

**7. G. B. MARINI-BETTÒLO. — Recenti sviluppi della chimica delle sostanze naturali della flora latino-americana (\*).**

**Riassunto.** — Vengono passati in rassegna i risultati delle più recenti ricerche sulle sostanze naturali tratte dalla flora latino-americana, soffermandosi in particolare all'esame degli alcaloidi, dei pigmenti e delle saponine.

E' stata così sottolineata l'importanza di questi studi che hanno permesso di chiarire non solo la struttura di numerose sostanze o di interpretarne la funzione biologica, ma hanno altresì consentito di isolare e caratterizzare nuovi composti che sono utilizzati o direttamente come medicamento o come prodotti intermedi per la loro preparazione.

**Résumé.** — On passe en revue les résultats les plus récents des recherches sur les substances naturelles provenant de la flore latino-américaine, en s'arrêtant en particulier sur l'examen des alcaloïdes, des pigments et des saponines.

On souligne ainsi l'importance de ces études qui ont non seulement permis d'éclaircir la structure de nombreuses substances et d'en interpréter les fonctions biologiques, mais aussi d'isoler et de définir des composés nouveaux qui sont utilisés soit directement comme médicaments, soit comme produits intermédiaires pour leurs préparations.

**Summary.** — The results of the most recent research on natural substances found in Latin-American flora are reviewed, dwelling particularly on the examination of the alkaloids, pigments and saponins.

The importance of this study is stressed in that not only has it enabled the structure of numerous substances, or the interpretation of their biologic functions, to be clarified but it has also permitted the isolation and definition of new compounds which are either used directly as medicines or as intermediate products for their preparation.

**Zusammenfassung.** — Die Ergebnisse der neuesten Untersuchungen über die aus der Flora Lateinamerikas gewonnenen natürlichen Substanzen werden nacheinander erörtert, wobei der Untersuchung der Alkaloïde, der Pigmente und der Saponine ein besonderer Platz eingeräumt wird.

Auf diese Weise ist die Bedeutung dieser Arbeiten unterstrichen

---

(\*) Conferenza tenuta a Bologna il 15 giugno 1952 alla Sezione Emiliana della Società Chimica Italiana.

worden, die nicht nur die Aufklärung der Struktur von zahlreichen Substanzen und die Deutung ihrer biologischen Funktion ermöglicht haben, sondern darüber hinaus zur Isolierung und Beschreibung neuer Verbindungen geführt haben, die entweder direkt als Arzneistoffe oder aber als Zwischenstoffe zu deren Herstellung gebraucht werden.

---

Una delle più ricche fonti per i chimici per l'isolamento e lo studio di sostanze naturali di interesse sia industriale che biologico è costituita dalla flora latino-americana.

Basterà, per limitarsi agli esempi più conosciuti, ricordare le numerose piante dalle quali si ricavano alcaloidi, quali quelli del gruppo della china, del *peyotl*, della coca, i curari, ecc.; l'*Hevea brasiliensis* oggi emigrata in oriente, che fornisce il caucciù, il *Quebracho*, l'*Algarrobo*, ecc., che forniscono numerosi tannini, l'*Haematoxylon brasiliensis* che dà i coloranti e tanti altri.

Queste piante e le loro proprietà vennero alla conoscenza del mondo occidentale poco dopo l'epoca della conquista spagnola e portoghese del continente americano.

Il loro uso era d'altra parte conosciuto dagli indigeni e non solo dai popoli politicamente e socialmente più progrediti come quelli legati agli imperi incaico e azteca, ma altresì da quelli delle tribù isolate.

Non è qui fuori di luogo ricordare che la medicina popolare, che oggi come alcuni secoli fa si esercita nell'interno ad opera di *curanderos*, fa uso soprattutto di erbe e di estratti di piante. Ora non si può non riconoscere che i predecessori degli attuali *curanderos* e *yuyeros* siano stati quegli indios che hanno fatto conoscere ai *conquistadores* bianchi la virtù di tante piante dalle quali è stato tratto tanto giovamento ed utilità.

Lo stesso si può dire per piante non dotate di virtù terapeutiche che furono fatte conoscere dagli indigeni ai bianchi man mano che i due popoli venivano a contatto, dallo sgradito incontro con i curari alla scoperta del caucciù da parte del La Condamine.

Le sostanze ricavate dalla flora latino-americana, ormai acquisite alla economia mondiale, si può dire rappresentino soltanto gli esempi più caratteristici di quello che è possibile ricavare da queste piante. Ancor oggi lo studio chimico di queste sostanze malgrado i brillanti risultati ottenuti si può considerare soltanto agli inizi soprattutto se si confronta con lo sviluppo di ricerche dell'Asia e anche dell'Africa.

Oggi ancora in America del Sud e in America Centrale esistono

centinaia di piante le cui proprietà farmacologiche sono note ma i cui principi sono ancora sconosciuti; di migliaia di altre piante si ignora se possano domani costituire materie prime preziose per l'industria chimica.

Due recentissimi esempi basteranno a gettare luce su questo punto: meno di dieci anni fa in Brasile, sotto l'impulso delle esigenze



FIG. 1.

Fitogeografia dell'America Latina

belliche, si scopriva un olio essiccativo non inferiore per la sua qualità a quello di Tung, dalla Oiticica una pianta si può dire appena conosciuta.

Nel Messico pochi anni or sono un gruppo di chimici ha trovato nella flora xerofila di quelle zone una ricchissima fonte di saponine steroidiche che oggi costituiscono una preziosa materia prima per la preparazione industriale di molti prodotti organici.

Chi con spirito non solo di naturalista ma anche di chimico ha avuto la fortuna di percorrere sia pure in parte questo meraviglioso e grandioso continente, non può non essere rimasto ammirato dalla varietà della sua vegetazione e dai fiori brillanti come anche dalle possibilità di utilizzazioni attuali e potenziali che si intravedono di queste immense ricchezze.

Se si osserva una carta geografica del continente dove siano riportate le principali forme di vegetazione, potremmo subito fare una netta distinzione tra la flora tropicale, che caratterizza soprattutto il bacino Amazonico, quella degli altipiani Andini, la Puna, quelle delle zone deserte della Patagonia, la Pampa, e le zone subtropicali dell'interno (fig. 1).

Tra questi sistemi fitogeografici la tenue striscia del Cile con la sua flora costituisce una vera isola, in quanto essa è separata dalle vette Andine e dal mare dal resto del continente e presenta una flora e una fauna originalissima che trova solo alcune analogie non già in America ma sulle lontanissime sponde Australiane e Neozelandesi.

Di questa flora latino-americana, rappresentata da migliaia e migliaia di specie, lo studio chimico ha aggredito appena poche centinaia

Dopo gli studi più importanti di piante latino-americane che si erano svolti soprattutto nei laboratori europei e nord-americani oggi nella stessa America del Sud si è accesa la ricerca e lo studio per le piante autoctone. Basterà per questo ricordare gli studi intrapresi dal Deulofeu e la sua scuola in Argentina, quelli di Marker, Rosenkranz e Djierassi e dai loro collaboratori nel Messico e molti altri ancora per fare comprendere come queste ricerche siano oggi in pieno risveglio.

Si è tuttavia appena agli inizi e rimane ai ricercatori ancora un campo vastissimo sia che essi desiderino dedicarsi allo studio tecnologico dei grassi vegetali o quello delle cellulose oppure ai principi attivi delle piante.

E' per questa ragione che penso non sia inutile prospettare quali siano i più recenti sviluppi della chimica delle sostanze naturali della flora latino-americana e soprattutto fare conoscere quali possibilità esse offrano <sup>(1)</sup>.

---

(1) Opere generali sulla fitogeografia sono BUCKARDT, HAUMAN, PARODI e CABRERA: *La Vegetacion de la Argentina*, Buenos Aires (1947), FRENGUELLI, *Fitogeografia Argentina*, La Plata (1949); quelle sulle piante medicinali, DOMINGUEZ, *Contribuciones a la materia medica Argentina*, Buenos Aires; MURILLO, *Plantas medicinales de Chile*, Paris (1889); cfr. anche C. a E. N., 29, 673 (1951); DEULOFEU. *Investigaciones sobre productos naturales*, *Anales Academia Nacional de C.E.F. y N. de Buenos Aires*, 12, 153 (1948).

GLI ALCALOIDI

Gli alcaloidi più noti nella flora sud-americana sono come è noto oltre che quelli del gruppo della China, ricavati da piante del genere *Cinchona* e *China* dell'altipiano peruviano-ecuadoriano, quelli *Peyotl* o *Mezcal* del Messico, quelle dell'*Erythroxyton coca* della Bolivia — dove ancor oggi gli indigeni consumano normalmente le foglie — la *Boldina* del *Peumus boldo* del Chile e quelli dell'*Ipecacuhana* o *coephalis* o *rubra* del Brasile e dell'*Angostura* o *Galipea cusparia* anch'essa del Brasile.

Alcaloidi recenti o il cui studio è stato ripreso recentemente sono

TABELLA 1.

NUOVI ALCALOIDI DA PIANTE AMERICANE			
Famiglia	Genere	Origine	Alcaloide
Rutacee	<i>Fagara coco</i>	Argentina	Fagarina $\alpha, \beta, \gamma$ ,
Apocynacee	<i>Aspidosperma quebracho blanco</i>	Argentina	Quebrachina, (Yohimbina) Aspidospermina
"	<i>Vallesia glabra</i>	" "	Aspidospermina, Vallesina
"	<i>Vallesia dichotoma</i>	Perù	" "
Leguminose	<i>Erythrina crista-galli</i>	Argentina	Erisovina, Erisopina, Eritralina, Eritrammina, Eritradina, Eriso- dina
"	<i>E. falcata</i>		
Rubiacee	<i>Chinchona</i> sp.	Perù, Ecuador	(Alcaloidi della China)
"	<i>Chinchona Pelletierana</i>	" "	Cinconammina
"	<i>Remija Purdeiana</i>	Bolivia	Aricina
Menispermacee	<i>Chondrodendrum tomentosum</i>	Amazzonia	Tubo-curari
Longaniacee	<i>Strychnos</i> sp.	Amazzonia e Orinoco	C-curari
Cactacee	<i>Anhalonium williamsii</i>	Messico	Anhalamina, Pellotina, Mezcali- na, Anhalonina, Lofoforina
	<i>Stetsonia coryne</i>	Argentina	Corineina
	<i>Trichocereus candicans</i>	Argentina	Candicina e Ordenina
	<i>Trichocereus Terscheckii</i>		Tricocerina

quelli della *Fagara coco*, della *Erythrina crista-galli* e *falcata*, dell'*Aspidosperma quebracho blanco*, della *Vallesia glabra*, come pure quelli appartenenti ai *Cereus* (tab. 1).

Anche i curari seppure studiati da tempo ed in gran parte chiariti nella loro costituzione, meritano un esame più dettagliato, per ciò che riguarda i curari di calebasse, provenienti da piante del genere *Strychnos*.

D'altra parte se il chimico desidera affrontare nuovi problemi isolando nuovi alcaloidi non avrà altro che fondarsi sulle proprietà farmacologiche delle piante in base alla conoscenza della medicina popolare indigena dei vari popoli sud-americani.

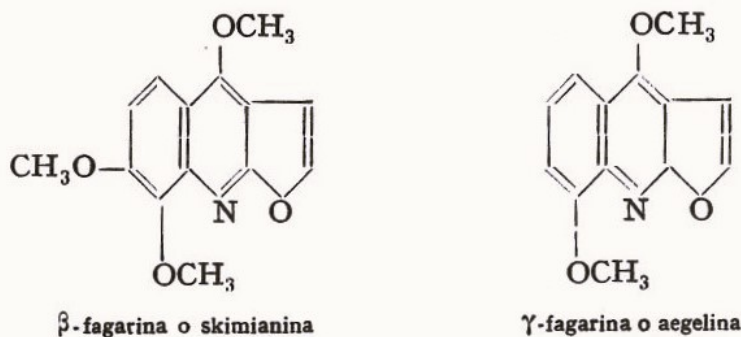
Bisogna essere riconoscenti al lavoro di tanti scienziati sud-americani che hanno classificato la loro flora da un punto di vista chimico.

Vanno qui ricordati tra gli altri il Dominguez che ha dato la prima classificazione delle piante medicinali argentine, il Berreido de Carneiro in Brasile, l'Ibañez in Cile che sulle orme dei grandi botanici del secolo scorso sta gettando le basi alla farmacognosia della flora cilena e il Mattias-Gonzales in Uruguay.

Una delle piante che maggiore attenzione ha suscitato presso i chimici in questi ultimi anni è stata una Rutacea, la *Fagara coco* — nota comunemente con il nome di Coco — che vegeta soprattutto nelle Sierre di Cordoba e in altre zone dell'interno in Argentina.

Da questa pianta nel 1923 lo Stuckert <sup>(2)</sup> isolò tre alcaloidi che denominò rispettivamente  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -fagarina. L'interesse biologico presentato da queste sostanze indusse dopo lo Stuckert e altri ricercatori ad approfondirne lo studio.

Deulofeu ed i suoi collaboratori <sup>(3)</sup> poterono infatti dimostrare che nella  $\beta$ -fagarina era contenuto l'anello della chinolina, unito ad un anello furanico e che la  $\beta$ -fagarina si doveva ritenere identica alla *skimianina*, alcaloide isolato da Honda <sup>(4)</sup> nel 1904 dalla *Skimia japonica*, una rutacea giapponese, mentre invece la  $\gamma$ -fagarina sarebbe l'omologo della precedente contenente un metossile in meno in posizione 7:



L' $\alpha$ -fagarina è invece un composto di natura assolutamente diversa che risultava oltremodo interessante per le sue caratteristiche proprietà antifibrillanti, che sono anche più elevate di quelle della chinidina.

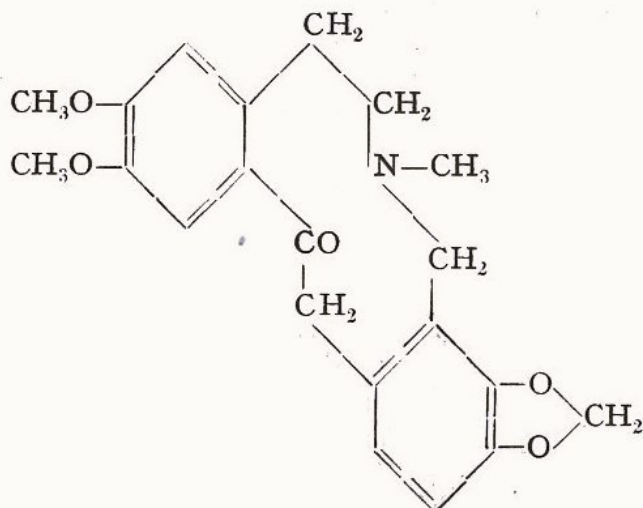
La struttura di questo alcaloide è stata chiarita dopo gli studi di

(2) Inv. Lab. Quim. Biol., Cordoba, 1 (1933).

(3) DEULOFEU, LABRIOLA e DE LANGHE, J. Am. Chem. Soc. 64, 2326 (1942).

(4) Arch. Ex. Pharm., 52, 83 (1904).

Deulofeu e collaboratori (5) da Rideman, Wisegarver e Alles (6) che ne hanno stabilito l'identità con la  $\beta$ -allocriptopina, che era stata iso-



lata per la prima volta nel 1913 da Jowett e Pymann, da un'altra ru-  
tacea, lo *Xanthoxylum brachyacantum* (7).

Un'altra pianta argentina di notevole interesse è l'*Aspidosperma quebracho-blanco* (fig. 2), una apocinacea che vegeta nelle provincie sub-tropicali del Nord-argentino, e che non va confusa con la quasi omonima anacardiacea il *Quebracho colorado*, molto nota per il suo tannino.

I primi studi sui principi attivi del *Quebracho blanco* risalgono al secolo scorso, ma si può dire che finora il problema non sia stato completamente risolto.

Tra i vari alcaloidi estratti dalla corteccia di questa pianta meritano particolare interesse la quebrachina e l'aspidospermina. La quebrachina è stata identificata da Fourneau e Page (8) con la yoimbina che si ritrova come è noto in una rubiacea africana, la *Corynante yohimbé*.

La costituzione chimica della aspidospermina non è stata ancora chiarita ma non vi è dubbio che si tratti di un derivato di un sistema simile a quello della yoimbina. E' interessante notare che essa per trattamento con acido cloridrico dà origine, per eliminazione di acido acetico, ad una desacetil-aspidospermina.

Nelle stesse regioni delle provincie del Chaco e di Formosa dove vegeta il *Quebracho blanco* si ritrova altresì un'altra pianta, la *Vallesia glabra*, nota anche con il nome popolare di *Ancoche*, che è anche essa una Apocinacea.

Dalla corteccia della *V. glabra* nel 1904 Mainini (9) isolava un al-

(5) BERINZAGHI, DEULOFEU, LABRIOLA e MURUZÀBAL, J. Org. Chem., 10, 181 (1945); DEULOFEU, LABRIOLA e BERINZAGHI, J. Org. Chem., 12, 217 (1947).

(6) J. Am. Soc., 71, 1030 (1949).

(7) J. Chem. Soc., 103, 290 (1913).

(8) Bull. Soc. Pharmacol., 21, 7 (1914).

(9) Tesis Facultad Ciencias Medicas, Buenos Aires (1904).

caloide che chiamò *vallesina*. Deulofeu, de Langhe e Labriola <sup>(10)</sup> in America e Hartmann e Schlittler in Svizzera <sup>(11)</sup> dimostrarono nel 1939 che questa vallesina era identica alla aspidospermina.

Schlittler in questi ultimi anni continuando lo studio dei principi attivi di questa pianta ha potuto mettere in evidenza mediante la sepa-



FIG. 2.

Quebracho-blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco*) Argentina  
(da Burckhardt, Hauman et alii, loc. cit.)

(10) Rev. Inst. Bact., 9, 224 (1939).

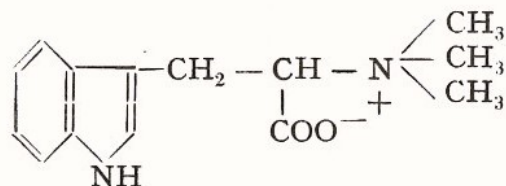
(11) Helvetica Chim. Acta, 22, 547 (1939).

razione cromatografica la presenza di un secondo alcaloide nella *Vallesia glabra*, diverso dalla aspidospermina, che egli chiamò nuovamente vallesina <sup>(12)</sup>.

Sulla costituzione di questa « nuova vallesina » gli studi finora effettuati non hanno portato ancora a sicure conclusioni; è interessante tuttavia osservare che essa per trattamento con acido cloridrico dà acido formico e una deformil-vallesina che si riavvicina molto come proprietà alla desacetil-aspidospermina, mettendo così in evidenza le strette relazioni che legano tutti questi alcaloidi.

Se la *Fagara coco* e l'*Aspidosperma quebracho-blanco* come pure varie specie di *Vallesia*, rappresentano la flora dell'interno dell'Argentina, il Ceibo o *Erythrina crista-galli*, si può considerare il vero albero nazionale argentino (fig. 3). Dai semi di questa pianta sono stati isolati diversi alcaloidi il cui studio, data la diffusione della specie *Erythrina* nelle due Americhe ed anche in Africa, come pure l'interesse farmacologico che presentano, è stato intrapreso sia nel Nord-America da Folkers che in Argentina da Deulofeu.

Nel 1937 Cicardo e Hug <sup>(13)</sup> isolarono dalla *E. crista-galli* una sostanza cristallina di natura basica, non curarizzante, che risulta identica alla ipaforina, già isolata circa mezzo secolo fa dalla *E. hipaforus* dal Greshoff.



La ipaforina è la betaina del triptofano ed essa è stata ritrovata successivamente in altre specie di *Erythrina*.

Dalle varietà argentine di queste piante (*E. crista-galli*, *E. falcata*) sono stati isolati numerosi alcaloidi e precisamente la eritratina, la eritralina, la eritramina, la erisopina, la erisovina, la erisodina e la eritradina.

Nelle specie non argentine è stata ritrovata anche la  $\beta$ -eritroidina e in altre ancora alcaloidi solforati <sup>(14 a 17)</sup>.

(12) SCHLITTLER e ROTTENBURG, Helvetica Chim. Acta, 31, 446 (1948).

(13) C. r. Soc. Chim. Biol., 125, 154 (1937).

(14) DEULOFEU, HUG e MAZZOCCO, J. Chem. Soc., 1939, 1841.

(15) GENTILE e LABRIOLA, J. Org. Chem., 7, 136 (1942).

(16) DEULOFEU, LABRIOLA, HUG, FONDOVILLA e KAUFFMANN, J. Org. Chem., 12, 486 (1942).

(17) FOLKERS e KONIUSZY, J. Am. Chem. Soc., 62, 436 (1940); 62, 1677 (1940); 72, 1832 (1950).



FIG. 3.

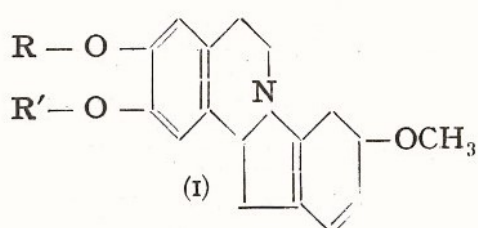
Ceibo (*Erythrina cristagalli*) Argentina

La eritralina, la eritramina e la eritratina si ritrovano allo stato libero nei semi di *E. crystagalli*, mentre la erisovina, la erisopina e la erisodina si trovano allo stato combinato, probabilmente allo stato di gluco-alcaloidi, e si possono isolare solo dopo una idrolisi acida.

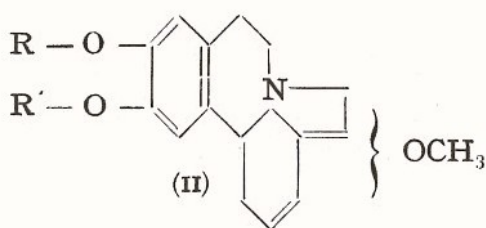
Da un punto di vista farmacologico è interessante ricordare che la maggior parte di essi presentano azione curarica anche per via orale.

L'idrogenazione della erisopina e della erisodina porta a derivati tetraidrogenati che possiedono attività curarica notevolmente inferiore a quella degli alcaloidi di partenza, mentre la idrogenazione della erisovina isomera della erisopina, porta a un composto di attività molto superiore non solo al prodotto di partenza ma altresì a quello della  $\beta$ -eritroidina, che è l'alcaloide più attivo del gruppo.

Folkers (18 e 19) aveva attribuito a queste sostanze in base al confronto dei prodotti di demolizione una costituzione del tipo (I), ma in questi ultimi mesi Prelog (20 a 22) in base al loro comportamento spettroscopico come pure alla deidrogenazione è stato condotto ad ammettere una nuova formula (II):



R : R' : H } Erisopina  
 R o R' : H } Erisovina  
 R' o R' : H } Erisodina



R' o R : CH<sub>3</sub> } Erisotrina  
 R + R' : CH<sub>2</sub> } Eritralina  
 diidroeritralina : Eritrammina

Anche Boekelheide e coll. ammettono oggi una struttura analoga per la  $\beta$ -eritroidina (23).

E' interessante qui osservare le strettissime relazioni che legano tutti gli alcaloidi del gruppo, che differiscono solo per la presenza di gruppi metossilici, ossimetilici e metilendiossi e per il grado di insaturazione.

Da un punto di vista biologico è interessante ricordare come la azione curarica è qui legata a sostanze che non possiedono funzioni quaternarie ma solamente azoti terziari.

Se dall'Argentina, seguendo le piante ricche di alcaloidi si pro-

(18) FOLKERS, J. Am. Chem. Soc., 71, 875 (1949).

(19) FOLKERS, SHAVEL e KONIUSZY, J. Am. Chem. Soc., 63, 1544 (1941).

(20) PRELOG, WIESNER, KHORANA e KENNER, Helvetica Chim. Acta, 32, 454 (1949).

(21) PRELOG, MC CARMACK e MC KUSIC, Helvetica Chim. Acta, 34, 1601 (1951).

(22) PRELOG, KENNER e KHORANA, Helvetica Chim. Acta, 34, 1969 (1951).

(23) J. Am. Chem. Soc., 74, 664, 1866 (1952).

cede verso il nord attraverso l'altipiano dell'Alto Perù, oggi Bolivia, in direzione del Pacifico, si troverà sull'altopiano andino accanto all'*Erythroxyton coca* e alle diverse *Chincona* e *China*, una particolare *Cinchona*, la *C. Pelletierana*, dalla quale fin dal 1829 il Pelletier aveva isolato un alcaloide che dal nome della città di Arica, chiamò *Aricina* <sup>(24)</sup>.

La costituzione di questo alcaloide si può dire sia stata chiarita solo in questi ultimissimi anni per merito degli studi di Janot e collaboratori <sup>(25)</sup>, come pure di Raymond-Hamet <sup>(26)</sup>, che portano ad ammettere per esso la struttura di una ossicorinateina.

E' interessante a questo punto fare notare come la *C. Pelletierana* sia la sola Rubianca americana che contenga un alcaloide del gruppo della yoimbina. Il sistema della yoimbina era infatti ritenuto caratteristico degli alcaloidi delle Rubiacee africane, come quello del rubano lo era per quelli delle Rubiacee Americane.

Si è già visto che il sistema della yoimbina, come pure lo stesso alcaloide era stato trovato in piante americane di altre famiglie (Apo-cinacee) quali l'*A. quebracho-blanco* e la *V. glabra* e *V. dichotoma*.

Da un'altra Rubiacee americana, la *Remija Purdeiana* Wedd. era stata isolata una base chiamata cinconamina <sup>(27)</sup>. La costituzione di questo alcaloide si può dire appena chiarita dagli studi di Janot e Prelog <sup>(28)</sup> e cosa ancora più interessante essa rientra perfettamente nel quadro della biogenesi degli alcaloidi dello Yohimbé e della China, in quanto essa risulta dalla unione di un sistema indolico con uno chinuclidinico, venendo in un certo modo a saldare la catena tra gli alcaloidi della china e quelli del yohimbé attraverso l'aricina.

Sui curari, gruppo di alcaloidi alquanto eterogeneo da un punto di vista chimico ma caratterizzati dalla loro specifica azione fisiologica è stato svolto un notevole lavoro nell'ultimo decennio, soprattutto fondato sulla collaborazione tra botanici e chimici che hanno condotto questi ultimi in particolare Wintersteiner e Dutcher a stabilire esattamente la costituzione chimica dei tubo-curari <sup>(30)</sup>.

---

(24) PELLETIER e CORJOL, *J. Pharm. et accessoires*, 15, 561 (1829).

(25) JANOT e GOUTAREL, XI Congresso di Chimica pura ed Applicata, Londra (1947).

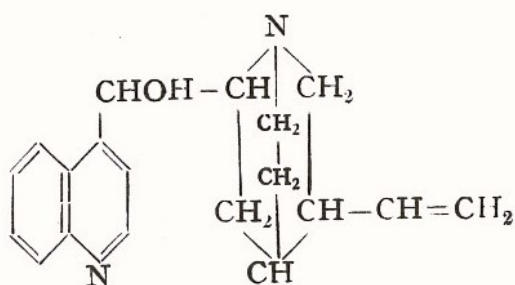
(26) C.R. Ac. Sc., 216, 364 (1943).

(27) ARNAUD, C. r. Ac. Sc., 93, 593 (1881).

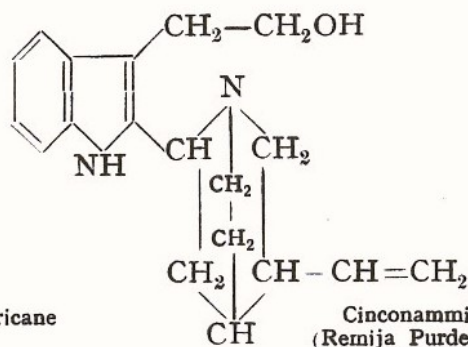
(28) GOUTAREL, JANOT, PRELOG e TAYLOR, *Helvetica Chim. Acta*, 33, 150 (1950).  
JANOT, GOUTAREL e PRELOG, *Helvetica Chim. Acta*, 34, 1207 (1951).

(29) KIRBY, *J. Chem. Soc.*, 1945, 524; WITKOP, *J. Chem. Soc.*, 72, 2311 (1950).

(30) WINTERSTEINER e DUTCHER, *Science*, 97, 467 (1943); BOVET e BOVET-NITTI, *Rend. Ist. Sup. Sanità*, 12, 1 (1949).

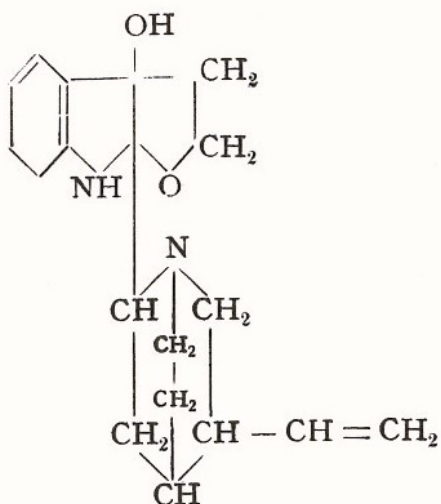


Cinconina  
(cinchona e china)

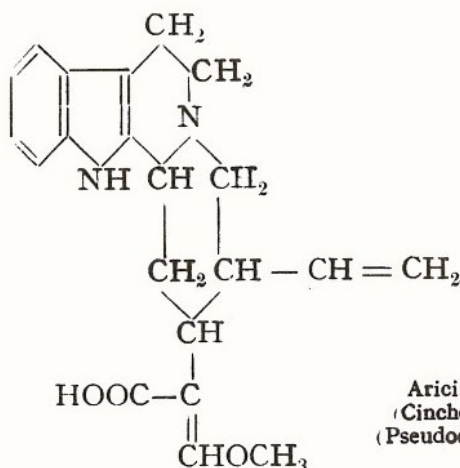


Rubiacee americane

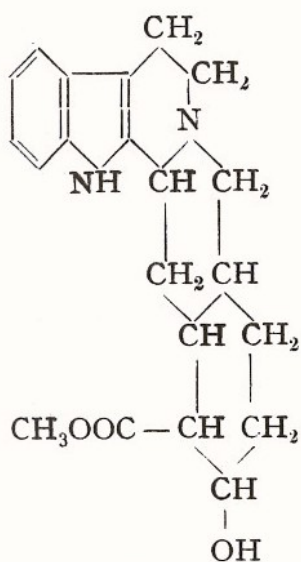
Cinconammina  
(Remija Purdejana)  
(28)



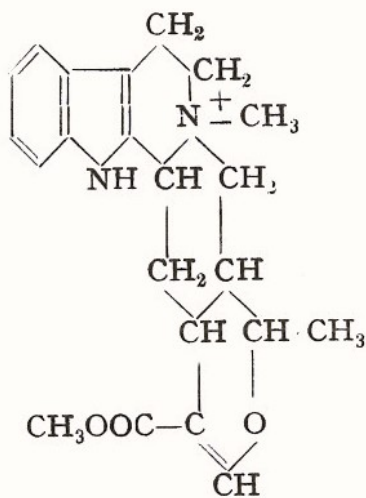
Chinamina (29) (China)



Aricina-Corinanteina  
(Cinchona Pelletierana)  
(Pseudocinchona africana) (25)



Yoimbina  
(Rubiacee africane  
e Apocinacee americane)



Melinonina  
(Strychnos melinoniana) (35)

Non lo stesso si può dire dei curari di Calebasse — detti così perchè vengono confezionati dagli indigeni dentro zucche seccate chiamate calebasse — derivati da piante del genere *Strychnos* (Longaniacee).

Il Wieland, che si è particolarmente occupato di questo problema per distinguere questi alcaloidi dagli altri curari ha proposto di pre-

porre al nome del singolo curaro la lettera C- quale indicazione della parola Calebasse <sup>(31)</sup>.

Nonostante i numerosi studi del Wieland e della sua scuola e quindi del Karrer e dello Schmid, poco ancora si sa sulla struttura di questi alcaloidi tranne che essi con molta probabilità contengono un anello chinolinico, uno indolico e che sono tutti caratterizzati da una funzione ammonica quaternaria <sup>(32)</sup>.

E' probabile che la struttura di questi alcaloidi possa venire chiarita nel momento in cui si abbini allo studio chimico una rigorosa indagine botanica sull'origine e la manifattura dei vari estratti e si possa quindi lavorare su prodotti provenienti da una sola pianta e non già da miscele. Infatti dato che gli alcaloidi di solito si presentano a gruppi omogenei di serie omologhe non sarebbe certo piccola complicazione trovarsi di fronte a due gruppi diversi.

Uno studio diretto sulle piante potrebbe forse portare a risultati oltremodo interessanti se si considerano le moderne ipotesi di Lazzarini-Peckolt <sup>(33)</sup> che ammettono che il composto attivo si formi durante la preparazione dell'estratto e non sia invece preformato nella pianta.

Un primo passo positivo alla risoluzione di questo problema è stato portato dai recenti studi di Karrer e Schmid i quali hanno potuto per mezzo della cromatografia su carta caratterizzare circa una trentina di C-curari ed avere così una base per le successive ricerche <sup>(34)</sup>.

D'altra parte gli studi intrapresi dallo Schlittler su alcuni curari della Guyana e in particolare quelli dello *Strychnos melinoniana* hanno portato a stabilire che la melinonina è un sale quaternario di una base molto vicina alla alstonina, e cioè in stretta relazione di struttura con la corinanteina e la yoimbina <sup>(35)</sup> (cfr. formula pag. 79).

Se dalle foreste tropicali dell'Amazonia e dell'Orinoco ci si sposta nel continente americano sia verso nord che verso sud si trovano ovunque vi siano condizioni favorevoli numerosi rappresentanti di una caratteristica flora xerofila.

Infatti in ogni luogo selvaggio e disabitato, sia esso vicino alle rive della Plata, e nelle sierre brasiliane, oppure nelle pianure semidesertiche pedemontane di La Rioja e Catamarca, nei valloni che conducono alle vette andine o anche negli altipiani del Messico, si ritrovano numerosi tipi di cactus, generalmente giganteschi, sempre muniti di tre-

---

(31) WIELAND, Ann., 536, 68 (1938); 547, 140 (1941).

(32) SCHMID, WASER, EBNOTHER, Helvetica Chim. Acta, 34, 1486 (1950); 29, 1583 (1946); 30, 1162, 2081 (1947); 33, 512 (1950); KING, J. Chem. Soc., 1949, 955.

(33) Rev. Soc. Brasil quim, 19, 109 (1950).

(34) SCHMID e KARRER, Helvetica Chim. Acta, 33, 512 (1950).

(35) SCHLITTLER e HOHL, Helvetica Chim. Acta, 35, 29 (1952).

mendi aculei, che rendono spesso difficile laborioso e pericoloso al chimico, improvvisatosi esploratore, il riuscire a portare in laboratorio campioni anche piccoli di queste piante (fig. 4).



FIG. 4.  
Tuna (*Cereus* sp.) Messico

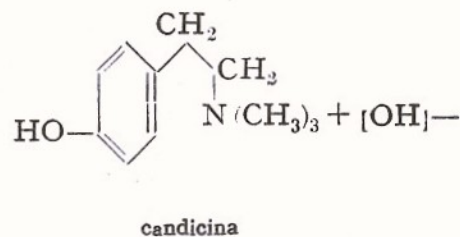
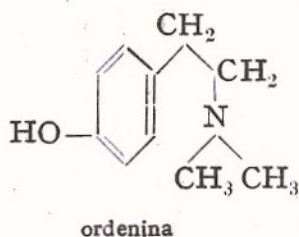
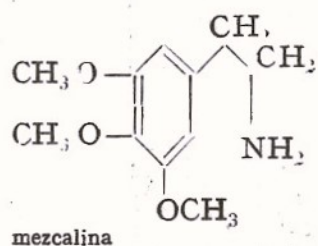
Più noti tra tutti sono alcuni cactus del Messico, soprattutto perchè tra di essi si trova il Peyotl, l'*Anhalonium williamsi*, le cui proprietà farmacologiche erano conosciute dagli indigeni fin dall'epoca precolombiana.

Essi furono fatti conoscere in Europa dagli scritti di Bernardino de Sahagun nel 1560 e successivamente dal Cardenas (1591). Gli studi di Späth e della sua scuola hanno chiarito perfettamente i principi chimici presenti in questa pianta, mezcalina, peyotlina, anahalamina, lofoforina, ecc., ai quali vanno attribuite queste proprietà, e che sono dei derivati della  $\beta$ -feniletilammina e della isochinolina.

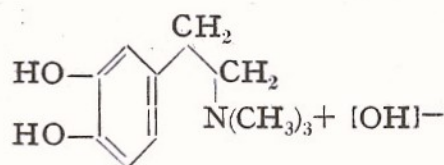
Meno noti sono invece altri alcaloidi ricavati da Reti e dai suoi collaboratori in Argentina in questo ultimo decennio <sup>(36)</sup>.

Reti si è occupato particolarmente di alcuni cactus del genere *Trichocereus*. Nel *T. candicans* ad esempio egli isolò la ordenina e la corrispondente base quaternaria, precedentemente non conosciuta in natura, la candicina.

La stessa candicina è stata in seguito ritrovata dallo stesso Reti in altre specie di *Trichocereus*. E' interessante a questo proposito osservare che la candicina si riavvicina notevolmente come tipo di composto alla mezcalina del peyotl, essendo anch'essa un derivato della  $\beta$ -fenil-etilammina.



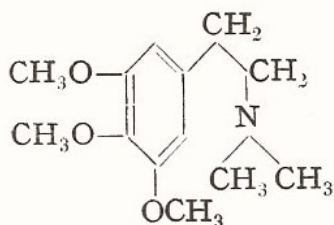
Dalla *Stetsonia coryne*, altra cactacea argentina, Arnolt, Ludueña e Reti hanno isolato una nuova base quaternaria la coryneina che è un idrato di 3-4-diossi- $\beta$ -feniletiltrimetilammonio:



Nel *Trichocereus terscheki* lo stesso Autore isolava la dimetil-mezcalina o tricocereina accanto a piccolissime quantità di mezcalina. La

<sup>(36)</sup> Rev. Soc. Arg. Biol., 9, 344 (1933); Atti IX Cong. Int. Chim. Roma, 5, 394 (1938); J. Am. Chem. Soc., 73, 1767 (1951); Fortschritte Chemie Organ. Naturstoffe, 6, 242 (1951).

tricocereina non possiede affatto le proprietà farmacologiche della mezcocalina:



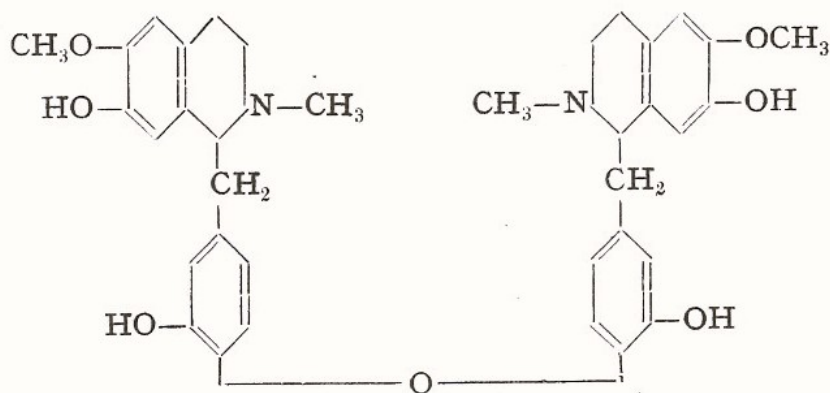
E' interessante osservare che dalle cactacee dell'America del Sud a differenza di quelle del Messico e del Texas sono stati, almeno sino ad ora isolati alcaloidi derivati dalla fenil-etilammina, mai derivati della isochinolina.

I botanici hanno fino ad oggi classificato più di mille specie di cactacee americane, di queste ne sono state studiate fino ad oggi solo una trentina, di molte si è solo stabilita la presenza degli alcaloidi ma non la loro natura. E' un campo aperto per i chimici, di notevole interesse teorico e pratico per la enorme diffusione di queste piante.

Ancora sugli alcaloidi in questi ultimi anni sono state condotte altre ricerche su piante ancora poco conosciute. Così nel Cile, Bianchi, Albertz e Castillo hanno isolato un nuovo alcaloide dal *Solanum crispum* noto come *Natri* nella medicina popolare cilena e conosciuto per le sue proprietà febbrifughe <sup>(37)</sup>.

In Argentina dalla *Ocotea puberula* una Lauracea delle Misiones nota meglio con il nome di *Guaycà* è stato isolato da Jacobucci un alcaloide cui è stata attribuita la formula  $C_{14}H_{13}ON(OCH_3)$  ma del quale non è stata ancora determinata la costituzione <sup>(38)</sup>.

Nel Messico Sodi Pallares e Martinez Garza <sup>(39)</sup> hanno isolato da una pianta chiamata *Yoloxchitl*, (magnoliacea) un'alcaloide, l'atzequina al quale è stata attribuita la formula di un derivato bischinoleinico dell'ossido di fenile



<sup>(37)</sup> BIANCHI, ALBERTZ e CASTILLO, Acta V Congresso Sud Americano de Quimica. Lima, pag. 93 (1951).

<sup>(38)</sup> JACOBUCCI, Ciencia e Investigacion, 7, 481 (1951).

<sup>(39)</sup> Arch. Bioch., 16, 275 (1948).

il cui sistema fondamentale è stato recentemente ottenuto per sintesi da Marini-Bettòlo e Chiavarelli (40).

## I PIGMENTI

Accanto agli alcaloidi tra i prodotti naturali derivati dalla flora latino americana bisogna ricordare i numerosi pigmenti delle foglie delle piante e delle radici delle piante autoctone che vegetano dal Messico alla Patagonia.

Seppure l'interesse che presentano queste sostanze sia oggi minore di quello che destano gli alcaloidi, i pigmenti hanno non solo importanza pratica come materie prime per tingere fibre ma anche spesso come vitamine o provitamine ed hanno interesse per chiarire alcuni aspetti di fisiologia vegetale.

Intimamente legati come un gruppo di pigmenti si trovano d'altra parte numerosi tannini, quali ad esempio quelli del Quebracho, che hanno una notevole importanza industriale.

Mentre nell'America Meridionale il chimico che desideri dedicarsi allo studio degli alcaloidi deve imparare a conoscere le virtù delle erbe secondo la medicina popolare indigena delle varie regioni, così per scoprire nuovi pigmenti egli dovrà osservare la natura che lo circonda, ma soprattutto interessarsi di sapere come gli indios, sia precolombiani che dei nostri giorni abbiano tratto e traggano i numerosi colori per abbellire i loro oggetti e per tingere stoffe e tappeti.

Di alcune sostanze coloranti del Sud-America si può ricordare che alcune passarono rapidamente in occidente poco dopo la « Conquista », ad esempio la ematosilina del legno campeggio, la Brasileina del legno Rosso, sostanze delle quali solo recentemente è stata chiarita la complessa costituzione chimica.

Gli indios della costa del Pacifico e degli Altipiani più progrediti come grado di civiltà, avevano trovato il modo di tingere lane con i mezzi a loro disposizione. Quest'arte originaria in epoca precolombiana nell'altipiano del Perù, si diffuse in altre regioni ed oggi è rimasta conservata sia pure con alcune modificazioni tra gli araucani del Cile del sud.

Le indagini svolte su questo argomento dall'Ibañez (41) hanno potuto mettere in evidenza che gli araucani possedevano una tecnica tintoria molto sviluppata. I colori gialli venivano ottenuti da piante del

---

(40) Rend. Ist. Sup. Sanità, 15, 1041, (1952).

(41) Farmacia Chilena (1932).

genere *Berberis* (berberina) oppure da altre piante del genere *Sophora* e *Carthamus* che come è noto contengono pigmenti antoxantinici, oltre che da altre piante autoctone del Pacifico il *Notaphoebe lingue*, il *Palo amarillo*, la *Kangeneckia oblonga*. I colori bruni venivano ottenuti trattando con tannini diversi tessuti mordenzati con terre colorate contenenti vari sali minerali.

Altri estratti vegetali tingono in viola, in verde, ecc. Di queste piante la maggior parte appena conosciuta da un punto di vista chimico poco è stato indagato, come d'altra parte sul resto della ricchissima flora cilena che ha un *habitat* eccezionale dai tropici al Circolo polare antartico, dalle punte sui 4500 metri ai bassopiani del salnitro, e che rimane oggi ancora un vastissimo campo aperto alla ricerca dei chimici.

Interessanti ricerche effettuate dal Fester in Argentina hanno d'altra parte messo in evidenza che il principale colorante rosso impiegato dagli indios del Cile e dell'Argentina in epoca precolombiana, come ha dimostrato l'esame dei tessuti rinvenuti in tombe, fosse ricavato dalla pianta *Relbún* (*Relbunium tetragonum*) i cui principi sarebbero due derivati antrachinonici la purpurina e la xantopurpurina <sup>(42)</sup>.

Se si passa ora ad esaminare singolarmente i pigmenti ritrovati più recentemente in piante autoctone latino-americane, si deve notare che ad esempio tra i carotinoidi, al di fuori degli ormai ben noti Azafrina, principio colorante del Azafranillo (*Escobedia linearis* ed *E. scabrifolia*) impiegato da alcune popolazioni per tingere in giallo i grassi e della Bixina, dei semi di *Bixa orellana*, finora non ne sono stati ritrovati altri nuovi.

I legni di molte piante sono spesso ricchi oltre che di tannini di numerosi pigmenti, tra questi quelli di numerose Bignonacee tra cui si possono ricordare il palissandro, il lapacio, ecc.

Dal Lapacio, una bignonacea gigantesca che vegeta nel nord dell'Argentina ai confini con il Brasile ed il Paraguay è stato ricavato molti anni or sono un pigmento chinonico: il lapacolo.

Desidero qui ricordare che fu proprio il Paternò <sup>(43 e 44)</sup> che isolò questa sostanza nel 1882 e che ne ha chiarito in seguito con i suoi collaboratori la costituzione <sup>(45)</sup>.

Un pigmento simile al Lapacolo è il Lomatiolo che è stato ritrovato in alcune varietà di *Lomatia* cilene.

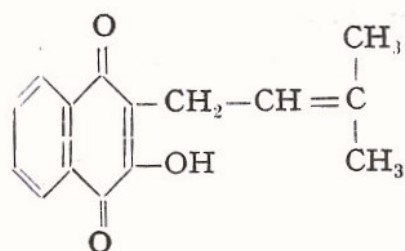
---

(42) FESTER, Ciencia e Investigacion, 8, 245 (1952); Atti V Congresso Sud Americano de Quimica, Lima, pag. 56 (1951).

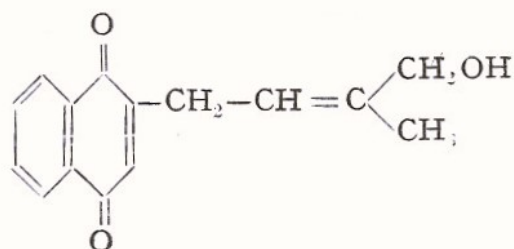
(43) PATERNÒ, Gazz. Chim. Ital., 12, 337 (1882).

(44) PATERNÒ e MINUNNI, Gazz. Chim. Ital., 19, 601 (1889).

(45) MONTI, Gazz. Chim. Ital., 45, II, 51 (1915).



Lapacolo

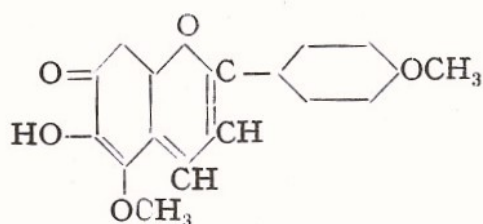


Lomatiolo

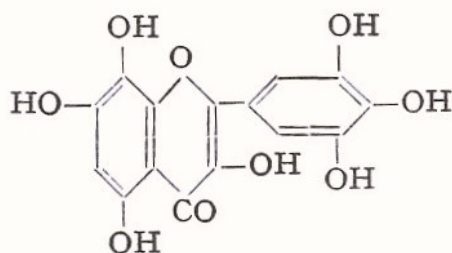
Da un'altra bignonacea la *Tecoma ipè* (*Bignonia tecoma*) del Brasile si ottiene lapacolo ed un altro pigmento probabilmente anch'esso chinonico: la tecomina. L'estratto del legno di questa pianta è utilizzato dagli indigeni per tingere le stoffe in giallo.

Più recenti sono gli studi sulle sostanze coloranti del gruppo dei flavoni: antoxantine ed antocianine.

Se si esclude il rosso Chika, ricavato dalla *Bignonia Chika* e usato dagli indios del bacino dell'Orinoco per tingersi la pelle e che è risultato un pigmento flavonico di natura non perfettamente chiarita, e l'ibiscetina dell'*Hibiscus sabdariffa* delle Indie occidentali che è un esaossi-flavonolo la cui struttura è stata chiarita in questi ultimi anni:



Rosso Chika



Ibiscetina

lo studio dei pigmenti flavonici è stato intrapreso per la flora Sud-americana solo in questi ultimi anni. Fino ad oggi si può dire che essi avevano poco attirato l'attenzione dei ricercatori sebbene i colori più belli dai gialli ai rossi e agli azzurri delle piante tropicali e subtropicali rivelino la presenza di numerosi pigmenti del gruppo delle antoxantine e delle antocianine.

Un interessante glucoside antocianico è stato isolato recentemente da Sodi Pallares e Martinez Garza da una pianta messicana, il *Macpalochill* o « fior de manita ». Questa sostanza per idrolisi dà origine ad una molecola di apigenidina, tre molecole di glucosio e tre molecole di acido gallico per cui gli Autori ammettono che si tratti del triglicoside della apigenidina legato, attraverso le molecole di glucosio alle molecole di acido gallico (46).

(46) SODI PALLARES e MARTINEZ GARZA, Arch. Biochem., 21, 377 (1949).

Questo è finora il primo esempio di un glucoside antocianico legato con acido gallico.

D'altra parte anche per i pigmenti le considerazioni fatte a propo-



FIG. 5. - Ombú (*Phytolacca divica*) Uruguay

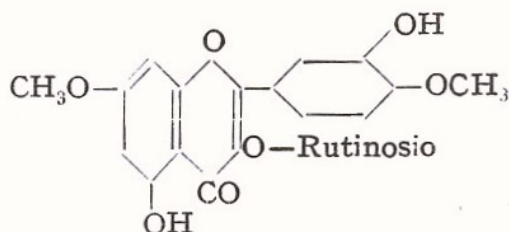
sito degli alcaloidi sulla medicina popolare possono avere la loro importanza. Così in Cile l'Ibañez partendo dall'osservazione che un'erba

detta Quilo o Mollaca (*Mucklenbeckia chilensis*) veniva comunemente usata in erboristeria per la cura delle echimosi, fu condotto a ricercare in essa la presenza di sostanze capaci di diminuire la fragilità capillare, ed infatti ritrovò in questa pianta notevoli quantità di rutina, che è appunto il principale fattore della Vitamina P <sup>(47)</sup>.

Tre anni or sono effettuando una ricerca sulle proprietà drastiche delle foglie di Ombù (fig. 5), pianta caratteristica della Pampa argentina e dell'Uruguay, Marini-Bettòlo, Deulofeu ed Hug isolarono un glucoside flavenico <sup>(48)</sup>.

Tale glucoside, denominato ombuoside, si trova accanto ad un altro glucoside, la rutina.

L'ombuoside, per idrolisi dà origine a glucosio, ramnosio e un aglicone ombuina che è un flavonolo e precisamente una dimetil-quercetina, non ancora conosciuta. Il glucosio ed il ramnosio sono legati a formare il disaccaride rutinosio <sup>(49)</sup>, pertanto la formula di costituzione di questo glucoside è:



E' interessante osservare la presenza di questi due derivati della quercetina in una pianta dioica come la *Phytolacca dioica*, che può essere di grande interesse in relazione alle funzioni riproduttive attribuite dal Kuhn a questi pigmenti <sup>(50)</sup>.

Un altro pigmento flavonico è stato isolato da Marini-Bettòlo da un arbusto andino il *Lepidophyllum quadrangulare* (*Polyclados abietinus*). Questo pigmento si trova a differenza degli altri allo stato libero disciolto nella copiosa resina che ricopre letteralmente la pianta.

La struttura della policladina non è stata ancora completamente chiarita ma si può affermare fin d'ora che si tratti di un derivato flavonolico dalla formula grezza  $C_{19}H_{18}O_8$  contenente quattro gruppi metossilici e due gruppi ossidrilici <sup>(51)</sup>.

(47) IBANEZ, Bol. Sociedad Biologia, Santiago, 7, 1 (1949); Farmacia Nueva, 161, 1 (1950).

(48) Ciencia e Investigacion, 5, 304 (1949); Gazz. Chim. Ital., 80, 63 (1950).

(48) DEULOFEU, XI International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York (1951); C. a E.N., 29, 3943, 415 (1951). DEULOFEU, NOIR e HUG: Gazz. Chim. Ital., 82, 726, (1952).

(50) KUHN e Low, Ber., 77, 211 (1944).

(51) MARINI-BETTÒLO, Ann. Chim. 40, 212 (1950).

Dalle recenti ricerche i derivati flavonici poliossidrilati associati a resine sarebbero particolarmente diffusi in piante di alta quota oppure essere messo in relazione con qualche funzione fisiologica della pianta (fotosintetica) tanto più che in queste piante la clorofilla risulta quasi totalmente ricoperta dallo strato di resina.

A questo proposito conviene ricordare quanto è noto sulla *Larrea divaricata*, pianta deserticola che vegeta sia nei deserti dell'Arizona che nella Patagonia. Essa era nota per le sue proprietà diaforetiche con il nome di Jarilla. Recentemente Gisvold e coll. hanno stabilito la presenza nella resina oltre che dell'acido nordiidroguaiaretico di cere e di resine di due pigmenti flavonici dei quali non è stata stabilita la costituzione <sup>(52)</sup>.

Un altro studio sui pigmenti flavonici è stato effettuato da Marini-Bettòlo e Falco che hanno preso in esame le inflorescenze di un'Acacia dell'Uruguay caratteristica di quelle regioni e hanno riscontrato la presenza non già di un flavone e di un flavonolo bensì quella di un flavanone, la naringenina, che finora non era stato ritrovato che nelle Rutacee <sup>(53)</sup>.

#### S A P O N I N E

Una delle più importanti tappe della conoscenza delle saponine steroidiche naturali è stata segnata nell'ultimo decennio dalle ricerche effettuate da Marker e dai suoi collaboratori nel Messico che hanno portato non solo all'isolamento e alla caratterizzazione di numerose nuove sapogenine ma hanno altresì aperto la via alla preparazione industriale di numerosi ormoni steroidici a partire dalle piante <sup>(54)</sup>.

Non è possibile qui esporre dettagliatamente i risultati oltremodo interessanti conseguiti in questo campo, ma credo sarà utile invece ricordare per sommi capi come è stata impostata questa ricerca che rimane un modello nel suo genere.

Era noto che la maggior parte delle saponine conosciute fino ad una diecina di anni fa venivano principalmente ricavate da piante della famiglia delle Liliacee, delle Dioscoracee e anche da alcune Scrofulariacee

---

<sup>(52)</sup> HORN e GISVOLD, J. Am. Pharm. Ass. 34, 82 (1945); WALLER e GISVOLD, ibidem, 34, 78 (1945).

<sup>(53)</sup> Ann. Chim., 41, 226 (1951).

<sup>(54)</sup> MARKER, WAGNER, ULSTAFER, WITBECKER, GOLDSMIT e RUOF, J. Am. Chem. Soc., 68, 2167 (1947); 65, 39 (1943); 65, 1199 (1943); 69, 2242 (1947); MARKER e LOPEZ, J. Am. Chem. Soc., 69, 2373 (1947); 69, 2375 (1947); 69, 2380 (1947); 69, 2383 (1947); 69, 2386 (1947); 69, 2393 (1947); 69, 2403 (1947); 69, 2397 (1947); 69, 2399 (1947); 68, 2401 (1947).

come la Digitale. Dalla salsaparilla del genere *Smilax* della famiglia delle Liliacee, ad esempio si ricava la sarsapogenina. La salsaparilla è appunto caratteristica del Messico e fa parte della flora xerofila di questa Nazione.



FIG. 6.

Maguey (*Agave Magnus*) Messico.

D'altra parte ancor oggi gli indios di varie regioni e specie del Perù impiegano per lavare il succo e pezzi di agave. Per queste ragioni Marker ed i suoi collaboratori hanno voluto effettuare uno studio sistematico su circa quattrocento specie di queste piante del genere *Yucca* (Liliacee) ed *Agave*. Essi hanno così potuto isolare numerose sapogenine di cui diciotto non precedentemente conosciute.

E' stato dimostrato che le agavi contengono ecogenina, manogenina, rockogenina, agavogenina; le agavi messicane, conosciute con il nome di *Maguey mescal* che servono alla preparazione di un liquore denominato « tequila », da non confondersi con il « pulque », non contengono invece altra frazione steroidica che il sitosterolo (fig. 6).

Dalle piante del genere *Yucca* si ricavano invece kamnogenina, te-

TABELLA 2.

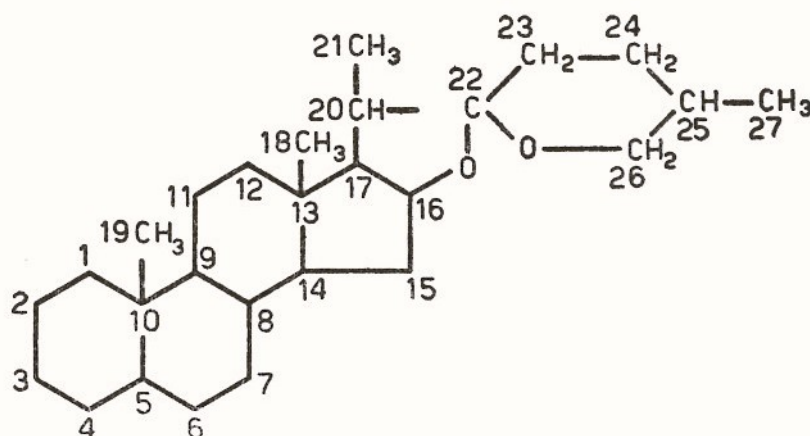
PIANTE DALLE QUALI SI RICAVALO LE SAPOGENINE STEROIDICHE		
PIANTE		SAPOGENINE E ALTRI PRINCIPI
Famiglia	Genere	
Amarillidacee	Agaves huachucensis	Manogenina e Agavogenina
	" bracteosa	"
	" gracilipes	Rockogenina
	" deserti	Ecogenina
	" (Maguey sp.)	Magogenina
Liliacee	" (Maguey mescal)	Sitosterolo
	Yucca Schottii	Yuccagenina
		Texogenina
		Kamnogenina
	Yucca filamentosa	Mexogenina (Tigogenina)
	Yucca flaccida	Gitogenina
		Smilagenina
	Yucca glauca	
	Yucca Treculeana	Sarsapogenina
	Trillium sp. (Radice di Beth)	Criptogenina
Dioscoreacee	Dioscorea sp.	Pennogenina
		Nologenina
		Bethogenina
	Dioscorea mexicana	Diosgenina
	" macrostachya	Yamogenina
	Botogenina	
	Ricogenina	
	Samogenina	
	Samuela carnerosana	

xogenina, samogenina, yamogenina e soprattutto smilagenina e sarsapogenina. La lilagenina si ottiene dal *Lilium Humboldtii* mentre fonte principale della importante diosgenina sono le Dioscoreacee che ne contengono una notevole quantità accanto alla yamogenina e alla criptogenina (tab. 2, 3, 4).

La gitogenina è stata d'altra parte ritrovata in numerose specie di Agave e Yucca accanto ad altre genine (\*).

TABELLA 3.

SAPOGENINE STEROIDICHE



Agavogenina	2,3,12 : OH; (5 $\alpha$ )
Ecogenina	3:OH; 12:=O;(5 $\alpha$ )
Kamnogenina	2,3 : OH; 12 = O; $\Delta_{5-6}$
Manogenina	2,3:OH; 12:=O;(5 $\alpha$ )
Mexogenina	2,3:OH; 12:=O;(5 $\beta$ )
Rockogenina	3,12:OH;(5 $\alpha$ )
Samogenina	2,3:OH;(5 $\beta$ )
Yuccagenina	2,3:OH; $\Delta_{5-6}$
Botogenina	3:OH; 12:=O; $\Delta_{5-6}$
Magogenina	2,3,6:OH
Bethogenina	3:OH; 16:OCH <sub>3</sub> ; $\Delta_{5-6}$
(Tigogenina)	3:OH;(5 $\alpha$ )
(Gitogenina)	2,3 = OH;(5 $\alpha$ )
(Diosgenina)	3:OH; $\Delta_{5-6}$
(Smilagenina)	3:OH;(5 $\beta$ )

(\*) Date le strettissime relazioni di struttura tra tutte queste sostanze è logico pensare a una comune biogenesi di queste sostanze: questo è anche avvalorato dal fatto che in una stessa pianta a seconda delle stagioni si possono avere variazioni sensibilissime nella composizione e nel rapporto tra le diverse sapogenine. Ad esempio nella Yuca Schottii, tre mesi dopo la fioritura le sapogenine sono rappresentate per il 100% da yuccagenina, sei mesi dopo la yuccagenina si è ridotta al 76% e si ritrovano invece il 16% di Kamnogenina e l'8% di gitogenina. Prima della fioritura si ha il 64% di yuccagenina, il 12% di kamnogenina e il 15% di smilagenina, poi durante la fioritura il 40% di yuccagenina nei fiori accanto al 40% di gitogenina e al 20% di smilagenina, mentre nei frutti si ha solo il 100% di smilagenina.

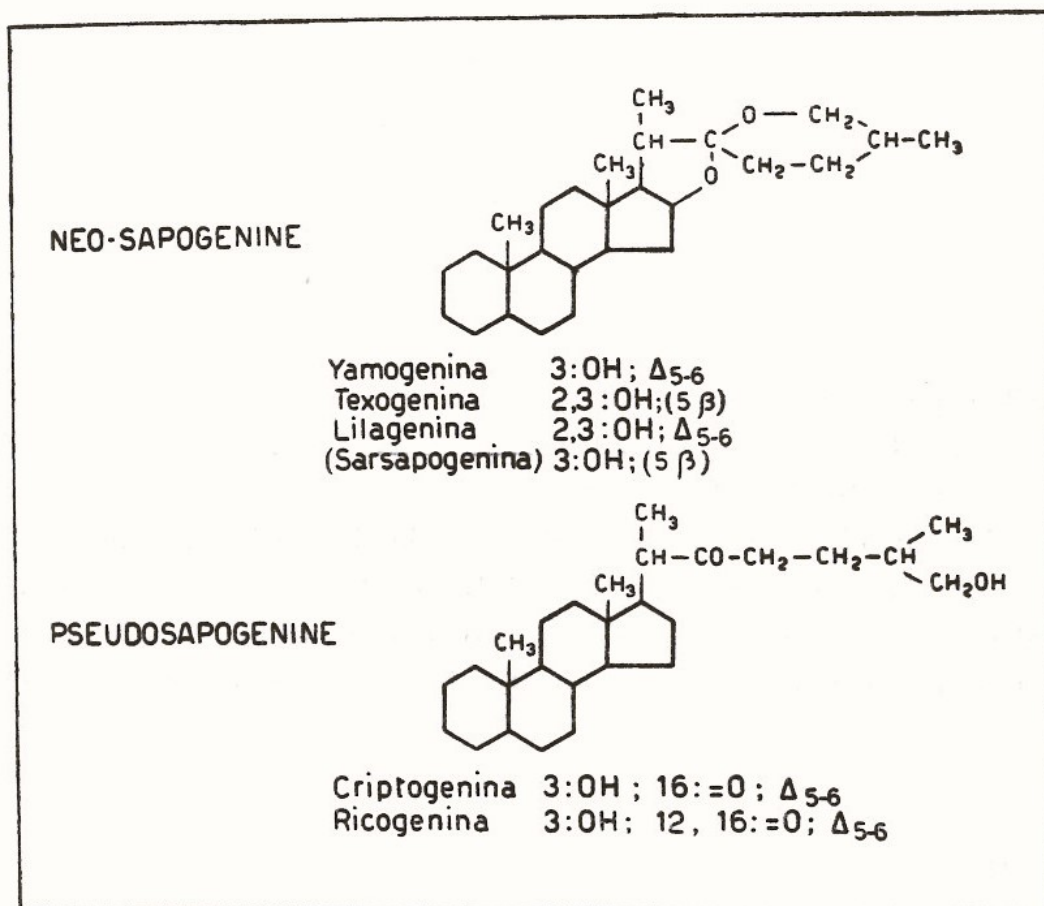
Questo fa comprendere come queste sapogenine costituiscano un complesso estremamente omogeneo per origine oltre che per struttura e che occorre tenere ben conto di queste variazioni stagionali per procedere all'estrazione di queste sostanze.

I brillanti risultati di queste ricerche hanno indotto gli studiosi di altre parti dell'America Latina a prendere in esame altre piante ricche di saponine.

In Cile dopo studi botanici sistematici su questo argomento <sup>(55)</sup> C. Ibañez e J. Ibañez hanno isolato dalla *Dioscorea chilensis*, alcune sapogenine non ancora identificate che si suppone siano chetosteroidi.

Bianchi e Freeman hanno inoltre potuto isolare dalla *Herreria stellata* una Liliacea del Cile meridionale, volgarmente nota con il

TABELLA 4.



nome di Zarza due sapogenine che sono state identificate con la Gito-genina, in due forme isomorfe e con la neo-gitogenina <sup>(56)</sup>.

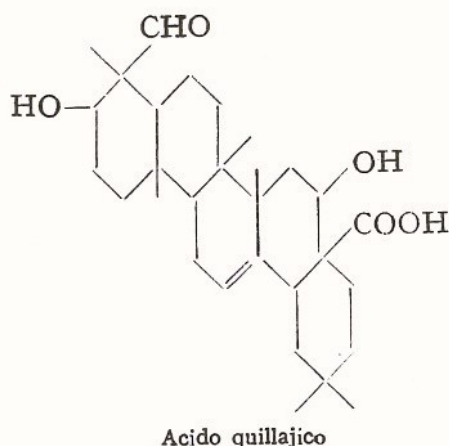
La frequenza e il numero delle specie indigene di Liliacee e Amarillidacee che si trovano in tutta l'America Latina, fa pensare che in questo campo avremo presto numerose nuove scoperte.

<sup>(55)</sup> Bol. Soc. Biologia, Santiago, 8, (1950).

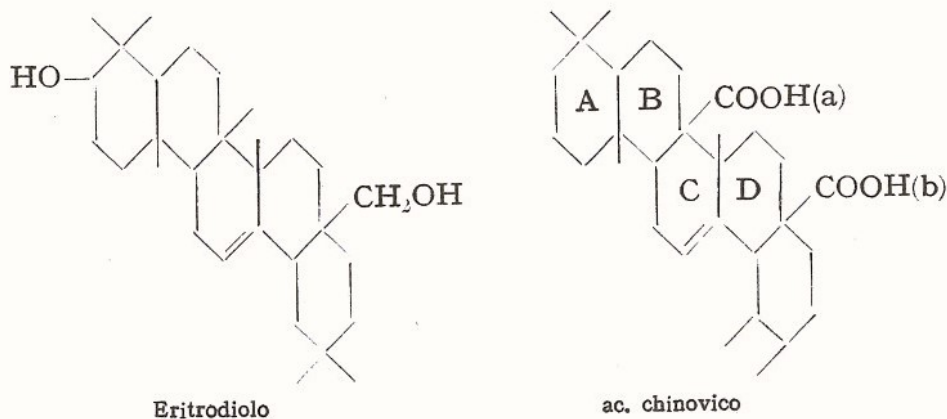
<sup>(56)</sup> BIANCHI e FREEMAN, V Congreso Sudamericano de Química, Lima, pag. 92 (1951).

Nel Cile d'altra parte esiste anche una sapogenina triterpenica caratteristica della corteccia della *Quillaja saponaria*, albero ad alto fusto del Cile centrale detto Quillay, che ha fornito la materia prima per la produzione industriale di detergenti.

La genina che unita alla parte glicidica è responsabile di questa azione è l'acido quillajico la cui costituzione è stata chiarita solamente in questi ultimi anni da Elliot e Kon (57):



D'altra parte non va scordato che alcuni alberi ricchi di alcaloidi sono anche ricchi di saponine triterpeniche; così dall'*Erythroxyton novogranatense* è stato isolato l'eritrodiolo, una sapogenina triterpenica, della quale Ruzicka ha determinato (58) la formula in base alle sue relazioni con la  $\beta$ -amirina, mentre dalla corteccia della China si isola allo stato glucosidico l'acido chinovico per il quale Ruzicka e Jeger hanno pochi mesi or sono proposto la formula di costituzione seguente (59):



(57) J. Chem. Soc., 1939, 1130 e 1940, 612.

(58) Ruzicka e Schelemborg, Helvetica Chim. Acta, 20, 1553 (1937).

(59) Jeger, Bressi, Bischoff e Ruzicka, Helvetica Chim. Acta 34, 255 (1951).

Per completare il quadro che rapidamente si è andato tracciando sarebbe ora necessario rivolgere la nostra attenzione ai prodotti di interesse industriale, oli, fibre, polisaccaridi, resine, tannini e gomme che si possono ricavare dalla flora sud-americana.

Ciò purtroppo ci è impossibile in questa trattazione e per i limiti che qui ci siamo imposti.

Si potrà solamente ricordare che la ricerca chimica negli ultimi anni in questi giovani Stati, sotto la spinta della industrializzazione è in continua evoluzione e si studiano con altri intenti le ricchezze di questi paesi.

Così in Brasile ed in Argentina ci si è rivolti agli oli vegetali. In Cile si studiano le resine delle gigantesche araucarie e quelle degli arbusti degli altipiani cileno-boliviani; nelle zone del centro del continente vi sono tannini, legni preziosi che si aprono oggi allo sfruttamento industriale. Nel Pacifico il ricchissimo patrimonio di alghe può offrire preziosa materia prima alle fabbriche di polisaccaridi gelificanti.

Quanto è stato brevemente passato in rassegna riguarda come si è detto poche delle numerosissime piante che arricchiscono il continente sud-americano. I successi antichi e soprattutto i recenti che hanno rivelato nuove imprevedute possibilità, devono spronare i chimici a una più profonda indagine di questa immensa fonte di materie prime che è la flora di questo continente (\*).

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica terapeutica.

---

(\*) Desidero ringraziare il Centro de Cooperación científica para America Latina dell'UNESCO diretto dal dr. A. Establier, per il prezioso aiuto nel procurarmi la più ampia documentazione e numerose informazioni per questo lavoro.