

ALCALOIDES EN LA FLORA DE ANDALUCÍA. III

Rafael SUAU, Ana I. GARCIA, Rodrigo RICO, Baltasar CABEZUDO,
José M. NIETO-CALDERA & A. Enrique SALVO

RESUMEN: Se han estudiado 79 especies vegetales características de la flora de Andalucía con objeto de determinar la presencia cualitativa y cuantitativa de alcaloides. Se ha encontrado presencia de alcaloides en 16 especies, de las cuales 6 se describen por primera vez. Se han registrado los espectros de masas de los extractos alcaloídicos de varias especies y se ha establecido su relación con los alcaloides presentes.

Palabras clave: Alcaloides, espectrometría de masas, flora de Andalucía, España.

SUMMARY: 79 different species from the Andalusian flora have been screened for the presence of alkaloids. Of these, 16 species were found to contain alkaloids and 6 of them are reported for the first time. A relationship between mass spectra and alkaloid contents has been established for several species.

Key words: Alkaloids, mass spectrometry, Andalusian flora, Spain.

INTRODUCCION

Continuamos en este trabajo nuestras investigaciones sobre la presencia de alcaloides en plantas vasculares de la Flora de Andalucía (1, 2). Junto a la determinación cualitativa puesta de manifiesto por acción de reactivos precipitantes y su valoración cuantitativa, en este tercer trabajo hemos llevado a cabo el estudio de algunas fracciones de alcaloides por espectrometría de masas, con introducción directa de muestras y con ionización por impacto electrónico. Los resultados proporcionan una información adicional que en algunos casos permite predecir el tipo de alcaloides contenidos en la especie vegetal. Este diagnóstico permite a su vez discutir la bondad de algunas determinaciones taxonómicas anteriores así como el grado de relación entre especies próximas.

METODOLOGIA

El procedimiento experimental seguido en el secado del material vegetal, su extracción, aislamiento de la fracción de alcaloides, ensayos cualitativos y valoración

cuantitativa ha sido el mismo que el descrito anteriormente (1, 2).

Para aquellas muestras en las que la cantidad de material disponible ha sido menor de 5 g de planta seca, se ha empleado un extractor soxhlet de 50 ml de capacidad, reduciendo los volúmenes utilizados en el proceso a una quinta parte.

La reacción de precipitación se considera [+++] cuando al adicionar los reactivos se forma un precipitado abundante con o sin floculación y se considera [++] cuando se forma una turbidez claramente definida y sin floculación. En ambos casos la valoración con ácido p-toluen-sulfónico es superior a 0.4 miliequivalentes (mEq) de alcaloides por 100 g de planta seca, y una conclusión positiva (P) sobre el contenido en alcaloides. La reacción es [+] cuando se forma una ligera, pero persistente, opacidad. La valoración define una conclusión positiva si es superior a 0.2 mEq, si es inferior a este valor, se considera una conclusión dudosa (D). Un ligero enturbiamiento [(+)] o su ausencia establecen una conclusión negativa (N).

Los espectros de masas han sido registrados en un espectrómetro Hewlett-Packard 5988 A. Las fracciones de alcaloides disueltas en cloroformo/metanol (1:1), se aplican a una sonda de introducción directa, programada con una velocidad de calentamiento de 50°C/minuto, hasta 250°C. Las muestras fueron ionizadas a 70 eV y se registraron los iones totales en un rango de masas comprendido entre m/z 50 y m/z 550. Los resultados expresados en la tabla II se refieren a la suma de todos los barridos registrados para cada muestra (entre 200 y 300).

En la zona de masas altas los iones de m/z impar pueden ser asociados a iones moleculares ($m/z =$ peso molecular, para $z = 1$) correspondientes a alcaloides con un único átomo de nitrógeno (o menos frecuente un número impar de átomos de nitrógeno). En esta misma zona, la presencia de iones significativos de m/z par puede ser interpretado como iones moleculares correspondientes a alcaloides con dos átomos de nitrógeno (o un número par de átomos de nitrógeno) o con un nitrógeno en forma de sal cuaternaria. En ningún caso puede descartarse que la señal observada corresponda a un proceso de fragmentación.

En la zona de masas medias y bajas del espectro se observan los iones correspondientes a las fragmentaciones más características y que pueden expresar información básica sobre los tipos de alcaloides o confirmación de los mismos (3).

MATERIAL ESTUDIADO

Al final del trabajo (addenda I) se relacionan por orden alfabético, todas las especies estudiadas y se establece para cada una de ellas, lugar y fecha de recolección así como el número de registro de entrada en el herbario del Dpto. de Biología Vegetal de la Universidad de Málaga (MGC), donde todo el material se encuentra depositado como testigo.

La procedencia de parte del material estudiado en la Tabla II ha sido reseñada en trabajos anteriores (1, 2), el resto corresponde al mismo material de la Tabla I (addenda I).

RESULTADOS

En la Tabla I se describen los resultados obtenidos en la valoración de las distintas especies estudiadas, expresándose los resultados de la valoración cuantitativa en

mEq de alcaloides por cada 100 g de planta seca.

En la Tabla II se describen los espectros de masas de los extractos de alcaloides de algunas especies que han mostrado una valoración positiva, ya sea en éste o en trabajos anteriores (1, 2). Las especies se relacionan alfabéticamente y se da la referencia bibliográfica para la localización del material vegetal empleado.

De los espectros de masas se han tomado las señales (m/z, para $z = 1$) más significativas, con indicación de sus abundancias relativas referidas en todos los casos al pico base del espectro (100% de abundancia relativa).

CONCLUSIONES

Tabla I.- De las 79 muestras estudiadas correspondientes a 75 especies, 16 (20%) dieron resultado positivo, 10 (13%) dieron resultado dudoso y 53 (67%) arrojaron resultado negativo. No se han encontrado trabajos previos para el 71% de las especies que se describen.

Se confirma en algunos casos una amplia variabilidad en los contenidos de alcaloides al comparar distintas poblaciones de una misma especie. Así, el resultado positivo obtenido con una nueva población de *Santolina chamaecyparissus* (*Asteraceae*) contrasta con el resultado negativo obtenido en otra población estudiada anteriormente (1) y parece confirmar la presencia de alcaloides en el género *Santolina*.

Por otra parte, una nueva población de *Moricandia moricandioides* (*Brassicaceae*) ha resultado claramente negativa, mientras que otra población de *Moricandia arvensis* ha resultado dudosa, ambos casos presentan un manifiesto contraste con resultados anteriores (1) y requerirán de posteriores estudios.

Llama la atención la ausencia de alcaloides en las dos poblaciones estudiadas de *Maytenus senegalensis* (*Celastraceae*), a pesar de que en esta especie, y en el género *Maytenus* de forma general se encuentran maytansinoides, alcaloides macrocíclicos de importante actividad antitumoral (7). Es posible que su baja solubilidad en medio ácido y su baja sensibilidad frente a los reactivos precipitantes explique este resultado.

Es de notar la gran variabilidad, en cuanto al contenido en alcaloides, que se produce en la familia *Scrophulariaceae*. En el género *Scrophularia*, junto a especies con una elevada concentración de alcaloides (*S. lyrata*) se dan otras especies con contenido muy pequeño o incluso ausencia total (*S. crithmifolia*). Análoga situación muestra el género *Chaenorrhinum*, junto a *C. villosum* que es claramente positivo (1), el *C. glareosum* es negativo, mientras que para una misma población de *C. macropodium* subsp. *degenii*, las partes aéreas dan positivo y la planta total da negativo, probablemente debido a un efecto de dilución del material vegetal, junto a la ausencia de alcaloides en las raíces.

Tabla II.- En *Platicapnos tenuiloba* subsp. *tenuiloba* (*Papaveraceae*) se observan los posibles iones moleculares 355 y 339, y los fragmentos (M-1) a 354 y 338, que sugieren alcaloides con esqueleto aporfínico (3), con metoxilos como sustituyentes, según puede desprenderse de la presencia de iones intensos a M-15 (340 y 324). En este caso el resultado se ha confirmado por aislamiento de los alcaloides

(17).

Otra *Papaveraceae*, *Sarcocapnos baetica* subsp. *baetica* muestra un espectro totalmente distinto. En él se puede interpretar el grupo de iones moleculares a 355 y 353 asociado a un pico base m/z 148, con la presencia de alcaloides protopínicos, mientras que el ion molecular 327 y su fragmento 312 se pueden asociar a la presencia de alcaloides colarínicos, los cuales parecen estar estrechamente relacionados con el género *Sarcocapnos* (18).

El género *Senecio* (*Asteraceae*) contiene un grupo muy homogéneo de alcaloides con esqueleto pirrolizidínico (19). El espectro de masas del extracto de alcaloides de *S. pyrenaicus* subsp. *granatensis* presenta dos iones moleculares aparentes, 353 y 337. La diferencia en 16 unidades de masas entre ellos sugiere la estructura de un N-óxido para el primero de ellos. Resultado que se ha confirmado recientemente (17).

Los iones abundantes de masa par en *Hedysarum coronarium* sugieren la presencia de alcaloides quinolizidínicos con dos átomos de nitrógeno, frecuentes en otros géneros de *Fabaceae* como *Lupinus*, *Genista* o *Retama* (20).

En otros casos la interpretación global de los espectros es más compleja, especialmente cuando presenta iones moleculares más imprecisos y poco significativos debido a fragmentaciones fáciles. Tal es la situación en los alcaloides diterpénicos presentes en *Delphinium* (*Ranunculaceae*) o en los de *Narcissus* (*Amaryllidaceae*) (21, 5). En estos últimos casos incluso es difícil encontrar analogías en los espectros de distintas especies del mismo género.

Un comportamiento análogo lo muestran las dos especies del género *Chaenorrhinum* (*Scrophulariaceae*). Todos los datos apuntan hacia alcaloides de elevado peso molecular, y varios átomos de nitrógeno, asegurando fáciles roturas que conducen a señales de difícil significación (22).

Los datos incluidos en la tabla II describen una propiedad intrínseca de cada especie y pueden ser empleados como ayuda taxonómica. En este sentido, hemos comprobado que una población de *Papaver* identificada inicialmente como *Papaver dubium* (17), muestra en su espectro de masas la ausencia total de los iones 279 y 278 que serían de esperar para roemerina, el alcaloide más abundante en esta especie (23). Los iones abundantes a 177 y 163 unidades de masa, parecen indicar la presencia de alcaloides con esqueleto de papaverrubinas y roeadinas (24), característicos de otras especies del género *Papaver* (*P. argemone*, *P. rhoeas*, *P. hybridum*). La revisión morfológica del material vegetal ha confirmado que se trata de *Papaver rhoeas* y no de *Papaver dubium*.

La aplicación de estas metodologías en la investigación de alcaloides dentro de familias botánicas específicas, se encuentra en vías de realización.

ADDENDA I

- Abies pinsapo* Boiss. Málaga: Tolox; 25.IV.86 (MGC 20725)
Anthyllis cytisoides L. Almería: Velez-Rubio; 27.IV.86 (MGC 23007)
Anthyllis gerardii L. Málaga: Marbella; 06.IV.88 (MGC 21587)
Anthyllis podocephala Boiss. Málaga: Marbella; 06.IV.86 (MGC 20721)
Antirrhinum australe Rothm. Málaga: Alpandeire; 27.III.88 (MGC 21551)

- Antirrhinum barrelieri* Boreau. Málaga: Nerja; 17.V.86 (MGC 22991)
Arenaria delaguardiae G. López & Nieto. Málaga: Cómpeta; 26.VI.86 (MGC 22995)
Astragalus lusitanicus Lam. Sevilla: Valdeflores; 04.IV.86 (MGC 20730)
Bupleurum frutescens L. Almería: Velez-Rubio; 27.IV.86 (MGC 22988)
Calamintha sylvatica subsp. *ascendens* (Jordan) P.W. Ball. Cádiz: Cortes de la Frontera; 09.XI.86 (MGC 18206)
Chaenorrhinum glareosum (Boiss.) Willk. Granada: Sierra Nevada; 22.VII.87 (MGC 20645)
Chaenorrhinum macropodium (Boiss. & Reuter) subsp. *degenii* (Hervier) R. Fernández (a). Málaga: Sierra Tejada; 26.VI.86 (MGC 23006)
Chaenorrhinum macropodium (Boiss. & Reuter) subsp. *degenii* (Hervier) R. Fernández (b). Málaga: Sierra Tejada; 26.VI.86 (MGC 23005)
Cleonia lusitanica L. Málaga: Alhaurín de la Torre; 02.VI.87 (MGC 20698)
Coris monspeliensis L. Málaga: Cómpeta; 26.VI.86 (MGC 20687)
Coronilla juncea L. Málaga: Alpandeire; 27.III.88 (MGC 21554)
Daphne gnidium L. Málaga: Entre Almogía y Antequera; 24.X.86 (MGC 21540)
Daphne laureola L. subsp. *latifolia* (Cosson) R. Martínez. Málaga: Tolox; 24.IV.88 (MGC 23025)
Delphinium pentagynum Lam (a). Cádiz: Alcalá de los Gazules; 20.VI.88 (MGC 21612)
Delphinium pentagynum Lam (b). Málaga: Tolox; 07.VI.86 (MGC 21531)
Dianthus broteri Boiss. & Reuter. Almería: Huercal-Overa; 04.VI.86 (MGC 21374)
Digitalis obscura var. *laciniata* Lindley. Málaga: Istán; 25.IV.86 (MGC 18218)
Digitalis obscura L. subsp. *obscura*. Granada: Sierra Tejada; 27.III.87 (MGC 21604)
Ephedra fragilis Desf. Málaga: Alhaurín de la Torre; 22.II.86 (MGC 20661)
Ferula communis L. Granada: Motril; 18.IV.86 (MGC 18214)
Genista linifolia L. Málaga: Algatocín; 27.III.88 (MGC 21550)
Genista spartioides Spach. Málaga: Nerja; 17.V.86 (MGC 23001)
Hedysarum coronarium L. Málaga: Manilva; 28.III.88 (MGC 21560)
Hedysarum humile L. Málaga: Antequera; 19.V.86 (MGC 21530)
Helleborus foetidus L. Málaga: Tolox; 24.IV.88 (MGC 23022)
Hippocrepis rupestris Laza. Málaga: Sierra Tejada; 27.III.87 (MGC 21593)
Hippocrepis scabra DC. Málaga: Antequera; 19.V.86 (MGC 21373)
Inula crithmizdes L. Cádiz: Puerto de Santa María; 20.VI.88 (MGC 21616)
Launea resedifolia (L.) O. Kuntze. Almería: Huercal-Overa; 04.VI.86 (MGC 21628)
Lavandula stoechas L. subsp. *sampaiana* Rozeira. Sevilla: Valdeflores; 04.IV.86 (MGC 20729)
Lavatera maritima Gouan. Granada: Motril; 28.IV.86 (MGC 18213)
Limoniastrum monopetalum (L.) Boiss. Cádiz: Puerto de Santa María; 20.VI.88 (MGC 21614)
Limonium eugeniae Senen. Almería: Tabernas; 04.VI.86 (MGC 21629)
Linaria hirta (L.) Moench. Málaga: Antequera; 09.V.88 (MGC 21606)
Linaria latifolia Desf. Málaga: Antequera; 09.V.88 (MGC 21607)
Linaria satureioides Boiss. Málaga: Coín; 01.III.88 (MGC 21564)
Linaria spartea (L.) Chaz. Huelva: Almonte; 05.IV.86 (MGC 21363)
Loeflingia baetica Lag. var. *baetica*. Huelva: Mazagón; 06.IV.86 (MGC 22996)
Lupinus micranthus Guss. Málaga: Algatocín; 27.III.88 (MGC 21549)
Lythrum salicaria L. Huelva: Almonte; 9.IX.87 (MGC 18249)
Maytenus senegalensis (Lam.) Exell (a). Granada: Rubite; 11.VI.88 (MGC 21621)
Maytenus senegalensis (Lam.) Exell (b). Granada: Almuñecar; 28.II.86 (MGC 20705)
Moricandia arvensis (L.) DC. Almería: Sorbas; 04.VI.86 (MGC 21528)
Moricandia moricandioides (Boiss.) Heywood. Málaga: El Burgo; 27.III.88 (MGC 21557)
Narcissus papyraceus Ker. Gawler subsp. *polyanthus* (Loisel.) Ascherson. Málaga: Alora; 17.I.87 (MGC 22992)
Nigella papillosa G. López subsp. *papillosa*. Málaga: Casabermeja; 10.VI.88 (MGC 21618)

- Orchis mascula* (L.) subsp. *olbiensis* (Reuter ex Gren.) Ascherson & Graebner. Málaga: Alora; 22.III.87 (MGC)
- Orchis saccata* Ten. Málaga: Alhaurín el Grande; 16.III.86 (MGC 20710)
- Papaver rhoeas* L. Málaga: Casabermeja; 10.VI.88 (MGC 21612)
- Parentucellia viscosa* (L.) Carvel. Málaga: Casares; 05.V.88 (MGC 21622)
- Polygala rupestris* Pourret. Málaga: Alora; 21.VI.86 (MGC 20694)
- Potentilla petrophila* Boiss. Granada: Sierra Nevada; 23.VII.87 (MGC 18265)
- Prasium majus* L. Granada: Motril; 18.IV.86 (MGC 18217)
- Putoria calabrica* (L. fil.) DC. Málaga: Yunquera; 07.VI.86 (MGC 20667)
- Quercus faginea* Lam. Málaga: Tolox; 25.IV.86 (MGC 20719)
- Ranunculus spicatus* Derf. subsp. *blepharicarpus* (Boiss.) Grau. Granada: Motril; 18.IV.86 (MGC 18212)
- Rhamnus alaternus* L. Málaga: entre El Chorro y Bobastro; 21.VI.86 (MGC 21537)
- Rubia peregrina* L. Málaga: Istán; 25.IV.86 (MGC 23030)
- Rumex tingitanus* L. Huelva: Mazagón; 06.IV.86 (MGC 21360)
- Salvia barrelieri* Etlinger. Cádiz: Alcalá de los Gazules; 20.VI.88 (MGC 21613)
- Salvia verbenaca* L. Granada: Guadix; 26.IV.86 (MGC 21349)
- Santolina chamaecyparissus* L. Granada: Sierra Tejeda; 27.III.87 (MGC 21600)
- Sarcocapnos baetica* (Boiss. & Reuter) Nyman subsp. *baetica*. Málaga: El Burgo; 28.IV.88 (MGC 23047)
- Satureja salzmannii* P.W. Ball. Cádiz: Alcalá de los Gazules; 20.VI.88 (MGC 21619)
- Saxifraga globulifera* Desf. Málaga: Alhaurín el Grande; 16.III.86 (MGC 20716)
- Scrophularia crithmifolia* Boiss. Málaga: Alozaina; 27.III.88 (MGC 21556)
- Scrophularia lyrata* Willd. Huelva: Almonte; 9.IX.87 (MGC 18247)
- Scrophularia sambucifolia* L. Málaga: La Saucedá; 28.III.88 (MGC 21546)
- Sideritis arborescens* Salzm. subsp. *arborescens*. Málaga: Marbella; 06.IV.88 (MGC 21586)
- Sideritis incana* L. subsp. *virgata* (Desf.) Malarriga (a). Málaga: Sierra Almijara; 17.V.86 (MGC 23000)
- Sideritis incana* L. subsp. *virgata* (Desf.) Malagarriga (b). Granada: Sierra Nevada; 23.VII.87 (MGC 18266)
- Silene colorata* Poir. Sevilla: Cazalla de la Sierra; 04.IV.86 (MGC 20728)
- Thymus zygis* subsp. *gracilis* (Boiss.) R. Morales. Málaga: Nerja; 17.V.86 (MGC 22989)
- Vinca difformis* Pourret. Málaga: Alpendeire; 17.III.88 (MGC 21553).

BIBLIOGRAFIA

1. SUAU, R., GARCIA, A.I., RICO, R., CABEZUDO, B., NIETO, J.M. & SALVO, A.E. - 1988- Alcaloides en la Flora de Andalucía. I. *Acta Bot. Malacitana*, 13:189.
2. SUAU, R., GARCIA, A.I., RICO, R., CABEZUDO, B., NIETO, J.M. & SALVO, A.E. - 1989- Alcaloides en la Flora de Andalucía, II. *Acta Bot. Malacitana*, 14:141.
3. BUDZIKIEWICZ, M., DJERASSI, C. & WILLIAMS, D.H. -1964- Structure elucidation of natural products by Mass Spectrometry. Vol. I. Holden-Day. San Francisco.
4. SMOLENSKY, S.J., SILINIS, H. & FARNSWORTH, N.R. -1975- Alkaloid screening. VI. *Lloydia*, 38:225.
5. SUAU, R., GARCIA, A.I., RICO, R. & GOMEZ, A.I.-1990- New Amaryllidaceae alkaloids from *Narcissus papyraceus* Ker-Gawler. *Heterocycles*, 31:517.
6. GARNIER, J. & MAHUTEAU, J. -1985- Difforlemenine, alcaloide nouveau de *Vinca difformis*. Determination de structure par RMN a 400 MHz. *Tet. Letters*, 26:1513.

7. TIN-WA, M., FARNSWORTH, N.R., FONG, H.H.S., BLOMSTER, R.N., TROJANEK, J., ABRAHAM, D.I., PERSINOS, G.J. & DOKOSI, O.B. -1971- Biological and phytochemical evaluation of plants. IX. Antitumor activity of *Maytenus senegalensis* and a preliminary phytochemical investigation. *Lloydia*, 34:79.
8. SERRANO, M., CODINA, C., VILADOMAT, F., BASTIDA, J. & LLABRES, J.M. -1985- Alkaloid screening of Catalonia (Spain) plants. II. *Int. J. Crude Drug Res.*, 23:105.
9. VILADOMAT, F., CODINA, C., BASTIDA, J., GALOBARDES, M. & SERRANO, M. -1984- Alkaloid screening of Catalonia (Spain) plants, I. *Lloydia*, 47:64.
10. VILADOMAT, F., CODINA, C., LLABRES, J.M. & BASTIDA, J. -1986- Alkaloid screening of plants of Catalonia (Spain). III. *Int. J. Crude Drug Res.*, 24:123.
11. WILLAMAN, J.J. & LI, H.L. -1970- Alkaloids bearing plants and their contained alkaloids. 1957-1968. *Lloydia*, 33, suppl..3A.
12. SMOLENSKI, S.J., SILINIS, H. & FARNSWORTH, N.R. -1974- Alkaloid screening. IV. *Lloydia*, 37:30.
13. SMOLENSKI, S.J., SILINIS, J. & FARNSWORTH, N.R. -1972- Alkaloid screening. I. *Lloydia*, 35:1.
14. EL-MASNY, S., EL-GUAZOOPLY, M.G., OMAR, A.A., KHAFAGY, S.M. & PHILLIPSON, J.D. -1981- Alkaloids from Egyptian *Papaver rhoeas*. *Planta Med.* 41:61.
15. CASTEDO, L., LOPEZ, S. & VILLAVERDE, C. -1989- Alcaloides de *Sarcocapnos baetica*. *Anal. Quím.* 85C:48.
16. GONZALEZ, A.G., DE LA FUENTE, G., DIAZ, R., JONES, P.G. & SHELDRIK, G.M. -1983- The structure of pentagydyne. A new diterpenoid alkaloid. *Tet. Letters*, 24:959.
17. GARCIA, A.I. -1989- *Evaluación, aislamiento y determinación estructural de alcaloides en la Flora de Andalucía*. Tesis Doctoral. Universidad de Málaga.
18. CASTEDO, L. & SUAU, R. -1986- The Cularine alkaloids, in *The Alkaloids*, Vol. 29. Ed. A. Brossi. Academic Press. Florida.
19. MATTOCKS, A.R. -1986- *Chemistry and toxicology of pyrrolizidine alkaloids*. Academic Press. London.
20. KINGHORN, A.D. & SMOLENSKY, A.D. -1981- Alkaloids of Papilionoideae in *Advances in Legume systematics*. Ed. R.M. Polhill & P.H. Raven. Surrey.
21. PELLETIER, S.W. & MODY, N.V. -1981- The Chemistry of C-20 diterpenoid alkaloids in *The Alkaloids*. Vol. 18. Ed. R.H.F. Manske & R.G.A. Rodrigo. Academic Press. Florida.
22. SOUTHON, I.W. & BUCKINGHAM, J. -1989- *Dictionary of Alkaloids*. Chapman & Hall. London.
23. SLAVIK, J. -1963- Alkaloide der Mohngewächse (Papaveraceae). Ueber die alkaloidie aus *Papaver dubium* und über die Konstitution des aporheines. *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 28:1738.
24. MONTGOMERY, C.T., BRUCE, K.C. & SHAMMA, M. -1983- The rhoeadine alkaloids. *Lloydia*, 46:441.

(Aceptado para su publicación el 15 de marzo de 1990)

Dirección de los autores: R. SUAU, A.I. GARCIA & R. RICO: Dpto. de Química Orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. B. CABEZUDO, J.M. NIETO & A.E. SALVO: Dpto. Biología Vegetal. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.

FAMILIA-ESPECIE	PARTE DE LA PLANTA	ALCALOIDES			CONCLUSION	ESTUDIOS PREVIOS	
		TERCIARIOS		CUATERNARIOS			
		ENSAYOS CUALITATIVOS	VALORACION CUANTITATIVA	ENSAYOS CUALITATIVOS			
ABIETACEAE							
Abies pinsapo	PA	+	0,7	(+)	P	4	
AMARYLLIDACEAE							
Narcissus papyraceus subsp. polyanthus	PT	+++	2,9	+	P	5	
	B	+++	2,0	+	P		
	PA	+++	5,4	+	P		
APIACEAE							
Bupleurum frutescens	PA	(+)		-	N	6	
Feula communis	PA	+	0,2	-	D		
APOCINACEAE							
Vinca difformis	PA	+++	2,5	+	P	6	
ASTERACEAE							
Inula crithmoides	PT	-		-	N	6	
Launea resedifolia	PA	-		-	N		
Santolina chamaecyparissus	PA	+	0,3	-	D		
BRASSICACEAE							
Moricandia arvensis	PT	+	0,1	+	D	7	
Moricandia moricandioides	PT	-		-	N		
CARYOPHYLLACEAE							
Arenaria delaguardiae	PA	(+)		-	N	7	
Dianthus broteri	PA	+	0,1	+	D		
Loeflingia baetica var. baetica	PT	-		-	N	8	
Silene colorata	PT	-		-	N		
CELASTRACEAE							
Maytenus senegalensis (a)	PA	-		-	N	7	
Maytenus senegalensis (b)	PA	-		-	N	7	
EPHEDRACEAE							
Ephedra fragilis	PA	-		-	N	8	
FABACEAE							
Anthyllis cytisoides	PA -			N	8		
Anthyllis gerardii	PA	-		-	N		
Anthyllis podocephala	PA	(+)		-	N		
Astragalus lisitanicus	PA	(+)		-	N		
Coronilla juncea	PA	-		-	N		
Genista linifolia	PA	+++	4,7	+	P		
Genista spartioides	PA	+++	0,4	+++	P		
Hedysarum coronarium	PA	++	1,3	+	P		
Hedysarum humile	PA	(+)		-	N		
Hippodrepis rupestre	PA	+	0,2	-	D		
Hippodrepis scabra	PA	+	0,1	(+)	D		
Lupinus micranthus	PA,F	+++	5,0	+	P		
FAGACEAE							
Quercus faginea	PA	-		-	N	8	
LAMIACEAE							
Calamintha silvatica subsp. ascendens	PI	(+)		-	N	9	
Cleonia lusitanica	PA	-		-	N		
Lavandula stoechas	PA	(+)		(+)	N		
Salvia barrelieri	PI	-		-	N		
Salvia verbenaca	PA	-		-	N		
Satureja salzmannii	PA	(+)		-	N		
Sideritis arborescens subsp. arborescens	PA	+	0,2	(+)	D		
Sideritis incana subsp. virgata (a)	PT	-		-	N		
Sideritis incana subsp. virgata (b)	PI	-		-	N		
Thymus zygis subsp. gracilis	PA	(+)		-	N		

Tabla I.

FAMILIA-ESPECIE	PARTE DE LA PLANTA	ALCALOIDES			CONCLUSION	ESTUDIOS PREVIOS
		TERCIARIOS		CUATERNARIOS		
		ENSAYOS CUALITATIVOS	VALORACION CUANTITATIVA	ENSAYOS CUALITATIVOS		
LYTHRACEAE						
Lythrum salicaria	PA	-		-	N	11,12
MALVACEAE						
Lavatera maritima	PA	(+)		-	N	13
ORCHIDACEAE						
Orchis mascula	PT	-		-	N	
Orchis saccata	PI	-		-	N	4
PAPAVERACEAE						
Papaver rhoeas	PT	++	0,4	+	P	11,14
Sarcocapnos baetica						
subsp. baetica	PA	+++	2,5	++	P	15
PLUMBAGINACEAE						
Limoniastrum monopetalum	PA	-		-	N	
Limonium eugeniae	PA		-		-	N
POLYGALACEAE						
Polygala rupestris	PA	(+)		(+)	N	
POLYGONACEAE						
Rumex tingitanus	PA	-		-	N	
PRIMULACEAE						
Coris monspeliensis	PA	-		-	N	
RANUNCULACEAE						
Delphinium pentagynum (a)	PT	++	0,7	+	P	16
Delphinium pentagynum (b)	PT	++	0,5	-	P	16
Helleborus foetidus	PT	-		-	N	9
Nigella papillosa						
subsp. papillosa	PA	(+)		-	N	
Ranunculus spicatus						
subsp. blepharicarpos	PI	-		-	N	
RHAMNACEAE						
Rhamnus alaternus	PA	-		-	N	9
ROSACEAE						
Potentilla petrophilla	PA	-		-	N	
RUBIACEAE						
Putoria calabrica	PA	-		-	N	
Rubia peregrina	PA	-		-	N	9
SAXIFRAGACEAE						
Saxifraga globulifera	PI	-		-	N	
SCROPHULARIACEAE						
Anthirrhinum australe	A	(+)		(+)	N	
Anthirrhinum barrelieri	PA	(+)		(+)	N	
Chaenorrhinum glareosum	PT	(+)		-	N	
Chaenorrhinum macropodium						
subsp. degenii (a)	PA	+	0,4	-	P	
Chaenorrhinum macropodium						
subsp. degenii (b)	PT	-		-	N	
Digitalis obscura						
subsp. laciniata	PA	-		-	N	
Digitalis obscura						
subsp. obscura	PA	-		-	N	
Linaria hirta	PT	(+)		(+)	N	
Linaria latifolia	PT	+	0,2	+	D	
Linaria satureioides	PT	(+)		-	N	
Linaria spartea	PT	-		-	N	
Parentucellia viscosa	PT	+	0,6	+	P	
Prassium majus	PA	-		-	N	
Scrophularia crithmifolia	PA	-		-	N	
Scrophularia lyrata	PA	++	2,2	-	P	
Scrophularia sambucifolia	PA	+	0,1	-	D	
THYMELAEACEAE						
Daphne gnidium	PA	-		-	N	4,1
Daphne laureola subsp. latifolia	PA	-		-	N	

Tabla I (Continuación).

ESPECIE	m/z (%)	REFERENCIAS
<i>Abies pinsapo</i>	295(6), 285(6), 253(30), 239(8), 159(14), 121(40), 95(60), 55(100).	
<i>Centranthus macrosiphon</i>	397(2), 396(3), 331(7), 313(5), 248(30), 203(15), 169(60), 95(100).	2
<i>Chaenorrhinum macropodum</i> subsp. <i>degenii</i> (a)	328(18), 314(25), 252(24), 206(25), 170(37), 117(100).	
<i>Chaenorrhinum villosum</i>	407(5), 337(3), 307(2), 279(10), 262(3), 207(4), 167(35), 149(100).	1
<i>Delphinium gracile</i>	476(3), 418(15), 358(10), 326(15), 280(6), 210(15), 180(25), 167(30), 105(100).	2
<i>Delphinium pentagynum</i> (a)	436(4), 420(3), 326(3), 222(4), 216(10), 177(27), 149(100).	
<i>Hedysarum coronarium</i>	298(18), 286(12), 272(38), 270(62), 255(13), 194(10), 181(14), 180(14), 150(100), 137(60).	
<i>Mandragora autumnalis</i>	405(6), 345(10), 325(20), 281(16), 192(60), 177(60), 138(70), 125(100).	2
<i>Narcissus cantabricus</i>	357(3), 345(2), 331(18), 316(18), 315(10), 314(35), 301(22), 298(11), 281(3), 271(35), 247(45), 240(60), 238(100), 181(30), 115(32).	2
<i>Narcissus papyraceus</i> subsp. <i>polyanthus</i>	331(17), 317(50), 301(10), 276(18), 262(100), 247(60), 238(33), 226(50), 128(30).	
<i>Papaver rhoeas</i>	383(16), 369(12), 368(19), 335(16), 206(40), 190(80), 177(100), 163(60), 148(60).	
<i>Papaver suaveolens</i>	369(2), 354(3), 347(2), 339(3), 338(4), 333(10), 332(17), 287(11), 206(17), 192(10), 190(15), 178(20), 164(100).	1
<i>Parentucelia viscosa</i>	329(2), 314(2), 299(4), 204(4), 177(4), 137(10), 122(40), 105(100).	
<i>Platicapnos tenuiloba</i> subsp. <i>tenuiloba</i>	355(80), 354(100), 340(65), 339(50), 338(70), 324(56), 308(32), 281(33), 265(26).	2
<i>Santolina canescens</i> (a)	334(5), 246(4), 230(8), 215(6), 163(17), 135(26), 95(100).	1
<i>Sarcocapnos baetica</i> subsp. <i>baetica</i>	355(4), 354(6), 353(8), 333(10), 332(16), 327(38), 325(10), 312(18), 310(18), 296(12), 294(12), 281(18), 192(30), 190(20), 177(20), 163(28), 148(100).	
<i>Senecio pyrenaicus</i> subsp. <i>granatensis</i>	353(3), 337(6), 266(5), 211(35), 140(80), 96(35), 82(100).	1
<i>Scrophularia lyrata</i>	391(10), 300(2), 231(5), 189(8), 178(40), 161(100).	
<i>Viola crassiuscula</i>	418(5), 281(2), 277(7), 243(20), 224(15), 210(14), 197(20), 167(35), 84(100).	2

Tabla II.