

QUÍMICA DE LA RELACIÓN DEL INSECTO *EPILACHNA MEXICANA* (COCCINELIDAE) Y SU PLANTA HOSPEDERA *CESTRUM NOCTURNUM* (SOLANACEAE)

CHEMISTRY OF THE RELATION BETWEEN INSECT *EPILACHNA MEXICANA* AND HOST PLANT *CESTRUM NOCTURNUM* (SOLANACEAE)

Ana María Restrepo-S.¹, Fernando Echeverri^{1, 2}

Resumen

La reproducción y la alimentación del insecto *Epilachna mexicana* ocurre en la planta *Cestrum nocturnum*; la cual produce alcaloides y sapogeninas esteroideas. Para tratar de comprender el papel de los metabolitos secundarios de la planta en esta coevolución se llevó a cabo un estudio para establecer el posible metabolismo de esas sustancias por el insecto. Adicionalmente, se aisló e identificó una sapogenina esteroideal.

Palabras clave: *Epilachna mexicana*, metabolitos, perfil químico, sapogenina, Solanaceae.

Abstract

Reproduction and feeding of *Epilachna mexicana* occurs in the plant *Cestrum nocturnum*; this plant produces alkaloids and steroidal sapogenins. To understand the role of the plant secondary metabolites in this coevolution, we carried out a study to establish a possible metabolism of these substances by insect. In addition, a steroidal sapogenin was isolated and identified.

Key words: *Epilachna mexicana*, metabolites, chemical profile, sapogenin, Solanaceae.

INTRODUCCIÓN

Cestrum nocturnum (n.v. Caballero Nocturno, Solanaceae) es un arbusto nativo de Sudamérica que es cultivado en jardines por sus flores que emiten un agradable aroma. De sus hojas además se han aislado glicosidos esteroideas, flavonoides glicosilados y saponinas esteroideas (Mimaki et al., 2001; Mimaki et al., 2002; Ahmad et al., 1991).

De otro lado, los insectos del género *Epilachna* (Coccinellidae) (Agarwala, 2003), y en especial, *Epilachna mexicana* constituyen una plaga de impacto económico que afecta especies comestibles como frijol, lenteja, tomate, pepino, berenjena, exhibiendo resistencia a las medidas de control con pesticidas convencionales. Se hace necesario entonces un acercamiento adecuado para estudiar esta problemática con el fin de dar soluciones acordes a

¹ Grupo Química Orgánica de Productos Naturales. SIU-Universidad de Antioquia. A. A. 1226. Medellín (Antioquia), Colombia.

² Correo electrónico: <echeverri@quimbaya.udea.edu.co>.

las alternativas modernas en el manejo integrado de plagas.

Una de las alternativas para el manejo de plagas, trata de emplear herramientas fundamentadas en la bioquímica de la interacción planta-insecto, pues estas moléculas pueden ser metabolizadas para evitar posibles toxicidades o incorporarse al metabolismo del insecto (proceso de sequestración) con el fin de intervenir en su defensa contra predadores e incluso hacer parte de su apariencia, especialmente la coloración (Echeverri, 2005). Dichas moléculas entonces pueden servir como plantillas o modelos a partir de los cuales se diseñen otros compuestos que actúen inhibiendo irreversiblemente un proceso enzimático que afecte el metabolismo del insecto e incluso que ocasione su muerte (Herlt *et al.*, 2002).

Este tipo de estudios brinda una nueva posibilidad para hacer un control racional de pestes en la agricultura y por ende disminuir del uso de los insecticidas de síntesis.

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal. Las hojas frescas de *C. nocturnum*, fueron colectadas en la vereda Cascajo Abajo del municipio de Marinilla (Antioquia), Colombia. Un voucher se encuentra en el Herbario de la Universidad de Antioquia (HUA), Medellín (Antioquia), Colombia.

Insecto. Colectado en la vereda Cascajo Abajo del municipio de Marinilla (Antioquia), Colombia, e identificado por Natalia Vandenberg (*National Museum of Natural History, Smithsonian Institute, Washington D. C.*).

Los espectros ^1H MNR, ^{13}C NMR fueron realizados en MeOD en un Bruker AMX 300 MHz los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y se presentan relativos al TMS.

Bioensayo. Los insectos se mantuvieron en una cámara climatizada a 22 °C, 60-70% de humedad relativa y fotoperíodo 16:8 horas (luz:oscuridad). Los especímenes, se alimentaron de las partes aéreas (hojas, flores) de jazmín de noche (*C. nocturnum*) cultivados en campo, transfiriendo los insectos a plantas frescas diariamente. Para determinar el posible metabolismo del compuesto **1**, este fue disuelto en MeOH a 100 $\mu\text{g/ml}$ y esta solución fue aplicada en las hojas de *C. nocturnum*. Se colectaron las heces durante 24h y fueron sometidas a un proceso de extracción similar al empleado con la planta.

Extracción y aislamiento. Hojas frescas de *C. nocturnum* (0.5 kg) se extrajeron con metanol; el extracto se concentró a presión reducida y luego fue redisoluto en la mezcla triple hexano:diclorometano:metanol (2:1:1) para separarse en una columna de Sephadex LH20. Se colectaron diez fracciones; la fracción se fraccionó nuevamente en una columna de sílica gel utilizando diclorometano: metanol (10:1) como eluentes. Las subfracciones V y VI se reunieron y por ccfp se purificó el compuesto **1** (mg).

RESULTADOS

De las hojas *C. nocturnum* (0.5 kg) extraídas con metanol y a través de sucesivas purificaciones por cromatografía se aisló un compuesto amorfo, **1**, de color blanco cuya estructura se elucidó como se menciona a continuación.

El espectro ^1H RMN (MeOD) permite la identificación de las siguientes señales representativas de un sistema esteroideal: varias señales atribuibles a grupos metilo en δ 0.79 (d), 0.81 (s), 0.9 (d), y 1.3 (s), un protón geminal a un grupo hidroxilo en δ 3.4 varias señales complejas entre 3.5-4.0 ppm y varios protones anoméricos por las señales en δ 4.5 (d), δ 4.8 (d), δ 4.9 (s), 5.2 (s), así como un protón olefinico en δ 5.4.

El espectro ^{13}C /JMOD muestra señal para una sapogenina esteroideal en δ 111.4, característica del

C-22 de un sistema espiroestánico (figura 1), así como cuatro metilos en δ 9.9, 17.8, 18.6, 21.5. La molécula además posee dos grupos hidroxilo, uno de los cuales se localiza en C-3 y que se encuentra glicosidado (δ 77.1) y el segundo en C-15 (δ 74.3), lo cual explica el desplazamiento químico a campos tan altos de Me-18 (8.6). Esta signación además se confirma por la correlación larga distancia en el experimento HMBC entre el protón geminal al grupo hidroxilo en δ 3.4 de C-15 el átomo de carbono Me-18. La molécula se encuentra tetraglicosida por las señales de los carbonos anoméricos en δ 100.9, δ 102.8, δ 103.0, δ 103.6; de estos azúcares dos corresponden a la rhamnosa, puesto que existe una señal para dos grupos metilo en δ 1.35 en ^1H y en δ 16.9, δ 17.4.1 en ^{13}C RMN. El primer azúcar unido directamente a la aglicona esteroideal es una unidad de rhamnosa, puesto que se detectan correlaciones HMBC entre el C-3 y el anomérico de una rhamnosa, entre una rhamnosa. La secuencia de los otros azúcares no fue establecida por la complejidad de las señales y de las correlaciones HMBC. Este compuesto no ha sido reportado antes en *C. nocturnum* patrón de hidroxilación en C-15 es bastante inusual en sapogeninas esteroidales.

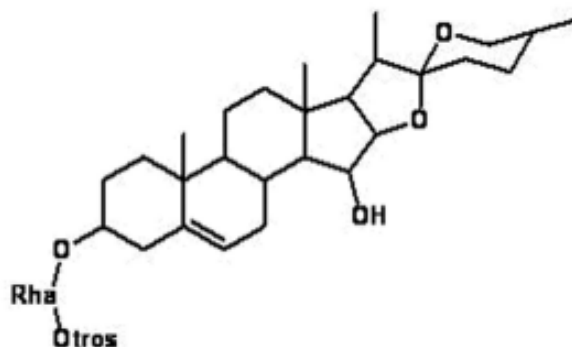


Figura 1. Estructura de una sapogenina de *C. nocturnum*

Los cromatogramas de capa fina y HPLC no muestran diferencias significativas en el contenido de los metabolitos presentes en las heces del insecto respecto a los metabolitos de las hojas. De igual manera la sapogenina exógena se excreta sin ninguna transformación metabólica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia) la financiación de este proyecto a través del Programa de Sostenibilidad.

REFERENCIAS

- Echeverri F.** 2005. *Otras alternativas en la búsqueda de insecticidas naturales*. Manuscrito.
- Ahmad VU, Baqai FT, Fatima I, Ahmad R.** 1991. A spirostanol glycoside from *Cestrum nocturnum*. *Phytochemistry*, 30:3057-3061.
- Mimaki Y, Watanabe K, Sakagami H, Sashida Y.** 2002. Steroidal glycosides from the leaves of *Cestrum nocturnum*. *Journal of the Natural Products*, 65:1863-1868.
- Mimaki Y, Watanabe K, Ando Y, Sakuma C, Sashida Y, Furuya S, Sakagami H.** 2001. Flavonol glycosides and steroidal saponins from the leaves of *Cestrum nocturnum* and their cytotoxicity. *Journal of the Natural Products*, 64:17-22.
- Agarwala BK, Yasuda H, Kajita Y.** 2003. Effect of conspecific and heterospecific feces on foraging and oviposition of two predatory ladybirds: role of fecal cues in redation avoidance. *Journal of Chemical Ecology*, 29:357-376.
- Herlt AJ, Mander LN, Pongoh E, Rumampuk RJ, Tarigan P.** 2002. Two major saponins from seeds of *Barringtonia asiatica*: putative antifeedants toward *Epilachna* sp. larvae. *Journal of the Natural Products*, 65:115-120.

