. H. Liu, E. Farkas, A. E. Lippman, A. J. Lemín, L. E. Geller, R. N. McDonald y B. J. Taylor, *ibid.*, 77, 1200 (1955); (f) C. Djerassi y A. E. Lippman, *ibid.*, 77, 1825 (1955); (g) C. Djerassi, G. H. Thomas y H. Monsimer, *ibid.*, 77, 3579 (1955); (h) C. Djerassi, E. Farkas, L. H. Liu y G. H. Thomas, *ibid.*, 77, 5330 (1955).
3. Cf. C. Wehmer, "Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, Vol. II, pp. 663-665.
4. G. Heyl, mencionado en Elsevier's "Encyclopedia of Organic Chemistry", Amsterdam, 1940, Vol. 14, p. 596.
5. A.S. Mendoza, P. Cruz y A. C. Santos, *Rev. Filip. Farm.*, 32, Nº 2, 49 (1941); A. S. Mendoza y A. C. Santos, *ibid.*, 32, Nº 7, 214 (1941).
6. N. L. Britton y J. M. Rose, "The Cactaceae" Carnegie Institution of Washington, Washington, D. C., 1920, Vol. II, p. 65.
7. H. Bravo, "Las Cactáceas de México", México, D. F., 1937, p. 233.
8. C. Djerassi, R. N. McDonald y A. J. Lemín, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5940 (1953).
9. R. Moricc y J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 795 (1940). Ver también O. Jeger, M. Montavon y L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1124 (1947).
10. C. Djerassi, N. Frick y L. E. Geller, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3632 (1953); C. Djerassi, C. R. Smith, S. P. Marfey, R. N. McDonald, A. J. Lemín, S. K. Figdor y H. Estrada, *ibid.*, 76, 3215 (1954).
11. Cf. L. Reti en R. H. F. Manske y H. L. Holmes "The Alkaloids", Academic Press, Inc., New York, 1954, Vol. IV, pp. 23-28.