

## Tesis de Posgrado

# Separación y caracterización de algunos alcaloides de las especies de *Erythrina argentinas*

Gentile, Rodolfo Aníbal

1940

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gentile, Rodolfo Aníbal. (1940). Separación y caracterización de algunos alcaloides de las especies de *Erythrina argentinas*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0256\\_Gentile.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0256_Gentile.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gentile, Rodolfo Aníbal. "Separación y caracterización de algunos alcaloides de las especies de *Erythrina argentinas*". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1940. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0256\\_Gentile.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0256_Gentile.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

TESIS PRESENTADA POR RODOLFO ANIBAL GENTILE

PARA OPTAR AL TÍTULO DE

- DOCTOR EN QUÍMICA

---

*Folios: 256.*

Buenos Aires  
- 1940 -

00000001

00000001

000000

000000

---

000

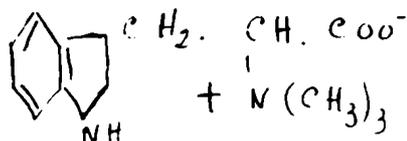
Vaya con estas líneas mi reconocimiento al Doctor V. Deulofeu por las sugerencias y enseñanzas con que me ha honrado, como así al Doctor R. Labriola, bajo cuya dirección inmediata he trabajado, por la ayuda práctica prestada, todo lo cual me ha permitido abordar con éxito el presente trabajo.

Trabajo realizado en el Laboratorio de Química Orgánica de la

Cátedra del Profesor Doctor V. Deulofeu.

## ALCALOIDES DE LA ERYTHRINA

La existencia de alcaloides, o de sustancias similares, en diferentes especies del género *Erythrina* ha sido señalada por numerosos autores (para más reseña ver Folkers and Unna, I. Amer. Pharm Assoc., 1938). El primero que se obtuvo cristalizado fué la hipaforina, o betaína del triptofano, de fórmula



que fué señalada por primera vez por Greshoff (1890) en la semilla de *E. Lipaphorus Boerl* (*E. subumbraea* (Hassk) Merr) e identificada como la mencionada sustancia por Romburgh y Barger (1911). Esta betaína fué posteriormente aislada e identificada de numerosas especies de *Erythrina*. Barañón y Santos (1932) la encontraron en la *E. variegata* h. var. *orientalis* (41). Hao, Hao y Beshadri (1938) de la *E. indica* y muy posteriormente, en 1939, por Folkers y Koniuszy, de una serie de especies de *Erythrina*.

La hipaforina fué también aislada de la especie que abunda en la República Argentina, *E. crista-galli* (ceibo), en forma independiente por Mazzocco y Aug, ambos al tratar de purificar el principio curarizante que luego se mencionará. La identificación fué realizada posteriormente por Deulofeu, Aug y Mazzocco (1939), y ulteriormente, Labriola (1940), la aisló de la semilla de otras dos variedades de *Erythrina* que se encuentran en la República Argentina, la *E. falcata* y la *E. dominguezii*.

La hipaforina no podía ser el único principio activo existente en algunas de las especies de *Erythrina* estudiadas, pues esta sustan-

tancia tenía una acción farmacológica muy pequeña (Plügge 1893), mientras que los extractos totales tenían acciones más definidas e intensas.

Rocquefontaine y Key (1881) afirman que contiene un principio semejante a los narcóticos y esta afirmación es repetida por diversos autores que trabajan con extractos de Erythrina.

Importante, dentro de las acciones farmacológicas, resultó el establecimiento que los extractos tenían acción curarizante. Esto parece haber sido comprobado por vez primera por Altamirano en 1876, trabajando en México, con E. americana y confirmada posteriormente por Ramírez y K. vero (1935) y por Lehman (1936).

En nuestro país, Cicardo y Bug (1937), hallaron que una actividad semejante tenían los extractos de E. crista-galli que estudiaron detenidamente.

Esta propiedad curarizante parece ser general a todas las especies de Erythrina, pues, Folkers y Unna (1938) trabajando con extractos de semillas la confirmaron, con intensidad variable, para 28 diferentes y lo extendieron a 33 especies, posteriormente (1939).

Se debe a Folkers y sus colaboradores el aislamiento de diversas especies de Erythrina, de una serie de alcaloides cristalizados, de intensidad curarizante variable, pero que indudablemente son los responsables de la acción similar que poseen los extractos brutos de las semillas.

Folkers y Major (1937) prepararon al estado puro una base que llamaron eritroidina (escritura en español)  $C_{16}H_{19}NO_3$ , p.f.: 94-96°. Posteriormente Folkers y Koniuszy (1939) aislaron una nueva base: la eritramina (escritura en español) de fórmula  $C_{18}H_{21}NO_3$ , p.f.: 103-104°,  $[\alpha]_D + 227^\circ$ , en alcohol; su iodidato funde a 249°.

$[\alpha]_D + 220^\circ$ , en agua. Los mismos autores (1940) obtuvieron nuevas bases: la eritralina,  $C_{18}H_{19}NO_3$ , p.f.:  $106-107^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 211,8^\circ$ ; su iodidrato tiene p.f.:  $252-253^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 177^\circ$ , en agua y la eritratina,  $C_{18}H_{21}NO_4$ , p.f.:  $170^\circ$ , con  $\frac{1}{2}$  molécula de  $H_2O$ ,  $[\alpha]_D + 145,5^\circ$  en etanol.

En un trabajo posterior (1940, b) Folkers y Koniuszy anuncian el aislamiento de una serie de bases nuevas de la semilla de ciertas especies de Erythrina, a las cuales designan con el prefijo "eriso" y caracterizadas por estar formado, en la semilla, un complejo que las hace muy solubles en agua y muy poco solubles en disolventes orgánicos, pero destruido el mismo por hidrólisis, los alcaloides se solubilizan en los disolventes orgánicos y son poco solubles en agua. Estas cuatro bases, aisladas de diversas especies, son: erisodina, erisocina y erisovina, que son isoméricas, responden a la fórmula  $C_{18}H_{21}NO_3$  y la erisopina, de fórmula  $C_{18}H_{19}NO_3$ . Sus demás propiedades van indicadas en el cuadro primero, que contiene todos los alcaloides aislados hasta ahora, de diversas especies de Erythrina.

Las bases combinadas se caracterizan por su débil carácter básico y las tres isoméricas tienen propiedades físicas muy parecidas.

---

CUADRO PRIMEROCONSTANTES FISICAS DE LOS ALCALOIDES DE LA ERYTHRINA

Nombre del alcaloide	Estado	p. f.	$[\alpha]_D^{25}$	Fórmula empírica
Eritralina	Libre	252-253° (1)	177°, agua	$C_{18}H_{19}NO_3$
Eritramina	Libre	249° (1)	220, agua	$C_{18}H_{21}NO_3$
Eritratina	Libre	170° (2)	145,5°, etanol	$C_{18}H_{21}NO_4$
Erisocina	Comb.	160-162°	233-238°, etanol	$C_{18}H_{21}NO_3$
Erisodina	Comb.	204-205°	248-249,3°, etanol	$C_{18}H_{21}NO_3$
Erisopina	Comb.	240-242°	265,6° etg ml-glicerol	$C_{17}H_{19}NO_3$
Erisovina	Comb.	176-179	253,3°, etanol	$C_{18}H_{21}NO_3$
Hipaforina	Libre	231-232° (3)	89,6°, agua	$C_{14}H_{19}N_2O_2$

(1) del iodurato.

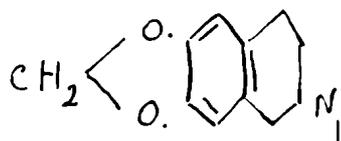
(2) de la base con  $\frac{1}{2}$  mol. de  $H_2O$ 

(3) del clorhidrato

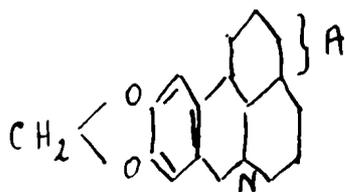
ESTRUCTURA DE LOS ALCALOIDES DE LA ERYTHRINA.- Folkers y Konius-

zy (1940) inicia-

ron el estudio sobre la constitución de los alcaloides de la Erythrina. En el momento actual, el estado de las investigaciones lo podemos resumir en las siguientes palabras: a la eritramina le asignaron la fórmula empírica  $C_{18} H_{21} NO_3$ , con un grupo dioximetilénico, un grupo metoxilo, un átomo de nitrógeno terciario y una ligadura etilénica. A la eritralina le asignaron la fórmula  $C_{18} H_{19} NO_3$ , es decir, dos átomos de hidrógeno menos que la anterior, de la que se diferencia por poseer una doble ligadura más. Además lograron establecer afinidades estructurales entre estas dos sustancias mediante el estudio de los espectros de absorción con luz ultravioleta. Estas y otras consideraciones llevaron, a los autores mencionados, a aceptar para estos alcaloides el núcleo parcial:



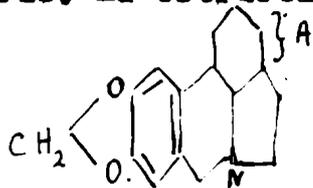
De las posibles estructuras nucleares, para cuatro núcleos de seis átomos, aceptaron como la más probable la siguiente:



A:  $CH_3O$  y una doble ligadura para la eritramina.

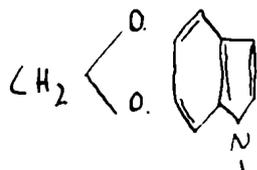
A:  $CH_3O$  y dos dobles ligaduras para la eritralina,

sin excluir, sin embargo, la presencia de un núcleo de cinco átomos, posibilidad sugerida por la estructura de la tazetina, de los alcaloides Licoris. La estructura en cuestión sería



A: dos grupos hidroxilos y una doble ligadura.

Además, hacen notar que la producción de ácido hidrástico excluye la

fórmula hidroindol

que podría ser anticipada por la hipaforina que hay en la semilla de *Erythrina*.

Con respecto a los alcaloides combinados, ya mencionados, analizando las condiciones en que son liberados, llegaron a la conclusión que deben poseer un grupo fenólico, como lo evidenció su solubilidad en una solución diluida de hidróxido de sodio. Como hallaron que la erisopina tiene solamente un grupo metoxilo y un  $\text{CH}_2$  más bajo en la fórmula, establecieron que es un derivado desmetilado y su tercer átomo de oxígeno debe aparecer también como un grupo fenólico. Observaron también, que la erisopina da un característico color verde al ser tratada con cloruro férrico, lo que les sugirió la presencia de otros dos grupos ortofénicos, como lo hallaron de acuerdo con la fórmula desmetilada y la solubilidad en medio alcalino.

La presencia de los grupos metoxilos fénicos les hizo suponer la presencia de por lo menos, un núcleo benzoico en los cuatro alcaloides.

---

ALCANTARAS DE LAS EMPRESAS DE SERVICIOS ARGENTINAS

---

AISLAMIENTO DE LOS ALCALOIDES DE LAS ERYTHRINAS ARGENTINAS 

Generalidades.- Así como prácticamente de todas las especies de Erythrina, donde se las ha buscado, se ha aislado hipaforina, las investigaciones de Folkers y sus colaboradores han demostrado que si bien algunas de las otras bases están a veces ausentes en alguna de las especies, todos los alcaloides que se encuentran forman parte de los ocho mencionados y en muchos casos puede pensarse si una búsqueda cuidadosa, con grandes cantidades de semilla, no daría lugar al aislamiento de todos los alcaloides mencionados.

Aunque no había ninguna razón para que las especies argentinas de Erythrina se comportaran de una manera diferente, consideramos de interés estudiarlas desde el punto de vista de su contenido en alcaloides.

Tres especies de Erythrina existen en el país, conocidas todas ellas habitualmente con el nombre de ceibo. La E. crista-galli, el ceibo más común de todos, que es la especie que, aparte de otras zonas del país, se encuentra en los alrededores de la Ciudad de Buenos Aires; la E. falcata, que se encuentra en relativa abundancia en el Norte de la República y la E. dominguezii, que también se desarrolla en el Norte, aunque está mucho menos difundida que la anterior.

De todas estas especies se había ya aislado hipaforina, como hemos mencionado. Nosotros hemos tratado diversas partidas de semillas de las mencionadas especies de Erythrina de acuerdo con la técnica que se detalla en la parte experimental.

Se ha obtenido en todos los casos, como era de esperar, una fracción grasa que representa entre el 12 y 16% del peso de la semilla y sobre la parte así desengrasada, se ha logrado un extracto

alcohólico entre el 20 y 25 %.

Para las tres especies hemos podido confirmar el aislamiento de hipaforina, que se ha obtenido como clorhidrato, con rendimientos entre 1,5 y 2,1 % del peso de la semilla.

De ese mismo residuo alcohólico hemos aislado una fracción de bases crudas que representan entre el 0,33 y 0,43 % del peso de la semilla y en pesos aproximados de 750 mgr. para 200 gra. de semillas. De estas fracciones brutas hemos podido aislar iodidatos cristalinos, donde el rendimiento porcentual representa 0,007 para la *E. dominguezii*; 0,009 para la *E. falcata* y 0,022 para la *E. cristagalli*, y en peso 12;20 y 49 mgr. respectivamente.

La porción porcentual de las bases crudas es de un rendimiento muy similar al obtenido por Folkers y Koniuszy, para numerosas especies de *Erythrina*.

Calificamos a este iodidato como de alcaloides libres, porque la porción aislada ha sido tan pequeña que no ha permitido establecer si es una mezcla de alcaloides o uno solo, y cuál de ellos en este último caso. El análisis no permite hacerlo porque el tanto por ciento de iodo calculado para los iodidatos de eritralina, eritramina y eritratina, 29,86; 29,72 y 29,65 respectivamente, son muy parecidos; el hallado fué de 29,68. La presencia de eritratina podría desecharse dado que su iodidato es blanco y se halla en muy pequeña cantidad. Según los investigadores anteriormente nombrados, cuando se trabaja con pequeñas cantidades de semilla, el único alcaloide separado como iodidato sería la eritralina, dada su relativa mayor abundancia.

La separación de los iodidatos cristalinos se nos presentó en general difícil y en un principio no logramos una cristalización espontánea directa, sino que tuvimos que producirla por la adición de

disolventes en los cuales fueran insolubles.

Los datos de esta etapa del trabajo, están consignados en el siguiente cuadro:

CUADRO SEGUNDO

ALCALOIDES LIBRES

<u>Especie</u>	<u>Lugar origen</u>	Cont. de sem. en gr.	Frac. gra %	Resi duo alcoh. holi %	Clar. hipa fori na %	Frac. cruda bases libras %	Iodidr. de alcaloides libras mgr. obt. gra %
<i>E. crista-galli</i>	Mesopotamia arg.	200	16,5	22	1,87	0,41	49 0,024
<i>E. falcata</i>	Prov. de Salta	220	12,4	25	2,11	0,35	20 0,009
<i>E. dominguezii</i>	Prov. de Salta	165	15	25,6	2,06	0,33	12 0,007

Los extractos de semillas de los cuales se habían separado todos los alcaloides libres, por extracción con el reformo, una vez hidrolizados y extraídos nuevamente dieron los alcaloides resultantes de esa hidrólisis.

En todas las especies, dos alcaloides, la erisodina y erisopina, fueron bien identificados por su punto de fusión y poder rotatorio.

La primera mostró p.f. 206-207°;  $[\alpha]_D + 250^\circ$ , etanol absoluto y la segunda dió p.f. 245° y  $[\alpha]_D + 265$ , etanol-glicerina.

En las primeras hidrólisis de los extractos de *E. crista-galli* se aisló, en muy pequeña cantidad, un producto cristalino de p.f. 179-180° que pensamos es erisovina, pero que por falta de material no pudimos caracterizar debidamente.

Cuando el material conteniendo estos alcaloides, que pueden llamarse fijos, es sometido a hidrólisis sucesivas con ácido clorhídrico y se estudian los alcaloides que se obtienen en los diversos tra-

tamientos, se observa que éstos son liberados en forma diferencial.

En general, en las primeras hidrólisis aparece erisodina que va acompañada de muy pequeña cantidad de erisovina; pero continuando la hidrólisis, aparece conjuntamente con la primera base nombrada, erisopina, y muchas veces en cantidad relativamente abundante y superior al primer alcaloide. El estudio sucesivo de los extractos obtenidos en diversas hidrólisis se halla a continuación:

PERIODO DE HIDROLISIS

ESPECIE	1° de 5 <sup>m</sup>		2° de 30 <sup>m</sup>			3° de 30 <sup>m</sup>		4° de 30 <sup>m</sup>		Por hidrólisis ulteriores.		Totales		
	Eriso- vina %	Eriso- dina %	Eriso- vina %	Eriso- dina %	Eriso- pina %	Eriso- dina %	Eriso- pina %	Eriso- dina %	Eriso- pina %	Eriso- dina %	Eriso- pina %	Eriso- vina %	Eriso- dina %	Eriso- pina %
<i>E. cristagalli</i>	V	0,429	-	0,399	0,401	-	-	0,061	0,10	0,061	-	V	0,93	0,501
<i>E. falcata</i>	0,003	0,079	V	0,47	0,031	0,082	V	0,13	0,12	0,07	V	0,003	0,831	0,151
<i>E. demin-guensis</i>	V	0,20	-	0,41	0,03	0,40	0,34	0,12	0,06	-	-	V	1,13	0,48

V: Vestigios

El porcentaje de erisodina y erisopina está dado en alcaloide bruto.

En todos los ensayos realizados, las bases libres fueron extraídas antes que la hipaforina, pues según Folkers y colaboradores, este método si bien es cierto que rinde menos alcaloides, éstos son más puros que si la hipaforina se hubiera extraído antes.

En este caso, el porcentaje de bases libres está algo aumentado debido a la introducción de otras sustancias.

En el cuadro que va a continuación, se encuentran expresados los resultados hallados, en forma general.

Especies	Iodidatos de alcaloides libres	Eriso <u>d</u> ina	Eriso <u>p</u> ina	Eriso <u>v</u> ina	Eriso <u>e</u> ina	Hipafo <u>r</u> ina
<i>E. crista-galli</i>	+	+	+	+	-	+
<i>E. falcata</i>	+	+	+	+	-	+
<i>E. dominguezzi</i>	+	+	+	+	-	+

Al separar los iodidatos de alcaloides libres, fué obtenido también un producto cristalino, incoloro, de p.f. 65-66°, reacción negativa de alcaloides, para los reactivos comunes, y que no fué posible estudiar, dada la pequeña cantidad del mismo obtenida.

---

PORTE EXPERIMENTAL

B. crista-galli - primer ensayo.- 200 gr. de polvo de semilla (40 mallas) fueron extraídos en un Soxhlet, durante 10 h. con 800 ml. de éter de petróleo. Expulsado el disolvente, se obtuvieron 28,5 gr. (14,25%) de un aceite amarillo de olor característico.- El polvo de semilla fué luego extraído, con igual cantidad de metanol, durante 45 h. en forma continua. El extracto alcohólico mostró un precipitado amorfo, gomoso, de alrededor de 10 gr. (A).

Este extracto alcohólico, una vez filtrado, fué concentrado en trompa de agua a 30° hasta consistencia gomosa y luego a vacío, a sequedad. Se obtuvo un residuo de 40,8 gr. (20,4 %) que fué disuelto en 200 ml. de agua, acidificada con ácido clorhídrico, al rojo congo, y liberada de gotitas, grasas e impurezas, mediante un lavado con 100 ml. de éter de petróleo y dos con igual volumen de cloroformo. La solución fué luego alcalinizada exactamente, con bicarbonato de sodio (solución B) y finalmente extraída con fracciones de 20 ml. de cloroformo. Las primeras fracciones de cloroformo estaban muy coloreadas y daban intensa reacción de alcaloides. Después de siete extracciones, el extracto clorofórmico no dió reacción de alcaloides, por lo cual se consideró terminada la operación.

Después de ser secada, la solución clorofórmica de alcaloides mediante algunos granitos de cloruro de calcio, fué eliminado el disolvente con trompa de agua a 30° y finalmente a vacío durante 2 h. El residuo alcaloideo crudo fué de 859 mgr. (0,43%).

La "solución B" fué neutralizada con ácido clorhídrico concentrado y acidificada luego al rojo congo con el mismo ácido. Después

de un reposo de 24 h. fueron separados 3,147 gr. (1,57%) de agujas blancas de clorhidrato de hipaforina (solución C). Una porción del precipitado hallado en el extracto alcohólico (A) fué disuelta en algunos ml. de agua caliente. Esta solución dió reacción negativa de hidratos de carbono, con reactivo de Fehling, siendo en cambio positiva, para el mismo reactivo, después de breves minutos de calentamiento, a reflujo, con algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado. 0,5 ml. de esta solución fueron diluidos con agua, luego se le agregaron algunas gotas de ácido acético y otras de finilhidracina; después de 20 m. de calentamiento en baño maría fué observado un precipitado cristalino amarillo que, por su aspecto microscópico, punto de fusión (207°), punto de fusión mezcla de la osazona con glucosazona (206-207°) y tratamiento con reactivo de Seliwanoff fué identificado como glucosazona. Además la solución primitiva, sin ácido, no reacciona con iodo. Todas estas consideraciones nos inducen a suponer que se trata de un polímero superior de la glucosa.

Iodidato de alcaloides libres.- a) Una fracción de 261 mgr. de alcaloides libres crudos fueron disueltos en 0,3 ml. etanol absoluto; a la solución clara amarilla se le agregaron 180 mgr. de ioduro de sodio y la cantidad requerida de ácido acético glacial. Después de 24 h. de reposo fué separado un producto cristalino (posiblemente acetato de sodio). Las aguas madres fueron tratadas con unas gotas de éter sulfúrico; se formó, inmediatamente, un precipitado floeu-  
lago que fué separado por filtración. Las aguas madres fueron nuevamente tratadas con algunas gotas de éter sulfúrico, hasta débil turbidez, y dejadas en reposo durante tres días, al cabo de los cuales fué separado un producto cristalino, amarillo naranja, y p.f.: 244°

con descomposición.

Las aguas madres fueron dejadas concentrar lentamente durante dos días, observándose entonces la separación de nuevos cristales, análogos a los anteriores, y que fueron individualizados como iodidrato de alcaloides libres.

b) 413 mgr. de los alcaloides libres crudos fueron disueltos en 0,7 ml. de etanol absoluto y las cantidades requeridas de ioduro de sodio y ácido acético glacial. Después de un reposo de 24 h. fueron separados 42 mgr. de iodidrato de los alcaloides libres, algo impuro, de p.f. 236-237° con descomposición.

Mezclado con algunos cristales del iodidrato de la fracción anterior, no mostró depresión en su punto de fusión.

Las aguas madres fueron tratadas con éter etílico hasta turbidez avanzada y dejadas 24 h. en reposo. Se observó la separación de la solución en dos zonas bien diferenciadas; la inferior, oscura y densa, donde se distinguieron algunas agujas cristalinas, que fueron separadas por filtración; lavados con algunas gotas de etanol absoluto y otras tantas de éter etílico, mostraron p.f. 63-65°.

Las aguas madres, después de la separación de estos cristales, fueron tratadas de idéntica manera observándose, como anteriormente, separación en dos zonas, con formaciones cristalinas.

Los cristales obtenidos de estas dos fracciones (pocos mgr.) fueron recrystalizados de algunas gotas de etanol absoluto caliente, obteniéndose un hermoso romboedro de p.f. 65-66°, que no varió en una posterior recrystalización. Esta sustancia dió reacción negativa de alcaloides.

ALCALOIDES DE HIDROLISIS

Las aguas madres, una vez separado el clorhidrato de hipaforina (solución C) fueron calentadas a reflujo durante 5 m.; luego fueron alcalinizadas justamente, con bicarbonato de sodio, filtradas e inmediatamente extraídas con fracciones de 15 ml. de cloroformo.

Los primeros extractos clorofórmicos estaban muy coloreados, quedando la solución agotada de alcaloides después de la sexta extracción (solución D). Al agregar el cloroformo se observó la separación de una sustancia blanca (posiblemente erisopina) que no fue investigada dada la poca cantidad de la misma y el hallarse muy impura. El cloroformo fue eliminado a 30° en la trompa de agua y finalmente con bomba de vacío.

Se obtuvieron 859 mgr. (0,42%) de una sustancia gomosa amarilla; ella fue disuelta en 0,7 ml. de etanol absoluto y dejada 24 h. en reposo. Se observó un precipitado con algunas formaciones esqueléticas cristalinas.

Todo el precipitado fue nuevamente disuelto en 2 ml. de etanol absoluto y dejado otras 24 h. en reposo, al cabo de las cuales se observó un precipitado cristalino de 254,5 mgr., compuesto por dos tipos de cristales bien diferenciados: uno, constituido por agujas amarillas y otro por granos cristalinos blancos.

Algunas de las agujas cristalinas amarillas fueron separadas mecánicamente, mostrando p.f. 179-180°.

Por re cristalización de algunas gotas de etanol absoluto se obtuvo un producto cristalino blanco del mismo punto de fusión.

Los otros cristales hallados mostraron p.f. 204°. El resto,

constituido por los cristales mezclados de p.f. 179° y 204°, fué re-cristalizado en forma fraccionada de etanol absoluto, éter etílico (12 ml. de éter y 3 ml. de etanol) caliente. Se formó un precipitado cristalino, que fué separado por filtración, de p.f. 205-206°.

Las aguas madres fueron concentradas a la mitad de su volumen primitivo, separándose entonces algunos cristales blancos de p.f. 175-176°; sin duda, el mismo alcaloide ya obtenido, y de p.f. 179-180°.

No fué tentada una nueva recristalización dada la pequeña cantidad del mismo obtenida. Los cristales separados fueron identificados como las bases erisovina y erisodina, respectivamente.

Segundo periodo de hidrólisis.- Las aguas madres (solución D) obtenidas después de la separación de los alcaloides de hidrólisis durante 5 m., fueron neutralizadas y acidificadas, con ácido clorhídrico concentrado, en la proporción de 2,5 ml. de ácido por cada 100 ml. de solución, y calentadas a reflujo durante 30 m.

Después de alcalinizar y filtrar, como anteriormente, fué extraída la solución con pequeñas porciones de cloroformo hasta reacción negativa de alcaloides en el extracto clorofórmico (solución E).

Al agregar la primera fracción de cloroformo se separó un precipitado oscuro, que fué separado y no investigado por hallarse demasiado impuro.

Las sucesivas adiciones de cloroformo separaron un precipitado blanco de 802 mgr. y p.f. 236-237°. Este fué disuelto en 250 ml. de etanol absoluto y dejado 24 h. en reposo, al cabo de las cuales fueron recuperados, por filtración, 440 mgr. de cristales incoloros de p.f. 241°. Estos fueron nuevamente recristalizados de la cantidad re-

querida de etanol absoluto, obteniéndose finalmente cristales incoloros de p.f. 241-242°. Una solución acuosa, débilmente clorhídrica de los mismos, tratada con algunas gotas de cloruro férrico tomó color verde violáceo. Esta base fué identificada como erisopina.

El extracto cloroformico fué concentrado obteniéndose 798 mgr. de bases brutas que fueron cristalizadas de la cantidad requerida de etanol absoluto. Después de 24 h. de reposo se obtuvieron agujas cristalinas blancas de p.f. 205-206°, punto de fusión que no varió por dos recristalizaciones más y fueron identificadas como la base erisodina.

Tercer período de hidrólisis.- Las aguas madres (solución E) después de ser neutralizadas y acidificadas, como ya se mencionó, fueron calentadas a reflujo durante 1 h. y por último, alcalinizadas, filtradas y extraídas (solución f). Al agregar el cloroformo fueron separados 201,5 mgr. de erisopina de p.f. 241°; además, del extracto cloroformico fueron obtenidos 102,5 mgr. (0,051 %) de bases brutas, que tratadas con la cantidad requerida de etanol absoluto rindió algunos mgr. de base cristalina de p.f.: 204-205°. Por posterior recristalización se obtuvo erisodina pura de p.f. 206°.

Cuarto período de hidrólisis.- Nuevamente fueron calentadas a reflujo las aguas madres (solución f) después de ser convenientemente tratadas, durante 3 h.; se observó una general descomposición, obteniéndose un líquido oscuro, algo viscoso y sumamente difícil de filtrar.

Por varias extracciones con cloroformo se obtuvieron 102 mgr. de bases que no cristalizaron en etanol absoluto.

E. crista-galli - Segundo ensayo.- 200 gr. de polvo de semilla fueron extraídos con éter de petróleo, en la forma ya mencionada, duran

te 8 h. Extraído el disolvente dejó un residuo de 33 gr. (16,5 %) de aceite de olor característico; luego se realizó una segunda extracción con alcohol metílico, en forma continuada durante 48 h. Del extracto alcohólico fué separado, por filtración, un precipitado de 8 gr. con las características del ya mencionado en el ensayo anterior.

Eliminado el disolvente a 30° y finalmente a vacío durante 3 h. (no en forma continuada) dejó un residuo de 44 gr. (22%); éste fué disuelto en 200 ml. de agua hecha ácida, como ya se mencionó.

Después de lavado y alcalinizado se extrajo con cloroformo; por eliminación del disolvente y posterior secado se obtuvieron 810,6 mgr. (0,41 %) de alcaloides crudos. Las aguas madres fueron acidificadas con ácido clorhídrico en la proporción de 2,5 ml. de ácido por 100 ml. de solución y dejadas en reposo durante 24 h., a baja temperatura, al cabo de las cuales fueron separados, por filtración, 2,5 gr. de cristales de clorhidrato de hipaforina. Después de 1 h. fueron separados, de las aguas madres (solución A), 496 mgr. de un precipitado cristalino que por sus características fué identificado como el mismo alcaloide anterior. Por consiguiente, el total de clorhidrato de hipaforina separado en esta etapa fué de 2,996 gr.

Iodidato de los alcaloides libres.- Los 810 mgr. de los alcaloides libres crudos obtenidos anteriormente, fueron tratados con 405 mgr. de ioduro de sodio; 135 mgr. de ácido acético glacial y 2 ml. de etanol absoluto. Dejado en reposo durante 24 h. se observó la separación de un precipitado blanco, posiblemente acetato sódico y algunos cristales amarillos del iodidato de los alcaloides libres, algo impuros, de p.f.: 236°, con descomposición. Las aguas madres fueron tratadas con algunas gotas de éter etílico, hasta débil turbidez permanente.

Después de un reposo de 6 h. fueron separados 49 mgr. (0,024 %) de una sustancia cristalina amarilla de p.f.: 244-245°, con descomposición, que fué individualizada como iodidrato de los alcaloides libres.

El punto de fusión mezcla, con el iodidrato obtenido en la experimentación anterior, no dió depresión. Las aguas madres fueron tratadas nuevamente con algunas gotas de éter etílico y dejadas en reposo durante 48 h. al cabo de los cuales fueron separados otros 18 mgr. de iodidrato cristalino muy puro, de color amarillo limón y p.f.: 252-253°. Nuevo tratamiento de las aguas madres con éter etílico produjo la separación de cristales incoloros, que después de ser lavados con algunas gotas de etanol y éter mostraron p.f.: 65-66° y reacción negativa de alcaloides.

#### ALCALOIDES DE HIDROLISIS

Una vez separado el clorhidrato de hipaforina (solución A) las aguas madres fueron hidrolizadas durante 5 m. Después de alcalinizarlas y filtrar fueron extraídas con cloroformo. Dejadadas en reposo las aguas madres, por espacio de algunas horas, se separaron luego 780 mgr. de un precipitado cristalino de p.f.: 240-241°, que por sus características fué identificado como clorhidrato de hipaforina (solución B); de modo que el total de este alcaloide obtenido fué de 3,756 gr. (1,87%).

Del extracto clorofórmico fué eliminado el disolvente a baja temperatura y finalmente con bomba de vacío, obteniéndose 809 mgr. (0,25 %) de alcaloides crudos.

Después de ser abandonados durante 48 h. en secador provisto de vacío, fueron tratados con 5 ml. de etanol absoluto hirviendo

y dejado 24 hs. en reposo. Como no se observó ningún precipitado, el disolvente fué entonces eliminado a baño maría, obteniéndose un producto gomoso en el cual fueron observados algunos esqueletos cristalinos. Todo fué entonces redisolto en 2 ml. de etanol absoluto y recién en la tercera reocrystalización de 1,5 ml. del mismo disolvente (solución 1) fueron obtenidos algunos mgr. de cristales mezclados, que fueron separados mecánicamente, mostrando p.f.: 202-203° y 178-179°. Por reocrystalización de ambos, de algunas gotas de etanol absoluto mostraron p.f.: 204-205° y 179-180°, tratándose, por consiguiente, de erisodina y erisovina respectivamente. También fueron observados algunos cristales prismáticos, muy aplanados, blanquecinos, de p.f.: 165° y que dada su pequeña cantidad no pudieron ser estudiados.

Las aguas madres (solución 1) fueron concentradas lentamente, a próximamente la mitad de su volumen primitivo, separándose entonces erisodina de p.f.: 204-205°; nueva concentración de las aguas madres dió erisodina impura de p.f.: 196-197° (probablemente mezcla de erisodina y erisovina).

El punto de fusión mezcla de la erisodina con la obtenida anteriormente no dió depresión.

SEGUNDO PERIODO DE HIDROLISIS.- Después de colocar las aguas madres (solución B) en las condiciones requeridas, fueron hidrolizadas durante 30<sup>h</sup>, siendo luego alcalinizadas y filtradas. Al agregar el cloroformo y agitar se observó la separación de un precipitado blanco de 823 mgr. (0,41%) de p.f.: 248°, que tomó coloración verde violáceo intenso al ser tocado con una gota de cloruro férrico en solución clorhídrica. Cristalizado de gran volumen de etanol absoluto

mostró propiedades que lo identificaron como la base erisopina. Por eliminación del cloroformo se obtuvieron 510 mgr. (0,25%) de una goma amarilla que fué tratada con 2 ml. de etanol caliente. Después de 24 hs. de reposo se observó un precipitado amorfo, que fué tratado con 1,5 ml. más del mismo disolvente. Después de otras 24 hs. de reposo fueron separadas hermosas agujas blancas de erisodina pura de p.f.: 205-206°.

TERCER PERIODO DE HIDROLISIS.- Las aguas madres, obtenidas después del tratamiento anterior, fueron nuevamente hidrolizadas durante 2½ hs. Después de este período de hidrólisis, como la solución acusaba signos de descomposición con formación de productos de aspecto aceitoso oscuro, fué lavada, en medio ácido, con una fracción de 80 ml. de éter de petróleo y otra de igual volumen de cloroformo con el propósito de eliminar, en lo posible, las impurezas. Al alcalinizar con bicarbonato de sodio se separó una sustancia oscura que dificultó la filtración; luego se realizó la extracción con cloroformo. Al adicionar este disolvente se formaron algunos copos de un precipitado de color oscuro, que separados e investigados, fueron identificados como la base erisopina. El extracto clorofórmico fué concentrado, obteniéndose 105 mgr. de una goma amarilla oscura que disuelta en 1-0,7 y por último 0,3 ml. de etanol absoluto, dejó finalmente un producto cristalino, muy reducido, de p.f.: 262° que dió reacción negativa de alcaloides.

---

E. FALCATA

E. falcata Benth.- 220 gr. de polvo de semilla fueron extraídos con 600 ml. de éter de petróleo durante 8 h. Por eliminación del disolvente fueron obtenidos 27,33 gr. (12,4%) de un aceite amarillo de características análogas a los obtenidos anteriormente. Inmediatamente se procedió a hacer la extracción con 800 ml. de metanol, durante 35 h. en forma continuada. Del extracto alcohólico fueron separados 8,4 gr. del glucósido ya mencionado y finalmente fué extraído el disolvente en la forma acostumbrada. El extracto alcohólico obtenido, de 55 gr. (25%), fué disuelto en 200 ml. de agua acidificada con ácido clorhídrico, al rojo congo, y luego lavada con una fracción de 100 ml. de éter de petróleo y dos fracciones análogas de cloroformo, para privarlo de impurezas y gotitas grasas. Una vez alcalinizado justamente con bicarbonato de sodio, fué extraído siete veces con fracciones de 20 ml. de cloroformo, obteniéndose, después de eliminar el disolvente, un residuo alcaloideo crudo de 764 mgr. (0,35%). La solución madre fué neutralizada y luego tratada con 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Después de 24 hs. de reposo fueron separados, por filtración, algunas agujas cristalinas de clorhidrato de hipaforina y un precipitado amorfo; inmediatamente después de filtradas, las aguas madres enturbiaron y por nueva filtración fué separada una sustancia análoga, lo que hizo que el total obtenido fuera de 1,537 gr. de p.f.: 241-242° con descomposición.

Tocadas algunas porciones del mismo con cloruro férrico, no dieron coloración; mezclado con erisopina fundió, con depresión, a

210°, mientras que el punto de fusión, mezclado con clorhidrato de hipaforina, no dió depresión. El precipitado ya mencionado fué disuelto en la cantidad requerida de agua caliente, decolorado con carbón animal, filtrado y adicionado de algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado. Después de 24 hs. de reposo fueron observados hermosos prismas incoloros, dispuestos en drusas, que por sus constantes físicas fueron identificados como clorhidrato de hipaforina.

Las aguas madres, en las mismas condiciones, fueron dejadas nuevamente en reposo durante otras 24 hs., observándose otro precipitado cristalino de 1,865 gr. también de clorhidrato de hipaforina (solución A).

IODIDRATO DE LOS ALCALOIDES LIBRES.- El residuo alcalóideo crudo, obtenido como se indicó anteriormente, fué secado con bomba de vacío durante 2 h. y dejado 24 h. en secador, provisto de vacío. Los 764 mgr. (0,35%) de bases crudas obtenidas fueron tratados con 382 mgr. de yoduro de sodio y luego 1,2 ml. de etanol absoluto; a la solución amarilla límpida se le agregaron 120 mgr. de ácido acético glacial siendo el precipitado formado, disuelto por agitación. Después de 24 h. de reposo fué separado un precipitado, que lavado con algunas gotas de etanol, mostró p.f.: 65-70°. A las aguas madres se les agregó éter etílico hasta débil turbidez y fueron abandonadas luego otras 24 hs., al cabo de las cuales fueron separados, por filtración, 20 mgr. de iodidrato cristalino de los alcaloides libres, de p.f.: 245-247° con descomposición y color amarillo naranja. El rendimiento fué algo disminuido por pérdida.

Por adición ulterior de éter se separaron algunos cristales de p.f.: 60-70°.

Las aguas madres fueron concentradas lentamente a baja temperatura durante 48 hs., precipitando algunos mgr. más de ioduro de los alcaloides libres algo impuros. de p.f.: 241-242° con descomposición.

Abandonadas, las aguas madres, durante 7 días presentaron un residuo oscuro que fué disuelto en 2 ml. de etanol absoluto. Este fué tratado con éter etílico (aproximadamente 3 ml.) hasta turbidez permanente y abandonadas nuevamente durante 12 hs. se separaron entonces 3 mgr. de cristales de p.f.: 65-70°, que, por recristalización de algunas gotas de etanol mostraron p.f.: 65-67° y reacción negativa de alcaloides.

#### ALCALOIDES DE HIDROLISIS

Primer período de hidrólisis.- Las aguas madres (solución A) obtenidas después de la separación del clorhidrato de hipaforina, fueron calentadas a reflujo durante 5<sup>h</sup>. Después del tratamiento acostumbrado fueron extraídas con cloroformo (solución B). El residuo clorofórico, de 174 mgr. (0,079%), fué disuelto en 0,5 ml. de etanol absoluto hirviendo. Después de 24 h. de reposo no se formó producto cristalino. Dejada la solución concentrar lentamente durante 24 h. fueron observados dos pequeños cristales prismáticos alargados. Lavados en una gota de etanol absoluto mostraron color amarillo muy débil (posiblemente impurezas) y p.f.: 179-180°. El punto de fusión mezclado con erisodina dió depresión (161°). La goma amarilla residual fué disuelta en 0,2 ml. de etanol absoluto, obteniéndose finalmente 7 mgr. de cristales de p.f.: 178-180°, que no varió por ulterior recristalización de pequeño volumen del mismo disolvente. Por consi-

guiente, en esta etapa se logró el alcaloide erisovina puro y aislado de la erisodina.

Segundo período de hidrólisis.- Las aguas madres resultantes del tratamiento anterior (solución B) fueron hidrolizadas nuevamente durante 30<sup>m</sup>. Después de alcalinizar fueron filtradas, resultando esta operación algo difícil; luego fueron extraídas seis veces con porciones de 20 ml. de cloroformo (solución C). Al agregar este disolvente se separó un precipitado blanquísimo de 70 mgr. (0,03%) de reacción positiva con cloruro férrico y p.f.: 252-253°.

Cristalizado de etanol absoluto mostró cristales coloreados de p.f.: 260-261°. Mezclado con erisopina, aislada de la Erythrina cristagalli, el punto de fusión no mostró depresión. Es digno de tenerse en cuenta, como lo observan Folker y sus colaboradores, que el punto de fusión varía según la manera de realizarlo.

El cloroformo fué extraído a baja temperatura, obteniéndose 1,036 gr. (0,47%) de residuo gomoso amarillo, que disuelto en 4 ml. de etanol absoluto y dejado 24 h. en reposo, mostró un producto constituido por cristales mezclados, que separados mecánicamente, presentaron p.f.: 179° y 204° respectivamente, que no variaron por ulterior recrystalización del mismo disolvente, y una sustancia amorfa; disuelta ésta en la cantidad suficiente de etanol absoluto rindió erisodina pura de p.f.: 205-206° y cuyo punto de fusión no dió depresión mezclada con erisodina obtenida de E. cristagalli. De manera que en esta operación fueron separadas las bases erisodina, erisopina y erisovina.

Tercer período de hidrólisis.- Las aguas madres (solución C) fueron hidrolizadas durante 30<sup>m</sup>. Después del tratamiento adecuado fueron ex-

traídas con cloroformo, produciéndose entonces separación de muy poca erisopina y muy impura. El cloroformo fué eliminado a baja temperatura, observándose, a medida que la solución se concentraba, algunos cristales en las paredes del vaso, que separados y lavados con etanol fueron identificados como erisodina de p.f.: 202-203°. Por eliminación del cloroformo se lograron 181 mgr. (0,082%) de bases alcaloides brutas; este residuo fué tratado con 0,7 ml. de etanol, obteniéndose erisodina algo impura de p.f.: 203-204°, que por recristalización dió la base pura de p.f.: 206-207°.

Dejadas las aguas madres (acidificadas convenientemente) en reposo durante 24 h. se observó un precipitado oscuro amorfo (1,256 gr.) con reacción positiva de alcaloides. Disuelta en agua caliente; decolorada con carbón animal; acidificada con ácido clorhídrico y dejada 12 h. en reposo, se observaron hermosos cristales incoloros que por sus características fueron identificados como de clorhidrato de hipaforina, de manera que el total de esta base aislado fué de 4,658 gr. (2,11%).

Cuarto período de hidrólisis.- Por cuarta vez las aguas madres fueron hidrolizadas durante otros 30 m., siendo luego tratadas en la forma acostumbrada. Al agregar el cloroformo fué observada la separación de un precipitado cristalino de 285 mgr. constituido por laminitas blancas brillantes de p.f.: 205-206°, y otro de 190 mgr. amorfo, y de p.f.: 252-253°. Ambos fueron cristalizados de etanol absoluto e identificados como erisodina y erisopina respectivamente. La erisodina se hallaba mezclada con erisopina pero dado que sus solubilidades en etanol absoluto son considerablemente distintas, fueron fácilmente separados por cristalización fraccionada. El total

de erisopina separado fué de 30 mgr. (0,036 %). El extracto cloro-  
fórmico presentó intensa fluorescencia verde y por eliminación del  
disolvente, a baja temperatura, se obtuvieron 297 mgr. (0,13%) de  
erisodina bruta que por cristalización en etanol dió la base muy pa-  
ra, de p.f.: 206-207°.

Quinto período de hidrólisis.- Nueva hidrólisis de 30m. permitió la  
separación de algunos mgr. de erisopina muy impura. Las aguas madres  
hallábase algo descompuestas, siendo difíciles de filtrar. El ex-  
tracto cloroformico rindió 173 mgr. (0,07 %) de bases brutas que  
por reeristalización en etanol dieron erisodina, muy bien cristali-  
zado, de p.f.: 205-206°.

#### E. DOMINGUEZZII

165 gr. de polvo de semilla de E. dominguezii fueron extraídos  
con éter de petróleo durante 7 h. Por eliminación del disolvente se  
obtuvieron 25 gr. (15%) del aceite amarillo de olor característico;  
finalmente, el polvo de semilla, fué extraído durante 32 h., en for-  
ma continuada, con metanol. Del extracto alcohólico fueron separados  
7 gr. del mencionado glucósido higroscópico. Por eliminación del di-  
solvente se obtuvieron 39 gr. (23,6%) de residuo, que después del  
tratamiento acostumbrado, fué disuelto en 165 ml. de agua acidifica-  
da con ácido clorhídrico. Después de lavar y alcalinizar fué extraí-  
do con cloroformo, siendo de 539,5 mgr. (0,37 %) el total de los al-  
caloides libres, crudos, obtenidos. Las aguas madres fueron acidifica-  
das, en la proporción ya mencionada, y abandonadas durante 24 h. a  
baja temperatura. Por filtración, fueron separados 348 mgr. de agui-  
jas cristalinas de clorhidrato de hipaferina (solución A).

Iodidrato de los alcaloides libres.- Los 559 mgr. de bases alcaloidales crudas obtenidas fueron tratados, en la forma acostumbrada, con 279 mgr. de yoduro de sodio, 88 mgr. de ácido acético glacial y 1 ml. de etanol absoluto. Después de 24 h. de reposo fué separado un precipitado blanco mineral (posiblemente, acetato sódico). La adición de algunas gotas de éter etílico, a las aguas madres, produjo la precipitación de unos pocos cristales amarillos de iodidrato de alcaloides libres de p.f.: 243-244°, con descomposición. Una ulterior adición de éter, hasta turbidez, produjo la separación de algunos cristales incoloros de p.f.: 65-66°, con reacción negativa de alcaloides. Las aguas madres fueron abandonadas durante 5 días, al cabo de los cuales fueron separados 12 mgr. de iodidrato de p.f.: 247-248°, con descomposición. El punto de fusión mezcla con iodidrato de los alcaloides libres, de E. crista-galli, no dió depresión.

#### ALCALOIDES DE HIDROLISIS

Primer período de hidrólisis.- Preparadas convenientemente las aguas madres (solución A) fueron hidrolizadas durante 5 m. Después de alcalinizar y filtrar se observó, al agregar el cloroformo, la separación de un precipitado oscuro que fué separado y no investigado (solución B). El extracto cloroformico, de 334,5 mgr. (0,20%) fué tratado con 1 ml. de etanol. Unos granos blancos, que no pudieron ser disueltos, fueron separados mostrando p.f.: 240-241°, reacción positiva con cloruro férrico dando, por re cristalización de un gran volumen de etanol, erisopina pura de p.f.: 244-245°. Las aguas madres, después de la separación de la erisopina, fueron concentradas a baja temperatura, obteniéndose la separación de algunos cristales de p.f.: 175°, que por re cristalización de pequeño volumen de alcohol absoluto dieron erisovina pura de p.f.: 179-180.

Segundo periodo de hidrólisis.- Las aguas madres (solución B) fueron hidrolizadas durante 30 m. Después del tratamiento acostumbrado se observó, al agregar el cloroformo, la separación de un precipitado de 60 mgr. (0,03 %); tratado con una gota de cloruro férrico tomó coloración verde violáceo intenso, cristalizado de etanol fundió a 246-247°. El punto de fusión mezclado con erisopina, de E. cristagalli no dió depresión. Todas estas consideraciones nos inducen a suponer que el alcaloide separado es erisopina. Como ya se ha hecho notar, la forma de calentar el baño influye en la determinación del p.f. de estos alcaloides, además la descomposición que experimenta el mismo hace que las determinaciones sean algo incómodas.

Ha dado buenos resultados colocar en el baño dos tubitos (de los utilizados para determinar puntos de fusión), provistos de las sustancias a comparar, para que el calentamiento a que son sometidas sea igual en ambos.

Eliminado el cloroformo, a baja temperatura, dejó un residuo de 680,5 mgr. (0,41%) que tratado con etanol mostró un precipitado insoluble de 20 mgr. de una sustancia blanquecina de p.f.: 241-242° con descomposición y que fué identificada como la base erisopina. Por posterior recristalización dió p.f.: 244-245° y reacción positiva con cloruro férrico.

Abandonadas las aguas madres durante 24 h. se separó un precipitado, de 2,055 gr. cristalino, que por sus constantes físicas fué identificado como el hidrato de hipaforina. De manera que el total de esta base hallado fué de 3,403 gr. (2,06%).

Tercer periodo de hidrólisis.- Nueva hidrólisis de 30 m. de las aguas madres dieron 562 mgr. (0,34%) de erisopina bruta, que fué

purificada por cristalización en etanol; p.f.: 241-242°. El extracto clorofórmico fué de 660 mgr. (0,40%); por cristalización en etanol absoluto produjo hermosos cristales de erisodina de p.f.: 206-207°, que no varió por ulterior recristalización.

Cuarto periodo de hidrólisis.- Las aguas madres fueron hidrolizadas por cuarta vez y durante 30 m. Se obtuvieron 78 mgr. (0,05%) de erisopina bruta; por recristalización de la misma se la obtuvo pura, de p.f.: 244-245° con descomposición. El extracto clorofórmico fué de 804 mgr. (0,12%). Al tratarlo con etanol absoluto dejó un precipitado insoluble de 5 mgr., de p.f.: 243-244°, reacción positiva con el cloruro férrico, que fué identificado como erisopina. Por concentración de la solución alcohólica se obtuvo erisodina algo impura de p.f. 203-204°. Por posterior recristalización se la obtuvo pura, de p.f. 205-206°.

---

IDENTIFICACION DE LOS ALCALOIDES SEPARADOS.

Iodidrato de los alcaloides libres.- E. Crista-galli: 100 mgr. de iodidrato de los alcaloides libres fueron recristalizados de etanol absoluto. Después de 24 h. de reposo fueron separados 39 mgr. de iodidrato cristalino, amarillo naranja y p.f.: 252-253°. De las aguas madres, por concentración, fueron obtenidos 17 mgr. más de cristales análogos a los anteriores. El p.f. no varió por una nueva recristalización en el mismo disolvente.

Análisis de Iodo (Carius)

Cantidad de iodidrato empleado: 24,19 mgr.

Ioduro de plata obtenido: 13,28 mgr. Iodo%: 29,68

Calculado, I<sub>2</sub>% para, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>.HI (eritralina): 29,86

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>.HI (eritramina): 29,72

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>.HI (eritratina): 28,65

E. falcata: El iodidrato de los alcaloides libres fundió a 245-247°, con descomposición. Por recristalización de etanol absoluto se lo obtuvo de p.f.: 250-251°. El p.f. mezcla, con el iodidrato de los alcaloides libres de E. cristagalli, no dió depresión.

E. dominquezii: El iodidrato de los alcaloides libres mostró p.f.: 247-248°, con descomposición. El p.f. mezcla, con el iodidrato proveniente de E. cristagalli, no dió depresión.

En estos dos últimos casos suponemos que el iodidrato de los alcaloides libres hallado sea el mismo que el identificado en la *E. cristagalli*.

Erisodina.- *E. crista-galli*: 313 mgr. del alcaloide fueron recrystalizados de 10 ml. de etanol absoluto. Después de 2 h. fueron separados por filtración, 263 mgr. de erisodina de p.f.: 206-207°. Dos recrystalizaciones más de 5 y 3,5 ml., respectivamente, del mismo disolvente, no alteraron este p.f., obteniéndose finalmente 208 mgr. de erisodina pura constituida por finas agujas blancas;  $[\alpha]_D^{25} + 250^\circ$ , C: 0,1606 gr. en 50 ml. de etanol absoluto en tubo de 2 dm. de longitud.

Análisis calculado para  $C_{18}H_{21}NO_3$ :

C, 72,21; H, 7,07; N, 4,68

encontrado C, 72,40; H, 7,58; N, 5,05

en la literatura este alcaloide figura con las siguientes constantes: p.f.: 204-205°;  $[\alpha]_D^{27} 249,3^\circ$ , etanol.

Encontrado para  $C_{18}H_{21}NO_3$ :

C, 72,21-71,28; H, 7,26,7,17; N, 4,72-4,83

*E. falcata*: Después de tres recrystalizaciones de etanol absoluto se obtuvo erisodina de p.f.: 206-207°. El p.f. mezcla, con erisodina de *E. crista-galli*, no dió depresión.

*E. dominiguezii*: Se identificó en la misma forma que la anterior; p.f.: 206-207°.; p.f. mezcla no dió depresión.

Erisopina.- E. crista-galli: 500 mgr. de alcaloide fueron disueltos en etanol absoluto hirviendo y luego la solución fué filtrada rápidamente sobre carbón animal; las aguas madres fueron concentradas, obteniéndose finalmente 166 mgr. de pequeños cristales incoloros, de p.f.: 245° con descomposición. Una posterior recrystalización, en el mismo disolvente, no varió este p.f. Reacción positiva con cloruro férrico, coloración verde violáceo:  $[\alpha]_D + 265^\circ$ , C: 0,0423 gr. en 50 ml. de alcohol absoluto. Glicerina (50 y 20 partes respectivamente) en tubo de 2 dm. de longitud.

Análisis calculado para  $C_{17}H_{19}NO_3$ :

C, 71,55; H, 6,71; N, 4,91

encontrado C, 71,80; H, 7,05; N, 4,92

En la literatura figura con: p.f.: 241-242°;  $[\alpha]_D + 265,2$ , etanol-glicerol. Coloración verde con cloruro férrico.

Encontrado para  $C_{17}H_{19}NO_3$ : C, 71,54; H, 6,93; N, 5,04.

E. falcata: Cristalizado el alcaloide de etanol absoluto fundió a 243-245°. Tratado con una gota de cloruro férrico dió coloración verde violáceo intenso. Mezclado con erisopina, de E. crista-galli, el p.f. no dió depresión.

E. dominguezii: Punto de fusión del alcaloide: 245°, con descomposición.

Reacción coloreada con cloruro férrico, verde violáceo, el p.f. mezclado con erisopina, de E. crista-galli, no dió depresión.

Erisovina.- E. crista-galli: Se obtuvieron cristales de p.f.: 179-180° que no varió por recristalización de etanol absoluto. El punto de fusión mezcla con erisodina dió depresión 158°.

E. falcata: Cristales incoloros de p.f.: 179-180°. El p.f. mezcla con erisovina, de E. crista-galli, no dió depresión. Mezclados con erisodina mostró depresión, p.f.: 181°.

Nitrógeno, calculado para  $C_{18}H_{21}NO_3$ : 4,68; encontrado: 4,87.

E. dominicensis: Cristales de p.f.: 179-180°. El p.f. mezcla con erisovina de E. falcata, no dió depresión. En la literatura este alcaloide figura con p.f.: 178-179,5°. Nitrógeno encontrado para  $C_{18}H_{21}NO_3$ : 4,71.

Hipaforina.- E. crista-galli: La hipaforina es relativamente fácil de identificar como clorhidrato dada la típica forma de aislarse. Por recristalización en agua, ligeramente clorhídrica, se obtuvieron hermosos prismas de p.f. 234-235° con descomposición.

Flavianoato de hipaforina: 0,15 mgr. de clorhidrato de hipaforina fueron disueltos en 25 ml. de agua caliente y luego tratados con una solución acuosa de 0,4 gr. de ácido flaviánico, también caliente; inmediatamente se formó un abundante precipitado cristalino amarillo, constituido por finas agujas. P.f.: 235-236° con descomposición.

Nitrato de hipaforina: Una solución acuosa saturada de clorhidrato de hipaforina fué tratada con unas gotas de ácido nítrico diluido. Inmediatamente se observó la formación de un precipitado cristalino abundante de p.f. 225° con descomposición.

E. falcata: La hipaforina fué obtenida como clorhidrato. Por recristalización de agua mostró p.f.: 234°. También fué obtenido el flavianato de hipaforina, en forma análoga a la ya descrita, p.f.: 236-237°.

E. dominiguexii: El clorhidrato de hipaforina fué recristalizado de agua, p.f.: 235-236°.

Flavianato de hipaforina: p.f.: 236-237°.

---

### CONCLUSIONES

- 1)- Fueron estudiadas las siguientes especies argentinas de Erythrina:  
E. crista-galli, E. falcata y E. dominguezii. De todas estas especies fué aislada la hipaforina, como clorhidrato.
- 2)- Fué aislado, de las tres especies, un iodidrato de los alcaloides libres.
- 3)- Fueron aislados e identificados, también de las tres especies, los alcaloides de hidrólisis erisodina, erisopina y erisovina.

=====

*R. J. J.*

## BIBLIOGRAFIA

- Cicardo y Hug.- Rev. Soc. arg. biol., 1937, 13, 121  
Comp. rend. acc. Biol. 1937, 126, 154
- Deulofeu, Hug and Mazzocco.- I. Chem. Soc., 1939, 1841
- Folkers and Koniuszy.- I. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1232
- Folkers and Koniuszy.- I. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 436
- Folkers and Koniuszy.- I. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1673
- Folkers and Koniuszy.- I. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1677.
- Folkers and Mayor.- I. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1580
- Folkers and Unna.- I. Amer. Pharm. Assoc., 1938, 27, 693
- Folkers and Unna.- I. Amer. Pharm. Assoc. 1939, 28, 1019
- Greshoff.- Med. Lands. Plant., 1890, 7, 29  
Henry "Alkaloids" p. 447, London, 1939
- Labrida.- Ciencia. 1940, 1, 241 y 309
- Lehman.- Proc. Soc. exper. Biol. and Med., 1936, 33, 501
- Marañón and Santos.- Philippine. I. sci., 1932, 40, 563
- Plugge.- Arch. exp. Pathol. Pharmacol., 1893, 32, 313
- Ramirez y Rivero.- Anales Int. Biol. Méjico, 1935, 6, 301
- Rao Rao and Beshadri.- Proc. Indian Acad. Sci., 1938, 7A, 179
- Reckefontaine et Key.- Gaz. Med. Paris. (b) 3, 196.
- Komburgh and Barger.- I., 1911, 91, 2068
- 
-