

## TRABAJO PRACTICO N° 5. GLICÓSIDOS

### Objetivos

- Conocer y ensayar las reacciones básicas generales que permiten identificar rápidamente los diferentes núcleos químicos de los glicósidos en el laboratorio.
- Interpretar las reacciones de reconocimiento y los métodos de cuantificación de modo de obtener suficientes elementos para poder resolver la identidad y concentración en muestras incógnitas.

### Habilidades

- Capacidad para el manejo del equipo de laboratorio útil para la extracción de los principales componentes químicos de importancia en Farmacognosia.
- Capacidad para la identificación cualitativa de los diferentes grupos químicos de importancia en Farmacognosia.

### Actitudes.

- Disposición al trabajo en equipo.
- Responsabilidad durante el trabajo en equipo dentro y fuera del laboratorio.
- Tolerancia.
- Apertura al diálogo y a la crítica.

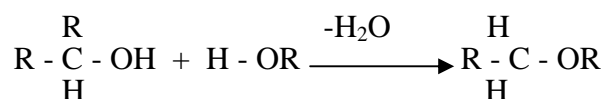
## GLICOSIDOS I. REACCIONES GENERALES DE GLICOSIDOS.

### Introducción

Los glicósidos son compuestos que resultan de la combinación del grupo reductor de un azúcar con una sustancia de naturaleza distinta, con eliminación de una molécula de agua.

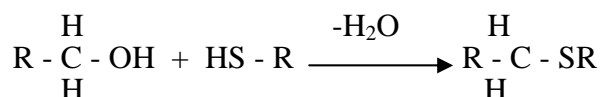
Clasificación según la naturaleza de la unión:

#### 1) O-Glicósidos



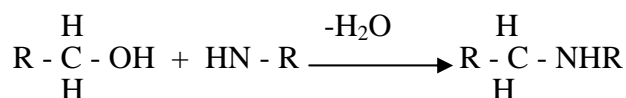
Ej: rutina en la ruda

## 2) S-Glicósidos:



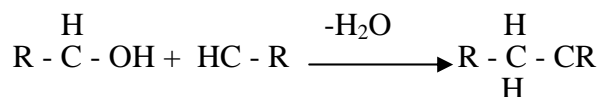
Ej: glicósidos de la mostaza negra

## 3) N-Glicósidos:



Ej: bases púricas

## 4) C-Glicósidos:



Ej: glicósidos del aloe

Nomenclatura: se los denomina como **glicósidos**. Si el grupo azucarado es glucosa sólo en ese caso se hablará de glucósidos. Generalmente el nombre del glicósido se basa en la planta de origen. Ej.: el glicósido de *Ruta graveolens* (ruda) se denomina "rutósido".

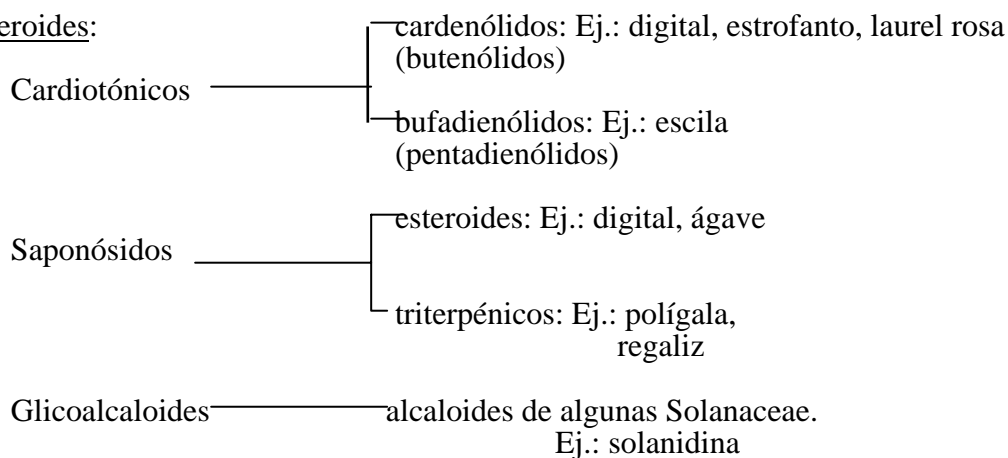
Clasificación según su estructura química:

### 1) O-Glicósidos:

a- Alcoholes simples: Ej.: cianoglicósidos (amigdalina en almendras amargas).

b- Fenoles simples o derivados: Ej.: arbutina en *Uva ursi*.

c- Esteroides:



d- Antraquinonas: formados por polifenoles con núcleo antracénico (antraquinonas propiamente dichas, antronas, antranoles). Ej.: sen.

e- Lactonas: glicósidos de la cumarina como la esculina. Ej.: castaño de Indias.

f- Flavonoides: derivados de la fenilbenzopirona. Ej.: rutina.

g- Glicósidos diversos: I- Cromagénicos: Ej.: azafrán.

II- Amargos: Ej.: quassia, genciana.

III- Antibióticos: Ej.: geninas.

2) **S-Glicósidos**: Ej.: glucosinolatos en las Brassicaceae.

3) **N-Glicósidos**: a- Bases púricas: Ej.: adenina, guanina.

b- Bases pirimídicas: Ej.: citocina, uracilo.

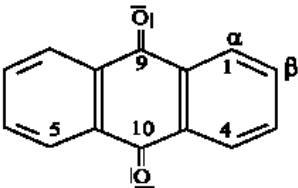
4) **C-Glicósidos**: resistentes por la unión C-C estable a la hidrólisis, como las aloínas.

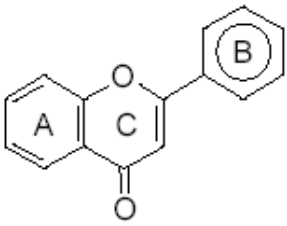
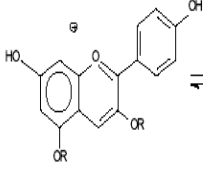
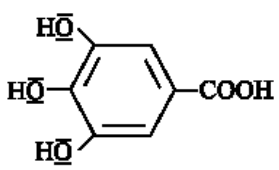
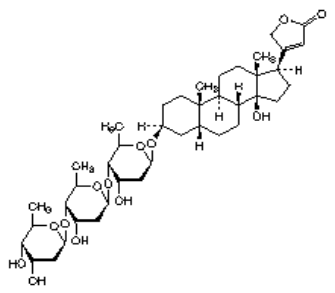
### Caracterización y dosaje

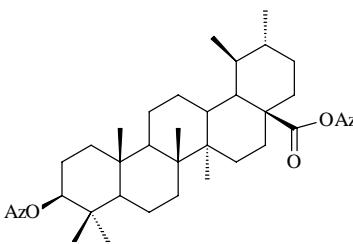
Para la caracterización y dosaje de los glicósidos, una vez extraídos se procede primero a hidrolizarlos a través de un procedimiento ácido o enzimático y luego se analizan el azúcar y el aglicón por separado.

Los hidratos de carbono se identifican cuali y cuantitativamente a través de métodos cromatográficos (en papel, en placa, mediante cromatografía gaseosa), electroforesis, colorimetría. Los aglicones se pueden identificar por reacciones características de acuerdo al grupo químico, por cromatografía y, al igual que los carbohidratos, recurriendo a métodos espectroscópicos (UV-Vis, MS, IR, RMN).

A continuación se detalla los principales núcleos químicos que estudiaremos y sus reacciones características:

GLICOSIDO	NUCLEO QUÍMICO	REACCIÓN de IDENTIFICACION	FUNDAMENTO	MUESTRAS A ENSAYAR
<b>CIANO</b>	Prunasina o prulaurasina	GUIGNARD	Autohidrólisis enzimática con liberación de HCN, el cual reacciona con el reactivo de Guignard (picrato de sodio, amarillo) reduciéndolo a isopurpurato (rojo)	1-Patrón: -semillas de manzana -agua de laurel cerezo  2- Planta en estudio
<b>QUINONAS</b>		BORNTRÄGER	Las antraquinonas dan color rojo en 1/2 acuoso alcalino merced a la disolución debida al estado de resonancia de los OH fenólicos. Requiere que el núcleo antraquinona esté libre. En caso de glicósidos, es necesario una hidrólisis previa y la posterior extracción de las agliconas en medio orgánico (generalmente benceno o tolueno).	1-Patrón: -cáscara sagrada -aloe -ruibarbo  2- Fracción B

<p><b>FLAVONOIDES</b></p>		<p>- SHINODA (Zn / HCl cc)</p>	<p>El zinc en polvo reacciona con HCl cc. El hidrógeno generado produce por reducción el ión flavilio de color rojo escarlata (varía desde el rosa muy débil hasta rojo escarlata.</p>  <p>sal de flavilio (rojo)</p> <p>Todos los flavonoides, excepto chalconas, auronas, e isoflavonas, dan positiva esta reacción.</p>	<p>1- Patrón: -rutina -quercetina - extracto de: ginkgo, de tilo, de pasiflora</p> <p>2- Fracción A y D</p> <p>3- Infuso y Decocto</p>
<p><b>TANINOS</b></p>	 <p>Ácido gálico</p>	<p>- Reacción c/gelatina</p>	<p>Los taninos precipitan las proteínas en solución. Originan desde opalescencia blanca hasta precipitado.</p>	<p>1-Patrón: -hamamelis</p> <p>2-Fracción A y D</p> <p>3- Infuso y Decocto</p>
<p><b>CARDIO-TONICOS</b></p>		<p>- Liebermann - Burchard - Kedde</p>	<p>Los requerimientos estructurales que el grupo esteroide debe tener para dar la reacción son: 1 sustituyente -OH en posición 3 y además un doble enlace en el anillo A ó B, o bien debe poder formar el doble enlace en A ó B por deshidratación generada por el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en C5 -C6 ó en C4-C5. La aparición de un color verde que varía hasta el azul petróleo indica reacción positiva.</p>	<p>1-Patrón: -colesterol -digoxina -digital</p> <p>2-Fracción B y C</p>
<p><b>SAPONINAS</b></p>	<p>Por hidrólisis de las saponinas se obtienen carbohidratos y una aglicona, llamada genéricamente SAPOGENINA, la cual puede tener un núcleo esteroide o</p>	<p>- Poder tensioactivo  - Poder emulsificante</p>	<p>Poder tensioactivo: se disuelven en agua caliente y disminuyen la tensión superficial de ésta; por lo tanto, al agitar sus</p>	<p>1-Patrón -polígala -quillay -regaliz</p> <p>2-Infuso de la</p>

	<p>triterpeno.</p> 	<p>- Liebermann – Burchard (para el núcleo químico)</p>	<p>soluciones, se formará una espuma abundante y relativamente estable. Se considera positiva cuando la espuma es &gt; o = a 0,5 cm y perdura 15 min o más. P. emulsificante: por su propiedad tensioactiva, al estar en contacto con un solvente orgánico forma emulsiones. Núcleo químico: si la reacción de L-B da verde que varía hasta el azul petróleo indica reacción positiva para esteroide. Si da desde amarillo naranja hasta pardo amarronado, L-B es positiva para triterpenos.</p>	<p>planta en estudio retomado en agua y calentado en Baño Maria durante 10 min</p>
--	--	---	--	--

## PARTE PRÁCTICA

1- Ensayar las siguientes reacciones sobre el patrón y la planta en estudio (Fracción A, Fracción B, Infuso o droga seca y molida, según corresponda).

**a) Reacción de GUIGNARD:** reacción con papel picrosódico de Guignard.

Colocar el material vegetal a estudiar triturado en un tubo de ensayo. Añadir 4 gotas de  $\text{CHCl}_3$  (para estimular la degradación de amígdalina en ácido cianhídrico), y en la parte superior colocar un papel de filtro seco (previamente embebido en la solución de picrato de sodio), sosteniéndolo con un tapón, evitando que el papel toque las paredes del tubo. Dejar a  $35^\circ\text{C}$  durante 3 h. El papel debe pasar de amarillo a rojo para que la prueba se considere positiva. Antes de informar negativo deberá dejarse la reacción durante al menos 24 h.

Reactivo: picrato de sodio, que se prepara mezclando 10 ml de NaOH al 10 % con 0,5 g de ácido pícrico. Con este reactivo se embeben tiras de papel de filtro y se secan al abrigo de la luz. Se puede utilizar hasta 4 meses.

**b) Reacción de BORNTRÄGER:** se trabajará con la Fracción B de la planta en estudio y con el patrón. Se tomarán 3 alícuotas de 1 ml c/u y se procederá de la siguiente forma:

En la primera alícuota se agregará directamente 1 ml del reactivo de BORNTRÄGER (NaOH al 5 %). Observar el color en la fase acuosa. Detecta la presencia de antraquinonas libres y oxidadas.

**Resultado (+):** fase acuosa roja, o amarilla con fluorescencia roja.

En la segunda alícuota agregar unas gotas de ácido nítrico fumante y a continuación, añadir 1 ml del reactivo de BORNTRÄGER (NaOH al 5 %) y dejar unos minutos para que se mezclen gradualmente. La aparición de color rojo en un tiempo no mayor a 30

min indica resultado positivo. Detecta la presencia de derivados de antraquinonas reducidos.

En la tercer alícuota agregar 1 ml de HCl y 1 ml FeCl<sub>3</sub> al 2 %, calentar a Baño María durante media hora. Posteriormente agregar 1 ml de solución de NaOH al 5 %. Observar la aparición de color rojo en la fase acuosa alcalina. Detecta la presencia de dímeros (y de C-glicósidos si se tratara de un extracto o fracción de mayor polaridad). Para informar un resultado negativo dejar en reposo hasta 48 h.

**c) Reacción de SHINODA:** a 1 ml de la solución patrón, agregar zinc en polvo y 0,5 ml de HCl concentrado. Proceder de igual forma con 0,5 ml de la Fracción A, de la Fracción D, del I y del D. El desarrollo de una coloración rosada hasta rojo cereza, indican reacción positiva para flavonoides, flavonoles, flavanonas y flavanonoles.

**d) Reacción para TANINOS:** tomar 1 ml del patrón, y 1 volumen igual de la Fracción A, de la D, del I y del D y sobre cada una de ellas agregar 2 gotas de una solución acuosa de gelatina al 0,5 %. La presencia de opalescencia o precipitado indica reacción positiva.

**e) Reacción de LIEBERMANN-BURCHARD:** mezclar 1 ml de anhídrido acético y 1 ml de cloroformo y enfriar la mezcla en baño de hielo a 0 °C. Añadirle el patrón en idéntico volumen. Luego por las paredes del tubo agregar 1 gota de ácido sulfúrico concentrado previamente enfriado en baño de hielo. El tubo se vuelve a poner en el baño y se observa la reacción. Proceder de igual forma con las Fracciones B y C y con el Infuso.

Si hay formación de colores azul, verde que cambian en el tiempo indica presencia de núcleo esteroide. Si la coloración es rojo-naranja pardo indica la presencia de núcleo triterpénico.

**f) Reacción de KEDDE:** se mezclan cantidades iguales de las soluciones A y B del reactivo y se añade una pizca del extracto patrón. Se procede de igual forma con la Fracción B y C Los cardenólidos y sus agliconas dan color azul o violeta.

Reactivo: sol. A: ácido 3,5 dinitrobenzoico al 2 % en metanol.

sol. B: KOH al 5,7 % en agua.

**g) Reacciones para SAPONINAS:** se trabajará con una porción del Infuso (I) obtenido en el TP de extracción, retomado con 4 ml de agua y calentado en BM durante 10 min.

a) PODER TENSIOACTIVO: agitar vigorosamente en un tubo de hemólisis 1 ml del extracto obtenido, observando la cantidad y persistencia de la espuma formada. Medir la altura a los 5 y 15 min.

b) PODER EMULSIFICANTE: añadir 1 ml de un líquido no miscible con el agua (cloroformo) a 1 ml del extracto y agitar. Comparar con otro tubo en el cual se sustituye el extracto con agua.

2- Informar los resultados en el siguiente cuadro y establecer conclusiones.

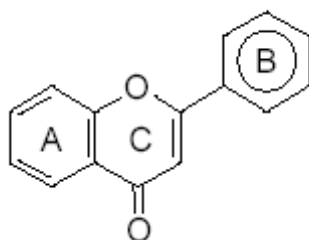
Glicósido	Reacción	Patrón (Nomenclatura y parte usada)	Resultado Patrón	Resultado Planta en estudio
Cianoglicósidos				
Antraquinonas				
Flavonoides				
Taninos				
Cardiotónicos				
Saponinas				

## GLICOSIDOS 2. FLAVONOIDES - TANINOS

### 1- FLAVONOIDES

#### 1.1- INTRODUCCIÓN

Los flavonoides son pigmentos vegetales, que poseen un esqueleto carbonado básico C6-C3-C6.



Se conocen más de 200 flavonoides naturales los que se encuentran extensamente distribuidos entre las plantas, tanto libres como formando glicósidos. Estos últimos contribuyen a darle color a las flores, frutos y hojas. Las agliconas son más frecuentes en los tejidos leñosos. Hay poco más de 40 C-glicoflavonoides que también contribuyen a darle color a numerosos vegetales.

Los flavonoides pueden estar hidroxilados en posición 3,5,7,8,3' y 4' y estos oxhidrilos a su vez pueden estar metilados, acetilados, sulfatados, glicosilados. Esto hace que los flavonoides presenten todos los matices de solubilidad, desde totalmente solubles en agua, hasta insolubles en ella pero solubles en éter etílico.

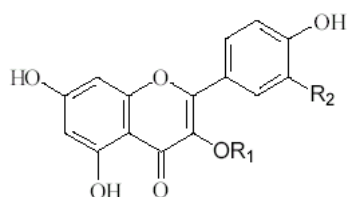
Los flavonoides que se encuentran en forma de glicósidos, poseen generalmente la fracción azucarada en posición 3, dando origen a los O-Glicósidos y C-Glicósidos, los primeros hidrolizables y los segundos no (sólo en condiciones drásticas). De todas formas las glicosilaciones también pueden ocurrir en otras posiciones.

Poseen el grupo CROMOFORO (CROMONA), formado por la fusión de  $\gamma$ -pirona y un anillo bencénico. La cromona presenta un sustituyente fenilo en posición 2 dando lugar a la flavona.

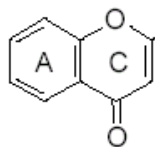
Los flavonoides presentan dos bandas de absorción al U.V.:

- banda I, pertenece al cinamoilo, y oscila entre 300-380 nm
- banda II, pertenece al benzoilo, y oscila entre 240-280 nm

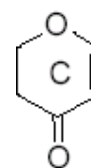
Los máximos de absorción varían de acuerdo a la ubicación y naturaleza de los sustituyentes. Así la curva espectral de la rutina (3-O-rutinososa-5,7,3',4' tetrahidroxiflavona), presenta dos máximos: 260 nm y 360 nm.



**rutina (R<sub>1</sub> ram-glc, R<sub>2</sub> OH)**



**cromona**



**γ-pirona**

## 1.2- ACTIVIDADES PRÁCTICAS

**1.2.1-** Se llevarán a cabo las reacciones de identificación que se detallan seguidamente sobre muestras y sobre patrones de rutina y quercetina. Se preparará un extracto etanólico de passiflora, un cocimiento de flores de tilo (según FNA VI Ed., 20 min a ebullición directa) y un cocimiento de hojas de ginkgo, y se analizarán de igual forma. Se trabajará también con la Fracción A, I y D de la droga en estudio.

### Identificación

#### a-Reacción de Shinoda (efectuada en Glicósidos I)

#### b- Reacción con los álcalis

Disolver en tubos separados 1-2 mg de rutina (o quercetina), del extracto y de la fracción correspondiente, en 1 ml de solución de NaOH 2 M. Las flavonas y flavonoles se disuelven en álcalis dando soluciones amarillas. Los compuestos que tienen OH adyacentes son totalmente solubles en álcalis.

Los compuestos que tienen OH adyacentes tanto en el anillo A como en el B se descomponen dando color amarillo a rojo. En el caso de la rutina se forma una sal y aparece una estructura quinónica en el anillo B.

#### c- Reacción H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado

Disolver en tubos separados 1-2 mg de rutina (o quercetina), del extracto y de la fracción correspondiente, en 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se obtienen soluciones amarillas, las que probablemente tengan sales de oxonio o flavilio.

#### d- Reacción con ácido bórico

Disolver en tubos separados 1-2 mg de rutina (o quercetina), del extracto y de la fracción correspondiente, en 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Agregarle 2-3 mg de ácido bórico. Observar a la luz natural y U.V. Los flavonoides que poseen un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo en posición 5 dan con ácido bórico complejos amarillos con fluorescencia amarillo-verdosa.

#### e- Reacciones a la gota sobre papel

Disolver en tubos separados 2-3 mg de rutina (o quercetina), del extracto y de la fracción correspondiente, en 1 ml de etanol. Sembrar sobre 4 trozos de papel de filtro 3-4 gotas de la solución:

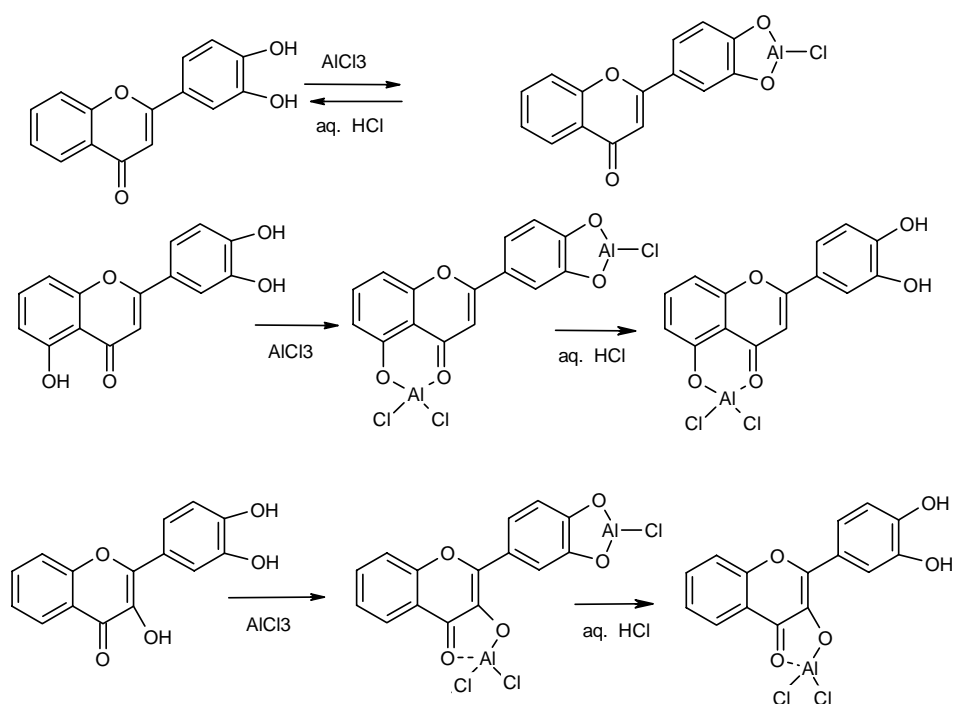


1- observar la coloración a la luz natural y U.V. Exponer el mismo papel a vapores de  $\text{NH}_3$  cc y observar nuevamente.

2- agregar una gota de solución de  $\text{AgNO}_3$  al 1 %, calentar en estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 5 minutos. Los flavonoides con dos OH en orto o para entre sí forman un espejo de plata con  $\text{AgNO}_3$  (si la reacción no se realiza en la oscuridad se observará un color pardo grisáceo).

3- agregar una gota  $\text{FeCl}_3$  al 1 %. Para compuestos con orto-difenoles se observará color verde, para aquéllos con tres oxhidrilos adyacentes se observará color gris azulado. Un color amarillo indica la presencia de oxhidrilos fenólicos aislados.

4- agregar una gota de solución de  $\text{AlCl}_3$  1 %. Los flavonoides con un OH en posición 5 o un OH en posición 3 y/o un orto-dihidroxilo en posición 3'-4' dan lacas de color amarillo con las siguientes estructuras, las que a su vez pueden o no alterarse con HCl:



### 1.2.2- Cromatografía planar analítica bidimensional de flavonoides

La amplia variación estructural de estos compuestos hace necesaria una metodología de estudio que permita inferir la presencia de subgrupos de estos metabolitos en un extracto vegetal. Una técnica apropiada es la cromatografía planar bidimensional la que brindará información acerca del perfil de flavonoides constituyentes del extracto. Y a continuación permitirá diagramar con mayor conocimiento otras metodologías que llevarán a la purificación de todos los componentes y a la elucidación de las estructuras.

Se utilizará el siguiente Sistema cromatográfico:

- FE: papel Whatman N° 1.
- FM: 1° D: *n*-butanol-ácido acético-agua (3:1:1), 2° D: ácido acético al 15 %.

- Muestra: extracto seco retomado con etanol y sembrado en forma puntual.
- Patrón: quercetina
- Revelado: luz UV sin y con vapores de NH<sub>3</sub>, en cada desarrollo.
- Temperatura ambiente, P y H normal.

Informe de los resultados: efectuar los cálculos de Rf de cada desarrollo; comparar el perfil total obtenido con la bibliografía y establecer una conclusión.

### 1.3- APLICACIÓN EN OFICINA DE FARMACIA

1.3.1- ¿Cuál es el principio activo y la acción terapéutica de los comprimidos de Tanvimil isoflavonas®?

1.3.2- ¿Cuál es la razón de la asociación de la Vit C y los flavonoides en los comprimidos de CVP Duo®?

1.3.3- ¿Cuál es la función del ginkgo en los comprimidos de Memoginkgo®?

## 2- TANINOS

### 2.1- INTRODUCCIÓN

Los taninos comprenden un gran número de sustancias complejas que están ampliamente distribuidas en el reino vegetal. Casi en todas las familias vegetales existen especies que los contienen. Si bien todos los taninos aparecen en los frutos inmaduros, desaparecen durante la maduración, lo cual sugiere que el fruto utiliza en su metabolismo la energía proveniente de la oxidación de estos taninos, y también que los ácidos de los frutos se forman a partir de ellos. Según otra teoría, por su acción antiséptica, los taninos evitarían el ataque de los insectos y los hongos.

Los taninos son compuestos químicos no cristalizables que forman con el agua soluciones coloidales, de reacción ácida y de sabor muy acre. Producen la precipitación de soluciones de gelatina y de alcaloides. Los taninos precipitan las proteínas en solución y se combinan con ellas haciéndolas resistentes a las enzimas proteolíticas. Esta facultad se utiliza en el proceso de curtido, por la cual la piel de los animales se transforma en cuero. Los taninos afectan la flexibilidad y resistencia del cuero, como así también lo preservan debido a sus propiedades antisépticas.

Los compuestos de intensos colores que se obtienen con sales de hierro han sido utilizados en la fabricación de tintas en escala comercial.

Además por sus propiedades precipitantes, se utilizan en el laboratorio como reactivo para la determinación de gelatinas, proteínas y alcaloides. Estas soluciones de taninos son extremadamente útiles como antídoto en el envenenamiento por alcaloides, pues los inactivan formando tannatos insolubles. En medicina se emplean como astringentes del tracto gastrointestinal y de las escoriaciones de la piel. En el tratamiento de las quemaduras las proteínas de los tejidos expuestos precipitan y forman una capa protectora antiséptica bajo la cual tiene lugar la regeneración de los tejidos.

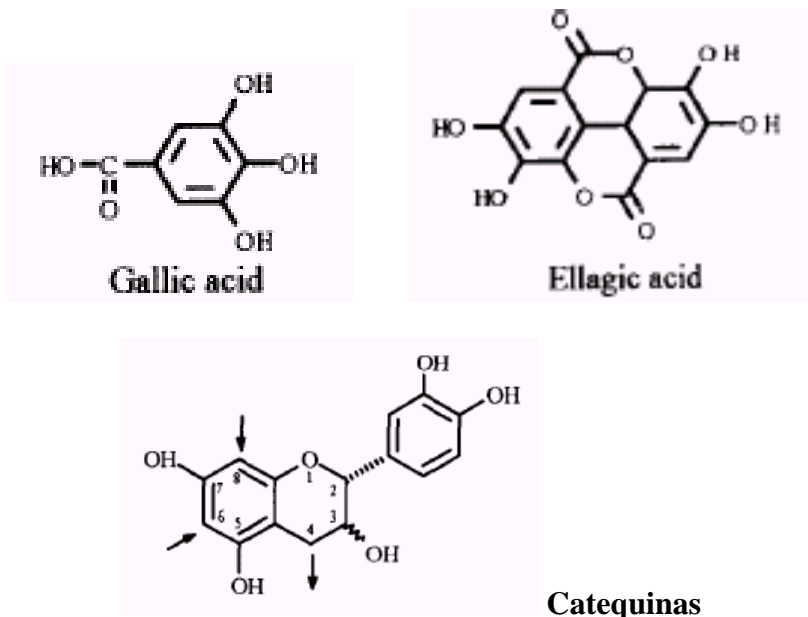
Químicamente, los taninos son sustancias complejas que a menudo se presentan como mezclas complejas de polifenoles, muy difíciles de separar porque no cristalizan.

Los taninos se dividen en: **HIDROLIZABLES**, los que pueden ser **galotaninos** o **elagitaninos** y que en todos los casos contienen unidades de glucosa en su constitución; y **CONDENSADOS O NO HIDROLIZABLES O CATEQUICOS**, los que en presencia de ácido y calor se degradan dando subproductos rojizos denominados flobáfenos.

Los taninos hidrolizables por hidrólisis ácida (y calor) dan fenoles polihidroxilados relativamente simples:

- 1) **Acido gálico** que se reduce a pirogalol.
- 2) **Acido elágico** (núcleos de pirogalol).

Los taninos condensados se hallan constituidos de unidades que se unen por átomos de C, por lo que en medio ácido y calor dan flobáfenos, constituidos básicamente por **ácido protocatéquico** o por **catequinas** (y derivados) que se reducen a catecol.



## 2.2- ACTIVIDADES PRÁCTICAS

Se analizarán las propiedades y reacciones de los taninos. Se trabajará con patrones, Fracción A, Fracción D, I y D de la droga en estudio.

### Técnica

2.2.1-Tratamiento con unas gotas de una solución de  $\text{FeCl}_3$  diluido. Deberá dar coloración o precipitado verde grisáceo, azul negruzco o amarillo, según la naturaleza química del tanino. Investigar tal comportamiento.

2.2.2- Tratamiento con una solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  al 5 %. Observar los cambios producidos en la dilución y establecer una conclusión.

2.2.3- Reacción con gelatina (efectuada en Glicósidos I).

## 2.3- APLICACIÓN EN OFICINA DE FARMACIA

2.3.1- Una paciente le comenta que después del parto sufre frecuentemente de hemorroides y le consulta sobre la pomada Manzan ®.

- Qué componentes presenta y cual/es es/son el/los responsable/s de su actividad antihemorroidal?
- Complete la Nomenclatura y composición química.

## GLICOSIDOS 3. ANTRAQUINONAS - SAPONINAS

### 1- GLICOSIDOS ANTRAQUINONICOS

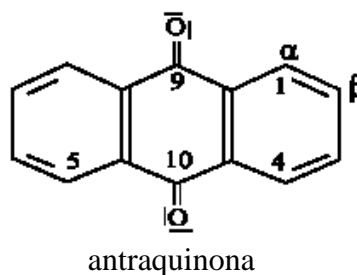
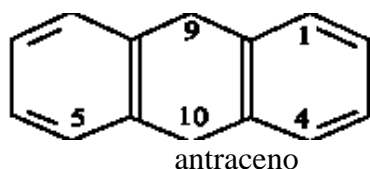
#### 1.1- INTRODUCCION

Varios glicósidos relacionados con el antraceno se hallan presentes en drogas como la cáscara sagrada, frángula, aloe, ruibarbo, sen. La mayoría de estas drogas vegetales se usan como laxantes y/o catárticos. Por hidrólisis estos glicósidos dan agliconas que son di, tri, o tetra hidroxiantraquinonas, o modificaciones de estos compuestos.

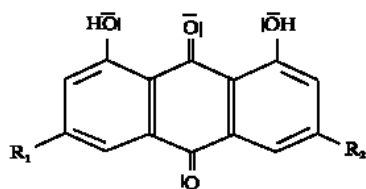
En los materiales vegetales también existen glicósidos de antranoles y antranas, derivados reducidos de las antraquinonas. Estos contribuyen mucho a la acción terapéutica de estos productos naturales.

Las agliconas antraquinónicas libres exhiben escasa actividad terapéutica.

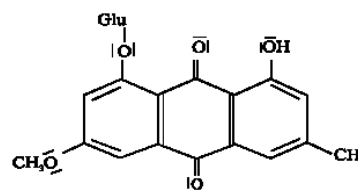
Núcleo fundamental:



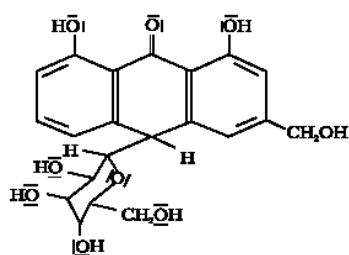
Fórmulas importantes:



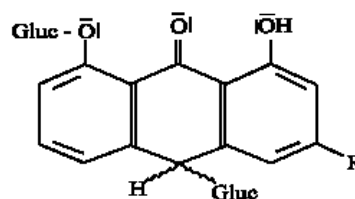
- |       |                                   |                                     |                    |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| (I)   | R <sub>1</sub> = H                | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> OH | Áloe-emodina       |
| (II)  | R <sub>1</sub> = H                | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>    | Crisofanol         |
| (III) | R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> = CHO                | Fallacinal         |
| (IV)  | R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>    | Fisciona           |
| (V)   | R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> = COOH               | Parietínico, ácido |
| (VI)  | R <sub>1</sub> = H                | R <sub>2</sub> = COOH               | Reina              |
| (VII) | R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> OH | Teloschistina      |



Fision-8-b-D-glicósido en *Rheum* y *Rumex* spp



Barbaloina (Aloína A)



R = CH<sub>2</sub>OH Cascarósidos A y B

## 1.2- ACTIVIDADES PRÁCTICAS

1.2.1- Realizar la valoración de sennósidos según la Real Farmacopea Española 2005. Para ello, investigar en el CD de Farmacognosia y realizar el esquema de trabajo.

## 1.3- APLICACIÓN EN OFICINA DE FARMACIA

1.3.1- Concorre a su farmacia una mujer embarazada de 6 meses de gestación y le consulta sobre la cáscara sagrada para tratar su constipación.

a- ¿Cómo actuaría ante esta situación?

b- ¿Qué consejos le daría?

1.3.2- El medicamento Medilaxan granulado contiene entre sus componentes: mucílago de llantén, sennósidos A y B.

a- ¿Cómo actúa c/u de sus componentes?

b- Complete la Nomenclatura.

## 2- SAPONOSIDOS

### 2.1- INTRODUCCIÓN

Se da el nombre de saponinas a un grupo de glicósidos que se disuelven en agua y disminuyen la tensión superficial de ésta; por lo tanto, al agitar sus soluciones, se formará una espuma abundante y relativamente estable. Tienen sabor amargo y acre, y las drogas que los contienen suelen ser estornutatorias e irritantes de la mucosa. Las saponinas destruyen los glóbulos rojos por hemólisis. Son tóxicas sobre todo para animales de sangre fría, por eso se las usa como veneno para peces.

Por hidrólisis de las saponinas se obtienen carbohidratos y una aglicona, llamada genéricamente SAPOGENINA, la cual puede tener un esqueleto esteroideal (tipo A) o de tipo triterpeno (tipo B).

Se conocen más de 200 saponinas esteroidales, localizadas en las monocotiledóneas y otras tantas triterpenoideas, aisladas principalmente de dicotiledóneas. Ambos grupos de saponinas se han obtenido de diversos órganos vegetales.

#### Aislamiento

Las saponinas son sustancias muy polares y es posible extraerlas en caliente o en frío con agua o con alcoholes de bajo peso molecular. Los lípidos se separan de estos extractos con benceno. Al concentrar la solución alcohólica se separan las saponinas y después se cristalizan en mezclas de alcohol agua.

Para obtener sapogeninas las saponinas se pueden hidrolizar con enzimas naturales, microbiológicas, o con HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (este último se prefiere en el caso de sapogeninas insaturadas). Después se separan las sapogeninas poco polares con benceno, éter, cloroformo, acetona, etc. Estas se pueden acetilar para dar compuestos fácilmente cristalizables permitiendo así su purificación y estudio.

**Reacciones de reconocimiento.** Las saponinas se analizan con la prueba de la espuma y de la hemólisis, y los hidratos de carbono mediante pruebas ya conocidas para ese grupo químico. El núcleo químico de la genina se estudia con la reacción de Liebermann - Burchard.

## 2.2- ACTIVIDADES PRÁCTICAS

Se trabajará con una porción del Infuso (I) obtenido en el TP de Extracción, retomado con agua y calentado en BM durante 10 min y con patrones.

2.2.1- PODER TENSIOACTIVO Y EMULSIFICANTE (efectuados en Glicósidos I)

2.2.2- REACCIÓN DE LIEBERMANN-BURCHARD: (efectuados en Glicósidos I)

2.2.3- REACCIÓN DE RECONOCIMIENTO DE SAPONOSIDOS: a 3 ml del extracto agregarle 1 ml de HCl diluido y hervir 3 min. Observar la aparición de abundante precipitado. Filtrar en papel. Al filtrado agregarle  $\text{NH}_3$  gota a gota hasta reacción alcalina y luego su volumen de reactivo de Fehling. Calentar a ebullición, verificando la aparición de un precipitado de óxido de cobre.

2.2.4- REACCION PARA SAPONINAS TRITERPENICAS: a 2 ml del extracto agregarle unas gotas de solución diluida de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Se observará un precipitado blanco.

## 2.3- APLICACIÓN EN OFICINA DE FARMACIA

2.3.1- Investigar la composición química de los caramelos NO-TOS INFANTIL y relacionar con su acción farmacológica.

2.3.2- En el último año una fuerte campaña publicitaria del producto PHARMATON ha generado una mayor solicitud en la Farmacia. ¿Qué precauciones debe comentar al paciente en el momento de su dispensa?

## INFORME DE LAS ACTIVIDADES PRÁCTICAS

Para cada uno de los grupos de Glicósidos se deberá confeccionar un informe en el que constarán:

- \* drogas investigadas (nomenclatura y parte usada)
- \* reacciones, fundamento de las mismas, resultados obtenidos.
- \* resultados de cromatografías y de cuantificaciones cuando corresponda;
- \* conclusiones a las que se arribó.

## BIBLIOGRAFIA

- Dominguez, X.A.S., "Phytochemistry Methods Frontiers", *Revista Latinoamericana de Química*, First Special Supplment. Departamento de Química. N. L. México, 1990.
- Dominguez, X.A., "Métodos en Investigación Fitoquímica". México, 1985.
- Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B. "The Systematic Identification of Flavonoids". N. Y., 1970.
- Carpeta de Química Orgánica III. UNC, 1996.
- Harborne, J.B., "Phytochemical Methods". 2º Ed. Editorial Chapman and Hall, 1984.