



# BRAGANTIA

Revista Científica do Instituto Agrônomo, Campinas

Vol. 42

Campinas, 1983

Nota nº 5

## EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DE $\alpha$ -SOLANINA DE BROTOS DE BATATA (1)

DAYSE SOAVE SPOLADORE, MARCO ANTONIO TEIXEIRA ZULLO (2) JOÃO PAULO FEIJÃO  
TEIXEIRA (2), *Seção de Fitoquímica, Instituto Agrônomo.*

A alta concentração do glicoalcalóide solanina nos tubérculos de batata (*Solanum tuberosum* L.) pode estar associada à ocorrência de distúrbios fisiológicos na planta, sendo que concentrações de solanina superiores a 20mg/100g de tubérculos tornam-nos impróprios ao consumo, devido ao alto risco de envenenamento por ingestão (1). Esse motivo levou à pesquisa do efeito do armazenamento e exposição à luz sobre o conteúdo de solanina nos cultivares existentes no Instituto Agrônomo (10).

O alcalóide solanina foi isolado inicialmente por Desfosses em frutos de *Solanum nigrum* L., enquanto Baup o isolou pela primeira vez de brotos de batata em 1826 (in SCHREIBER, 9). Cerca de cento e trinta anos depois, KUHN

et alii (3) demonstraram ser a solanina uma mistura de seis glicoalcalóides esteroidais,  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -solanina e  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -chaconina, todos eles contendo solanidina como aglicona. Nesse meio tempo, surgiram numerosos relatos de intoxicação por batata, sendo em todos eles constatada elevada concentração de glicoalcalóides nos tubérculos (8), razão por que se tem procurado cada vez mais obter cultivares de batata com menor conteúdo alcaloídico.

A extração, o isolamento e a purificação de  $\alpha$ -solanina foram realizados com os objetivos de obter padrão deste alcalóide com elevado grau de pureza, já que inexistente no comércio, e de matéria-prima esteroideal para síntese de produtos farmacêuticos.

(1) Recebida para publicação a 1º de abril de 1982.

(2) Com bolsa de suplementação do CNPq.

## Material e Métodos

**Material vegetal:** foram utilizados brotos jovens e frescos de tubérculos esgotados de batata, oriundos de vários cultivares (10).

**Procedimentos gerais:** os pontos de fusão (não corrigidos) foram obtidos em determinador de índices térmicos Mettler FP5 + FP51; as rotações ópticas, em piridina, em polarímetro C. Zeiss (372463); os espectros de infravermelho, em espectrofotômetro Perkin-Elmer 457A, em discos de KBr, e os espectros de ressonância magnética nuclear em espectrômetro Varian XL-100, usando piridina-d<sub>5</sub> como solvente e tetrametilsilano como referência interna. A homogeneidade das amostras foi monitorada pelo uso de cromatografia em camada delgada (CCD) em placas de sílica-gel G, usando-se ácido sulfúrico:metanol (1:1) como revelador e os seguintes sistemas de solventes: sistema 1. ácido acético:etanol (20:60); sistema 2. n-butanol saturado com água; sistema 3. fase superior de acetato de etila:piridina:água (30:10:30); sistema 4. fase inferior de clorofórmio:etanol:hidróxido de amônio 1% (40:40:20), conforme descrito por NEHER (4).

**Extração de  $\alpha$ -solanina:** Um quilograma de brotos frescos de batata foi moído e macerado com 2 litros de solução de ácido acético 2% durante 48 horas. Filtração em gaze, elevação do pH do filtrado a 9-10 com hidróxido de amônio concentrado, aquecimento em banho-maria a 85°C até floculação, seguindo-se resfriamento em geladeira por 24 horas, for-

neceram um primeiro precipitado bruto de alcalóides. O precipitado foi separado por centrifugação e dissolvido em solução de ácido acético 2%, seguindo-se floculação em banho-maria após adição de hidróxido de amônio concentrado, resfriamento em geladeira por 24 horas e centrifugação. O processo foi repetido até a obtenção de sobrenadante claro. O precipitado resultante foi lavado com solução de hidróxido de amônio a 1%, filtrado e seco à temperatura ambiente (23,09g). A amostra obtida foi extraída em Soxhlet com solução de etanol a 80%, durante 15 horas, fornecendo, após resfriamento e secagem, 1,4025g de solanina bruta (p.f. 242,3-247,6°C). Sucessivas recristalizações em etanol forneceram 0,2052g de  $\alpha$ -solanina (p.f. 265,8-266,5°C,  $[\alpha]_{28} = -59,62$  (piridina), uma mancha por CCD).

**Resultados e Discussão:** A amostra de  $\alpha$ -solanina obtida fundiu na faixa 265,8-266,5°C (PORTER (5), 262-263°C, KUHN & LÖW (2) 265°C) e mostrou uma rotação óptica correspondente a  $[\alpha]_{28} = -59,62^\circ$  (piridina) (PRELOG & JEGER (6)  $-58^\circ$ , KUHN & LÖW (2)  $-60^\circ$ , ZEMPLÉM & GERÉCS (12)  $-59,45$ ). A amostra é essencialmente homogênea por cromatografia em camada delgada, conforme análise nos quatro sistemas solventes utilizados (sistema 1:  $R_f = 0,77$ ; sistema 2:  $R_f = 0,29$ ; sistema 3:  $R_f = 0,86$ ; sistema 4:  $R_f = 0,52$ ).

Os espectros de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, mostrados na figura 1, indicam uma estrutura

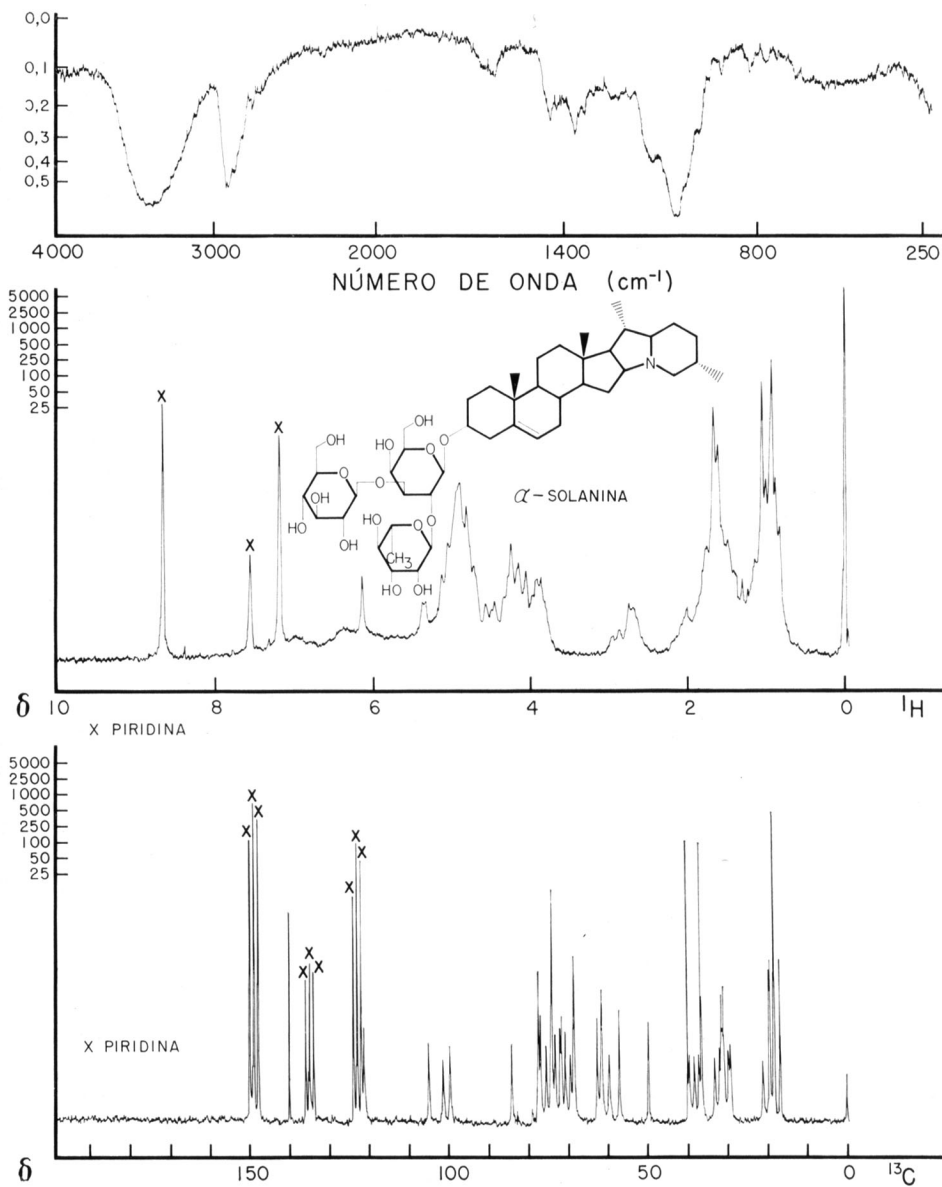


Figura 1. Espectros: a: de infravermelho; b: de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, e c: de carbono-13 de  $\alpha$ -solanina.

glicosídica esteroidal. O assinalamento correto da estrutura foi possível ao comparar os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13, obtido neste trabalho, com os de solanidina (7), a aglicona da  $\alpha$ -solanina, e de  $\alpha$ -solassonina (11), um solatriosídeo de solassodina. A adição dos deslocamentos químicos obtidos para os anéis B-F de solanidina com os obtidos para a porção oligossacáridica e anéis A-C da solassonina, após feita a correção para o efeito dos solventes, reproduz quase fielmente o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono-13 da  $\alpha$ -solanina.

Estão sendo desenvolvidos esforços, no momento, para o isola-

mento de outros glicoalcalóides presentes em *S. tuberosum* e em outras solanáceas existentes no IAC.

**Agradecimentos:** A T.J. Fitzpatrick (Agricultural Research Service, U.S.D.A.) pelo envio de amostra de solanina; ao IO-UNICAMP e ITAL, pela determinação dos pontos de fusão; ao NPPN-UFRJ, pela determinação dos espectros de ressonância magnética nuclear, e à Seção de Raízes e Tubérculos (IAC), pelo fornecimento de tubérculos de batata. Parte do trabalho foi desenvolvida com o auxílio técnico de Silvana Marques da Silva.

### SUMMARY

#### EXTRACTION AND ISOLATION OF $\alpha$ -SOLANINE FROM POTATO SPROUTS

Fresh potato sprouts were extracted with 2% aqueous acetic acid for 48 hours. The crude alkaloidal extract was purified by repeating the operation. Precipitation by concentrated ammonium hydroxide, centrifugation, dissolution of the resulting precipitate in 2% acetic acid, till a clear alkaline supernatant was obtained. The  $\alpha$ -solanine, obtained by this procedure was purified by successive recrystallizations with ethyl alcohol. The total yield was about 0.02% of the fresh material, with a purity greater than 99%. IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are shown.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BURTON, W. G. Requirements of users of ware potatoes. *Potato Research*, 17:374-409, 1974
2. KUHN R. & LÖW, I. Über Demissin, ein Alkaloidglycoside aus den Blättern von *Solanum demissum*. *Chemische Berichte*, 80:406-410, 1947.
3. ———; ———; TRISCHMANN, H. Die Konstitution des Solanines. *Chemische Berichte*, 88:1492-1507, 1955.
4. NEHER, R. Amnisteroids, Steroid Alkaloids and Glycosides. In: STAHL, E. *Thin-Layer Chromatography*. 2.ed. Springer Verlag, 1962. p.348-349.
5. PORTER, W. M. A Note on the Melting Point of  $\alpha$ -Solanine. *American Potato Journal*, 49:403-407, 1972.

6. PRELOG, V. & JEGER, O. Chemistry of *Solanum* and *Veratrum* Alkaloids. In: MANSKE, R. H. F. & HOLMES, H. L., eds. The Alkaloids. New York, Academic Press, 1953. v.3, p.247-312.
7. RADEGLIA, R.; ADAM, G.; RIPPERGER, H.  $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopy of *Solanum* Steroid Alkaloids. Tetrahedron Letters, 11:903-906, 1977.
8. SHARP, T. M. Alkaloids of the Potato, Etc. In: MITCHELL, C. A., ed. Allen's Commercial Organic Analysis. 5ed. London, J. & A. Churchill, Ltd., 1929. v.VII, p.189-197.
9. SCHREIBER, K. Die Glykoalkaloid der Solanaceen. Chemische Technik, 6:648-657, 1954.
10. SPOLADORE, D. S.; TEIXEIRA, J. P. F.; ZULLO, M. A. T.; TEIXEIRA, P. R. M.; COELHO, S. M. B. M.; MIRANDA FILHO, H. S. Ocorrência de glicocalcálóides e esverdeamento em tubérculos de batata recém-colhidos e armazenados. Bragantia, Campinas, 42:221-230, 1983.
11. WESTON, J.; GOTTLIEB, H. E.; HAGOMON, E. W.; WENKERT, E. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Naturally Occurring Substances. LI. *Solanum* Glycoalkaloids. Australian Journal Chemistry, 30:917-921, 1977.
12. ZEMPLÉM, G. & GERÉCS, A. Beiträge zur Konstitution des Solanines. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 61:2294-2300, 1928.