

00031

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DEL

CURÁ - MAMOEL

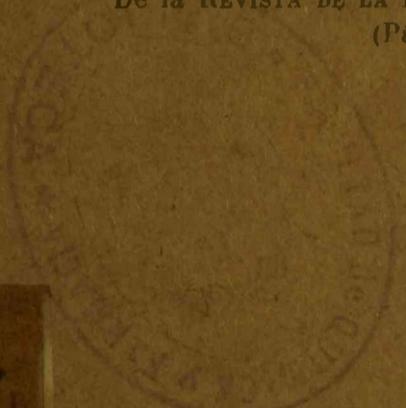
(*COLLETIA CRUCIATA*, GILL. ET HOOK.)

POR LA

DOCTORA LEONOR PELANDA PONCE

Nº 31 N/A

De la REVISTA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, Tomo I.  
(Página 183 y siguientes)



1027  
1936

LA PLATA

TALL. GRAF. OLIVIERI Y DOMINGUEZ

Calle 4, 42 y 43

1923

el 15 de Febrero

Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Exactas  
Biblioteca  
50 y 115 1º subsuelo  
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar  
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-01027



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

---

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DEL

CURÁ - MAMOE L

(*COLLETIA CRUCIATA*, GILL. ET HOOK.)

POR LA

DOCTORA LEONOR PELANDA PONCE



REVISTA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, Tomo I.  
(Página 183 y siguientes)

LA PLATA

TALL. GRAF. OLIVIERI Y DOMINGUEZ

Calle 4, 42 y 43

1923

Apareció el 15 de Febrero

**(043.2)**  
**TESIS**  
**00031**

**Universidad Nacional de La Plata**  
**Facultad de Ciencias Exactas**  
**Biblioteca**  
**50 y 115 1° subsuelo**  
**biblioteca@exactas.unlp.edu.ar**  
**Tel 0221 422-6877/78 Int. 129**

A  
MIS PADRES

Y  
MIS HERMANITAS  
(AUSENTES Y PRESENTES)

GLOSA

En especial modo, a *mi Señora Madre*, cuya es la resolución de que, además de Farmacéutica y Profesora de Enseñanza Secundaria, fuera Química también, siguiendo la idea sugerida por el Dr. E. Herrero Ducloux, uno de mis distinguidos ex profesores, a quien (por lo mismo y por «asaz de discretas y comedidas razones», que diría D. Quijote) soy espiritualmente reconocida, como quizá no lo sean muchos hombres para con su Hacedor.



## SUMARIO

---

<i>Estudio botánico</i>	
Origen del Curá-mamoel .	5
Datos botánicos	9
Bibliografía.	12
<i>Estudio químico</i>	
Muestras utilizadas.	13
Ensayos preliminares	14
Análisis inmediato	18
Determinación de materias tánicas	29
Composición de las cenizas .	34
Bibliografía.	36
<i>Glucósidos</i>	
Datos generales	36
Clasificación de los glucósidos .	38
<i>Saponinas y sapogeninas</i>	
Generalidades .	46
Métodos de extracción e investigación.	48
Purificación de las saponinas	56
Localización microquímica	56
Propiedades de las saponinas	57
Constitución molecular.	67
Determinación cuantitativa .	71
Investigaciones biológicas	72
Bibliografía.	75
<i>Saponina del Curá-mamoel</i>	
Extracción .	76
Localización microquímica	77
Reacciones y propiedades	77
Determinación cuantitativa .	81
Uso y aplicaciones	82
Conclusiones	84



---

---

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO  
DEL  
CURÁ — MAMOEL (\*).  
(*COLLETIA CRUCIATA*, GILL. ET HOOK.)

POR LA  
DOCTORA LEONOR PELANDA PONCE

ESTUDIO BOTANICO

ORIGEN DEL CURÁ MAMOEL

LA PAMPA

“Considerando el carácter general del suelo, puede decirse que se halla completamente vestido de yerbas, y que sólo de trecho en trecho se levanta algún bosque formado por un número limitado de especies arbóreas, entre las cuales figura el tala (especie de celtis) en primera línea, a veces el algarrobo (prosopis) y excepcionalmente el curro-mamel (Colletia cruciata)”.—E. L. HOLMBERG.

LA SIERRA DEL TANDIL

“En la sierra del Tandil, hasta Mar Chiquita por un lado y hasta la laguna de los Padres por otro, se extiende una región donde crece en abundancia un arbusto nombrado Curu-Mamuel (una Rámnea que tiene la altura de un hombre). Es un arbusto espinoso, desprovisto de hojas”.—F. LATZINA.

Es la llamada formación pampeana o pampa, la provincia fitogeográfica más importante de todas las señaladas en el mapa oficial de la República Argentina y a ella pertenece por entero la porción de territorio

(\*) Este estudio fué presentado por su autora a la Facultad de Ciencias Químicas, como tesis inaugural para optar al grado de doctor en Química y Farmacia, mereciendo por parte

que, no obstante conservar su antigua denominación de Provincia de Buenos Aires, tiene hoy por capital a la ciudad de La Plata.

Desde el punto de vista botánico, preséntase como una inmensa llanura cubierta de pastos en toda su extensión, que abarca algunos miles de leguas, a partir de los bosques ribereños naturales, hasta el comienzo de la formación occidental, llamada del "Monte".

Las variaciones topográficas de esta provincia botánica, permiten dividirla en tres regiones distintas: la de las colinas u ondulaciones, al Norte; la central, o Pampa propiamente dicha; y más al Sud hasta la costa oceánica, la región montañosa, orientado su eje principal hacia el Noroeste, y situada al Este de los Andes patagónicos, sobre los cuales parecen tener los sistemas bonaerenses prioridad de existencia, pues éstos no serían sino las altas cumbres de colosos, que figuraron en el antes gran continente argentino, hoy tan disminuído.

De los dos sistemas a que nos referimos (del Tandil y la Ventana), el primero nace en las puntas del Cabo Corrientes, sobre el Atlántico, y dirige, bajo diversos nombres, sus ramificaciones hacia el Oeste, declinando en altura hasta confundirse con la llanura central. Abarca una superficie de 50 por 300 kilómetros, y 200-300 metros de alto; se la conoce generalmente como "Cadena del Tandil", por ser la sierra de este lugar la más elevada del pequeño sistema considerado.

Cabo Corrientes, cuyas rocas castiga sin cesar el tumultuoso oleaje del Atlántico, es el punto de la costa argentina en que se ha ubicado Mar del Plata, el más austral de los más afamados balnearios marítimos. A no muchos kilómetros de distancia, yendo tierra adentro, es dado observar unos grandes currales en macizos, indubitados restos de otros aún más importantes, de que los actuales resultarían ser reliquias diseminadas en una y otra banda del antiguo estuario del Plata, en los riscos tandilenses, a la derecha, y en las cuchillas uruguayas, a la izquierda.

Hemos aludido a una mayor área de dispersión de esta curiosa cuán estéril planta, por cuanto sabemos de currales añosos, que han sido sistemáticamente arrancados de cuajo no ha mucho, con el objeto de entregar vastas extensiones de campo a la ganadería.

La extirpación a que nos referimos, parece haber pasado inadvertida para Holmberg, quien al explicar cómo en la actualidad la subformación de los pastos tiernos invade la Pampa, originariamente poblada de pastos fuertes,—menos aptos que aquéllos para el apacentamiento del ganado

del Consejo Académico el honor de ser publicado *in extenso* en la revista de la institución (sesión del 11 de Diciembre de 1922), habiéndose tomado como basé de esta resolución el dictamen formulado por los Profesores Augusto C. Scala y E. Herrero Ducloux al juzgar el trabajo por especial encargo del mismo Consejo.

LA DIRECCIÓN DE LA REVISTA.

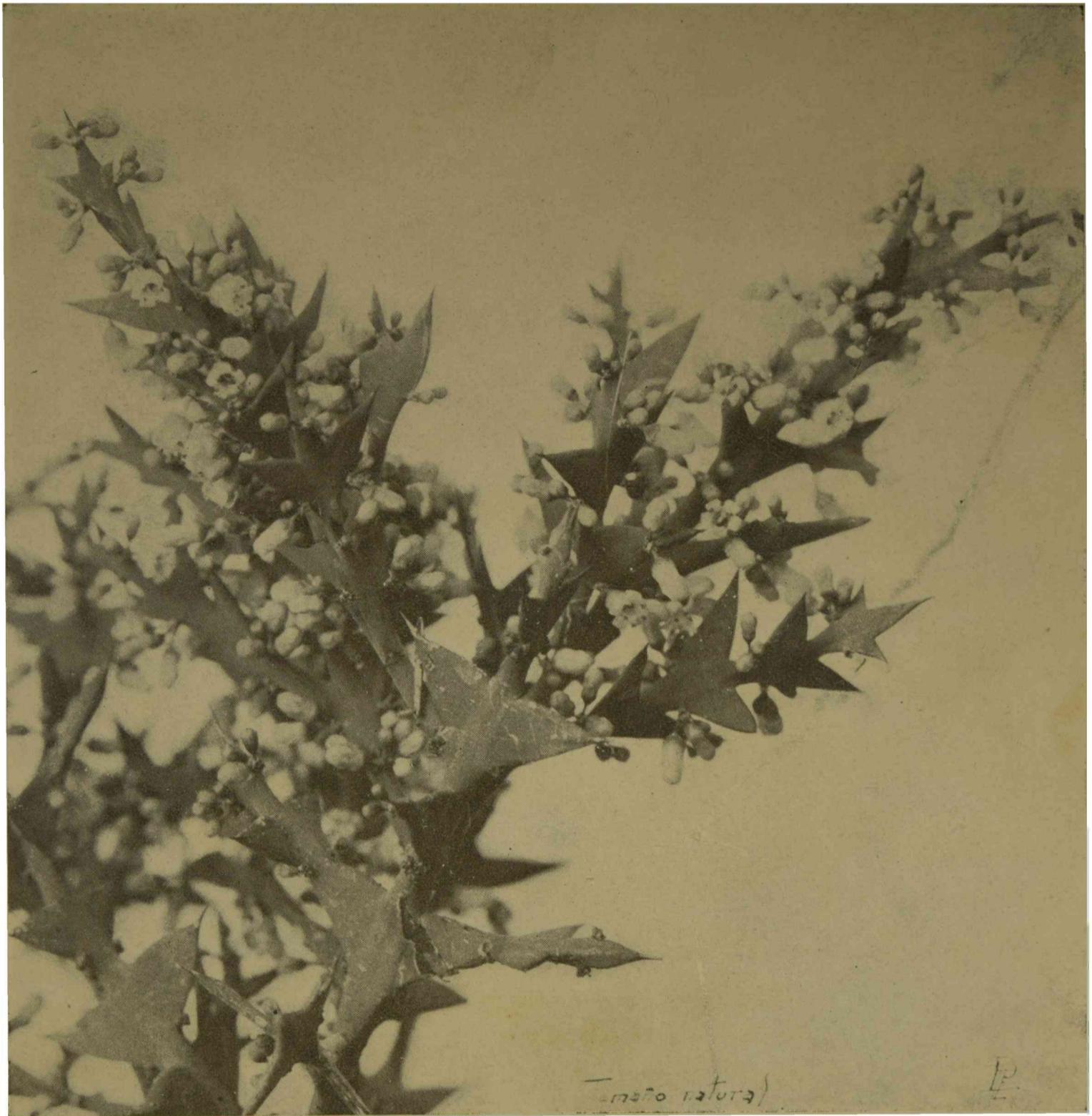


Fig. 1



Fig. 1 (bis)

mayor y menor,—menciona tan sólo la práctica del “incendio de campos”, traída por los brasileños, dice, y en cambio, nada discurre acerca del desmonte de los currales, por ejemplo, practicado por los europeos que vienen a laborar nuestras tierras.

Lorentz, en su obra *Cuadro de la Vegetación de la República Argentina* entre las excepciones del carácter general de la Pampa, da cuenta de una comunicación de Heusser, relativa al hecho de que en la sierra del Tandil, prolongándose hasta la Mar Chiquita, y al otro lado hasta la laguna de los Padres, “hay una región caracterizada por un arbusto denso, de la altura más o menos de un hombre, llamado Curá-mamoel, arbusto espinoso, que no tiene hojas, sino espinas, en forma de cruz, en lugar de ellas”. Y en la apostilla correspondiente, añade que, según le hace saber Claraz, este “curamamoel”, o como él escribe “curumamoel”, es una rámnea, la *Colletia cruciata*.

Por su parte, Holmberg, dice que en el cerro Burmeister, (sierra del Tandil), halló el Curá-mamoel de más de tres metros de altura, florecido, a mediados de febrero, habiéndolo vuelto a hallar en la Banda Oriental, a orillas del río Uruguay, así como en la isla de Martín García.

En cuanto al nombre araucano o pampa, debe ser “curú-mamoel”, que así lo ha oído Holmberg a los criollos del Tandil, mas, pronunciado por indios, parece no ser posible discernir si es “mamoel” o “mamuel”, tan breve y sutil es la *o* del diptongo.

Más tarde el mismo Holmberg, en su poema épico *Lin-Calél*, publicado en 1910, modifica esta manera de ver, aceptando como verdadero nombre “Curá-mamoel”, derivado de *cura*, piedra y de *mamoel*, árbol, planta. En el curso de mi trabajo he adoptado el término *curro* para designar la planta, simplificando el nombre verdadero en forma convencional, como vulgarmente se hace en la región antecitada al llamarlo *curru*.

Sería inútil detenerse ante una “colletia-cruciata” de la sierra de la Ventana, porque tanto podría ser una rámnea diversa de la del Tandil, como ser igual, pero mal observada. Aquel curro, el botánico que lo herborizó dice que “es planta áfila, pues carece siempre y completamente de hojas”; en tanto, que el curro de Mar Chiquita, Balcarce y Lobería, (que los tres he investigado), ofrece, como se verá, siempre hojas, a su debido tiempo, fácilmente caracterizables.

A mediados del mes de febrero de 1922, y partiendo de Mar del Plata (Partido de Gral. Pueyrredón), dirigí mi auto rumbo a Balcarce, y a la media hora de marcha, unas pequeñas matas de curros, retoñando a lo largo del camino público, más o menos en las cercanías de “La Peregrina”, anunciaron un acantonamiento de currales.

En efecto, esas pintorescas lomadas, se presentaban, a uno y otro lado,

cubiertas de bosquecillos de tres a cuatro metros de altura, formando manchones de contornos arriñonados, y hasta de 500 metros superficiales, separados por estrechas sendas, que permiten rodear cada macizo de vegetación, mas no penetrarlo, tan tupida e intrincada es ésta. Los únicos seres que allí tienen acceso son, al ras del suelo, los animales de poca alzada, y en las ramas, algunas aves camperas e insectos. Por lo demás, la época y estado de este soto indígena, favorecían el examen, pues sobre ser lozanos esos curros, hallábanse en plena floración, coronadas las copas con blancas y olorosas campánulas enracimadas.

Aunque no ofrece este vegetal la corpulencia que suele adquirir el chañar en la formación de los prosopis, ni del tala la figura hermosa, ni de sus ramajes la gracia y el movimiento, el curá-mamoel, en oposición a tantas especies exóticas que han invadido la flora pampeana, es una de las plantas que, al decir de Holmberg, “conserva aún la mayor fuerza indígena”, y una de las pocas que caracterizan verdaderamente a la provincia de Buenos Aires, pues la formación pampeana que ella abarca, está constituida toda ella por una vegetación herbácea, y en ocasiones sub-leñosa, en la que sólo accidentalmente se encuentran algunos bosques esparcidos entre los cuales figuran el tala (*Celtis*), el coronillo (*Acutia buxifolia*) y algunos otros, distinguiéndose de todos los demás el que se halla al Norte de la porción atlántica de la Sierra del Tandil, cerca del Cabo Corrientes, compuesto, casi en su totalidad, de un solo árbol bajo, el curá-mamoel (*Colletia cruciata*).

#### DATOS BOTANICOS

En las sierras de la Ventana y del Tandil existen vegetales leñosos, algunos de los cuales se extienden por la llanura inmediata. En la del Tandil se observa el Curá-mamoel (*Colletia Cruciata*, Rhamnácea), de ramas muy espinosas, opuestas alternas, escalenas, con el cateto menor hacia arriba, feroces, que serían las mejores plantas para cercos.—HOLMBERG.

180.—*Colletia Cruciata* (Gill.), Nombre vulgar: Curá-mamoel.

Arbusto de 1 a 2 m. de altura, muy ramoso, y achaparrado, de color ceniciento, con las ramas, y especialmente las ramitas, espiniformes muy achatadas y anchas, carece siempre y completamente de hojas. Las flores en ramillete aparecen a fines de invierno, son pequeñas en forma de ollitas, blancas, algo rosadas en los bordes, dentadas.

Esta planta parece que antiguamente fuera común en las sierras pampeanas, según tradición vulgar; hoy es muy escasa y casi limitada a algunas quebradas de la sierra de Balcarce.—SPEGAZZINI.

*Descripción de la planta.*—El Curá-mamoel, o Curú-mamoel, o Curú-mamoel, o Espina-cruz, o Curru-mamoel, o Curro-mamoel, o simplemente curru, como se le llama vulgarmente en el Sud de la Provincia de Buenos Aires, es una rhamnácea, conocida botánicamente con el nombre de *Colletia cruciata*.

Esta especie, presenta hojas en la primera época de su desarrollo, caracterizadas por hojuelas de forma oval acuminada (esquema núm. 1); recorridas por una nervadura y dos laterales, una a cada lado de la primera, recordando, en cierto modo, el aspecto que presentan las hojas de coca, aunque de tamaño mucho más reducido, como lo demuestra el mismo esquema *a*, llegando a tener aproximadamente 8,5 a 9 mm. por 5,5 mm.

Estas hojas van atrofiándose poco a poco y acaban por desaparecer en la planta adulta, no quedando sino las cicatrices de su inserción en el tallo; así como puede reconocer la presencia de estípulas escamosas, de coloración pardusca, que siempre las acompañan.

La planta muestra una adaptación xerófita muy marcada, hallándose todas sus ramas secundarias transformadas en fuertes espinas triangulares, dispuestas en pares opuestos, que se alternan sucesivamente entre sí.

El aparato asimilador se halla alojado en todo el contorno exterior de estas ramas-espinas, a las cuales recubre por completo; de ahí, la coloración verde-glaucó que muestra todo el vegetal.

El aparato estomático, como se verá luego en los esquemas correspondientes, recubre toda la superficie de las ramas-espigas, conservando el carácter típico que corresponde a las hojas, cuya función ha reemplazado por completo.

*Descripción histológica.*—Aspecto de la epidermis de la hoja joven, (esquema núm. 2).

Se presenta la epidermis constituida por células poligonales irregulares, (Cel. Ep), diferenciándose en ellas numerosos pelos unicelulares (P), algo arqueados, con membrana fina e implantados directamente sobre las células epidérmicas.

Se nota la ausencia completa de estomas.

Epidermis de los tallos jóvenes, (esquema núm. 3).—Estos tallos son cilíndricos en las ramas jóvenes, presentan una coloración verde-glaucó, como el resto de la planta, y su aspecto general histológico es distinto al que presentan las hojas jóvenes.

Las células epidérmicas (Cel. Ep), son también de contornos irregulares, aunque de tamaño menor que las que se observan en la epidermis de la hoja joven.

Muestra numerosos estomas (Est.) de contorno general elíptico, de pelos redondeados, con un ustiolo también estrecho y elíptico.

Las células constrictoras resultan así reniformes, determinando la forma general del estoma. Poseen, a ambos lados, de 2 a 3 células anexas (Cel. an.), paralelas a la línea ustiolar, recordando algo el aspecto que presentan las mismas en la inmensa mayoría de los géneros de Lauráceas, aunque siempre son mucho más estrechas y a veces casi lineales. Completa esta estructura la presencia de numerosos pelos vermiculares (P), algo arqueados, de membrana fina, que dejan por tanto una fístula amplia, implantados directamente sobre la epidermis y de longitud varia, pudiendo oscilar entre 6 y 20 células epidérmicas.

Epidermis de una rama joven (esq. 4). La epidermis de las ramas jóvenes ofrece los mismos caracteres que los observados en las epidermis anteriores, en cuanto a los elementos que la constituyen, pero con la siguiente variante; la epidermis de la hoja joven muestra exclusivamente pelo y ausencia de estoma, mientras la de esta última tiene exclusivamente estomas, cuyos caracteres son idénticos a los que se han descrito en el tallo joven.

Las células epidérmicas son también poligonales irregulares, angulosas y de tamaño menor que las observadas en la hoja y tallo joven. (Comparar los esquemas núms. 2, 3 y 4).

Corte transversal del leño. (Esquema núm. 5).—Con poco aumento, se

nota un cuerpo leñoso compacto separado por radios medulares relativamente anchos (R. M.) y perforaciones que corresponden a los vasos propiamente dichos.

Observados con mayor aumento, se notan los vasos leñosos (V. L.), de contorno circular y ovoide, a veces algo comprimidos y dispersos irregularmente en las cuñas fibro-leñosas (f).

Las fibras leñosas están constituidas por fibras de contorno circular y de volumen muy reducido, apareciendo cada una de ellas con un pequeño punto central que corresponde a la fístula. Son de aspecto brillante al microscopio, pudiendo notarse en ellas las capas concéntricas de espesamiento, que dan al leño de esta planta su dureza y resistencia tan marcada.

Los radios medulares separan entre sí estas cuñas leñosas y se hallan constituidas, en general, por tres hileras de células paralelas entre sí, formando series de células mucho más largas que anchas y de contornos delgados.

Corte longitudinal y tangencial del leño. (Esquema núm. 6).—Se nota la presencia de numerosos radios medulares, vistos en corte transversal. Son de dos tipos:

1º Fusiformes (Rm), constituidos por una sola hilera de células, de manera que son de mínimo espesor, estando subdividido el anterior en una sola serie de cámaras, cuyo contorno es aproximadamente rectangular.

Se hallan rodeados por numerosas fibras leñosas (f), compactas y sedosas, notándose en cada una de ellas la fístula que la recorre en toda su extensión.

2º Radios medulares anchos (R. M.), también de contorno general elíptico por estar constituidos por tres a cinco capas de células. Los ápices de estos radios medulares, son agudos y contienen una sola célula terminal, mientras que las capas sucesivas, hasta llegar al mayor ancho del diámetro transversal, contienen de dos a seis hileras de células.

Las células formativas, vistas en el corte longitudinal tangencial, muestran contornos poligonales irregulares, rara vez de ángulos redondeados, constituyendo el todo un huso para formar una serie de tabiques, cuyo conjunto presenta un aspecto reticulado. También se hallan rodeados por los haces de fibras leñosas de paredes esculpidas por espesamientos espiralados simples (V. I.).

Corte longitudinal radial del leño. (Esquema núm. 7).—Este corte permite observar la distribución de los radios medulares que se ven de frente en toda su extensión (R. M.), así como las fibras leñosas (f) que los cruzan y los vasos leñosos (V.).

La constitución histológica de los radios medulares, es muy característica: están constituidos por 14 a 18 hileras de células superpuestas, que se

alternan aproximadamente como ladrillos de una pared. A su vez, estos grupos se pueden subdividir en dos series:

a) Las células medulares limitantes que contornan a las células medulares internas, que se hallan comprendidas entre las limitantes. Estas últimas son de forma distinta a las internas, pues son aproximadamente de contornos cuadrados, de tabiques muy espesos, provistos de numerosos puntos o perforaciones simples, y a su vez llevan en el interior, muchas de ellas, un cristal rómbico de oxalato de calcio (c. r.):

b) Las células intermedias, comprendidas entre las limitantes, son de contorno rectangular, con perforaciones simples muy finas y de tabiques delgados.

Las fibras y vasos del cuerpo leñoso, presentan el mismo aspecto que el que se ha observado y descrito en el corte longitudinal-tangencial (esquema núm. 7).

#### BIBLIOGRAFÍA

- Boletín de la Academia Nacional de Ciencias Córdoba* IV, entrega 3 y 4. Buenos Aires.
- BAILLON, *Histoire des plantes*, VI, 51.
- BENTAHN Y HOOKER, *Genera plantarum*, I, 371.
- Censo Nacional de 1895*, 34.
- DE CANDOLLE, II, 23.
- ENGLER Y PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, III, Parte 5, 393.  
— *Nachtrage*, zum II-IV, Rhamnaceæ, 229, (1897).  
— *Nachtrage*, II zum II-IV, Rhamnaceæ, 41, (1900).  
— *Nachtrage*, III zum II-IV, Rhamnaceæ, 210, (1908).
- DE CANDOLLE, *Prodromus*, II, 16.
- GRISEBACH, *Plantæ Lorentzianæ*, 51.  
— *Symbolæ ad floram argentinam*, 64.
- C. M. HICKEN, *Chloris platensis argentina*, 154.
- J. HIERONYMUS, *Plantæ diaphoricæ floræ argentinæ*, en *Bol. A. N. C.*, IV, 199 y sig. Córdoba, 1882.
- E. L. HOLMBERG, *Monografía sobre la Flora*, en *Censo de la Provincia de Buenos Aires*, 1881.  
— *Botánica*, p. 396.  
— *Censo Nacional de 1895*, 413.  
— *Linca-Lél*, 327. Buenos Aires, 1910.
- W. J. HOOKER, *Bot. misc.*, I, 1830, 150, XLIII-XLV.
- O. KIRCHNER, *Blumen und Insekten*, 118. Leipzig, 1911.
- P. KNUTH, *Blutenbiologie*, III, 467.

- KURT GEMOLL, *Anatomisch-systematische Untersuchung des Blattes der Rhamneen aus den Triben: Rhamneen, Colletieen und Gonanieen*, en *Beih. Bot. Ct.*, XII, 351-424; 1902.
- F. LATZINA, *Geografía de la República Argentina*. Buenos Aires.
- LORENTZ, *Cuadro de la vegetación de la República Argentina*. Buenos Aires, 1876.
- MULLER, *Blumen und Insekten*, 153. Leipzig, 1873.
- K. REICHE, *Flora de Chile*, II, 5.
- REISSEK en *Martius, Flora brasiliensis*, fasc. 28. Leipzig, 1861.
- E. ROTHLIN, *Estudio de los Aspidosperma*, (Tesis). Buenos Aires, 1918.
- C. SPEGAZZINI, *Flora de la Provincia de Buenos Aires*, I, 151 y 154. La Plata, 1905.
- J. VELENOVSKY, *Vergleichende morphologie der Pflanzen*, II, 635; 1907.

## ESTUDIO QUÍMICO

### MUESTRAS UTILIZADAS

El material utilizado para los análisis propuestos, se ha obtenido ya tomándolo directamente de los currales sitios en las inmediaciones del camino de Mar del Plata a Balcarce, ya de las serranías del mismo Balcarce y estancia de Burgos, en Lobería, todos ellos pertenecientes al territorio designado como región botánica del Tandil.

A efecto de poder analizar desde luego por separado:

a) la corteza;

b) el leño; y

c) las ramas, se procedió a preparar las respectivas muestras particulares, aunque con el propósito de someter más adelante a igual operación, aquella de las demás partes del vegetal que me reclamara mayor interés.

En cuanto a la elección de métodos analíticos, no hay duda que en estos casos es preferible seguir aquellos en que el operador pueda obtener no sólo exactitud en los resultados, sino también rapidez en la ejecución y sencillez en el procedimiento.

*Corteza.*—Separada de los troncos, la corteza se presenta bajo forma de una capa de 5 mm. de espesor, de color marrón oscuro del lado exterior y ámbar al interior, algo rugosa. Desmenuzada en pequeños trozos, se expuso a la desecación al aire libre, por espacio de dos meses. Así preparada, se contundió en mortero de hierro, para luego tamizarla, obteniendo la muestra para ser analizada, bajo forma de un polvo homogéneo de color amarillo anaranjado, correspondiente al n. 138 del Códex de colores de Klincksieck y Valette.

*Leño.*—Este se presentaba bajo la forma de los troncos descortezados, de color ámbar y ofrecía una gran resistencia al ataque de cualquier instrumento cortante manejado a mano, por lo cual se recurrió al empleo de la sierra eléctrica, mediante la cual se consiguió la muestra requerida, bajo forma de un menudo aserrín de color amarillento-ámbar, igual al n. 103 del citado código de colores.

*Ramas.*—Constituídas únicamente por las ramas secundarias guarnecidas de innumerables espinas triangulares son de color verde oliva muy obscuro y casi tan resistentes al corte como el leño. Para poder reducir las a polvo, se procedió del siguiente modo: después de desecarlas al aire libre y al sol durante tres meses, fueron recortadas una y dos veces, con podadoras de diverso calibre, para contundirlas luego en mortero de hierro, tamizando enseguida el producto. Las ramas quedaron reducidas a un polvo amarillo-verdoso, color que lleva el n. 168 del código antecitado.

#### ENSAYOS PRELIMINARES

Son muy convenientes de realizar los ensayos preliminares, para cerciorarse de la presencia o ausencia de ciertos cuerpos muy difundidos, facilitando además la orientación de los análisis o ensayos posteriores. Para tal objeto, se tomarán: 5 a 10 gr. de la porción vegetal contundida, se colocarán en un recipiente apropiado (cápsula, erlenmeyer, balón), con unos 150 cm<sup>3</sup> a 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se calienta a baño-maría. El extracto acuoso se dejará enfriar, se filtra y en el filtrado, se procederá a los ensayos:

- 1<sup>a</sup> porción: Su reacción: ácida, indica la presencia de sales ácidas o de ácidos libres (eventualmente subst. fenólicas);
- 2<sup>a</sup> porción: Con Fe Cl<sub>3</sub>: no se observa coloración azul o verdosa, en la solución (en caso necesario, neutralizada), no existen ácidos libres o sustancias tánicas. (Los taninos precipitan posteriormente por soluciones de alcaloides o gelatina, y darían con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> precipitado en pardo u obscuro);
- 3<sup>a</sup> porción: Con (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb, 3 H<sub>2</sub>O aq. se observa un precipitado; se precipita la solución por completo y en el filtrado se determinará por el sub-acetato de plomo, un nuevo precipitado: (un exceso de subacetato puede redissolver el obtenido); El acetato de plomo precipita muchos ácidos, taninos, mucílagos vegetales y albuminoides, mientras que otros, como las gomas, lo serán por el subacetato;
- 4<sup>a</sup> porción: Con licor de Fehling, recientemente preparado, se origina un ppdo. rojo de Cu<sub>2</sub>O en presencia de glucosas.

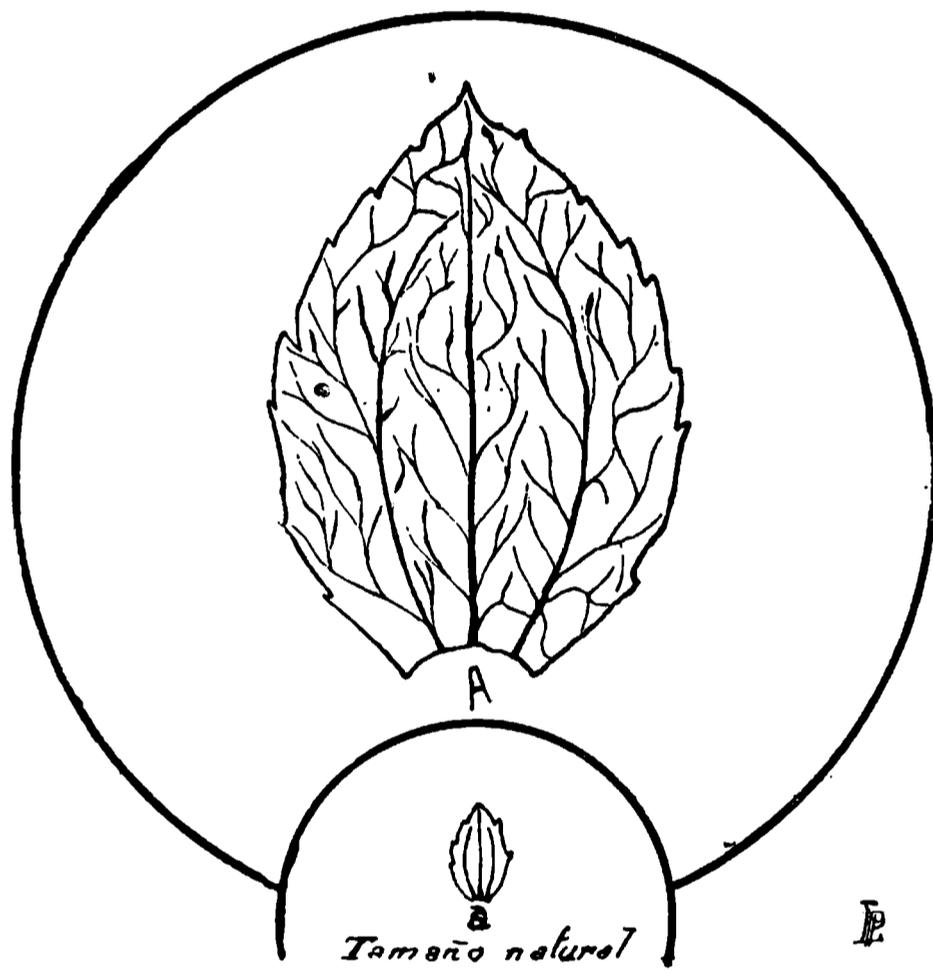


Fig. 2



Si no se obtiene ppdo. se calienta la solución y después de agregar HCl, se neutralizará (o alcalinizará) la solución con KOH, y se volverá a calentar con la solución de licor de Fehling. Si se obtiene reducción, se podrá suponer la existencia de uno o varios cuerpos, por ejemplo, glucósidos o disacáridos;

5ª porción: Agitar fuertemente en un tubo de ensayo.

La formación de espuma más o menos duradera será indicio de la presencia de mucílagos, taninos, albuminoides o saponinas. (La espuma de estas últimas es más persistente que la de las otras sustancias, y afecta el aspecto de panal de abejas);

6ª porción: Verter en un tubo de ensayo o un matracito:

- a) Con agua destilada, una pequeña porción de materia en ensayo; se tapa el recipiente con un corcho, cuya parte inferior servirá para adherirle un papel guayaco-cobre.
- b) En un segundo recipiente, preparado como el anterior, se coloca un papel con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído.
- c) En un tercer recipiente, id. id. y un poco de emulsina.

Si después de un día, el papel guayaco-cobre no se ha coloreado en más o menos intenso; ni después de haber calentado a baño-maría, los recipientes 1 y 3 (a y c) y el contenido del 2 (b) hasta la ebullición, (manteniendo el corcho muy flojo), debe excluirse la presencia de compuestos orgánicos (HCN).

El papel guayaco-cobre se colorea de azul, cuando se vierte sobre la sustancia agua fría, y luego se calienta suavemente, mientras que tal coloración no se produce, si se vierte sobre la sustancia, agua caliente, y se calienta luego. En este caso debe aceptarse que la planta contiene una enzima productora de HCN, por su acción sobre un glucósido cianogénico (cianoglucósido).

Podría efectuarse esta reacción, siguiendo las indicaciones dadas por Th. Chandelon, para poder asegurar la presencia o ausencia de compuestos cianogénicos. En la pág. 101 del *Tratado de Toxicología y Química legal* se lee: "Se añade al líquido en examen una gota de una solución al 1| 1000 de sulfato cúprico y algunas gotas de una tintura alcohólica de resina de guayaco (3 por 100, recién preparada); se obtiene una coloración azul, perceptible todavía con una solución cianhídrica diluída al 1| 100000. Esta reacción, descubierta por Schoenbein, se produce también con el amoníaco y con casi todos los cuerpos oxidantes". A lo cual el traductor

Angulo y Suero añade lo siguiente: "Esta reacción, debida a Pagenstecher y Schoenbein, carece de valor si no se ejecuta con ciertas precauciones, puesto que la coloración azul de la tintura de guayaco, la producen también casi todos los cuerpos oxidantes, tales como el agua de cloro, la solución de iodo, el cloruro de cobre, el cloruro férrico, los ácidos nítrico y crómico, el agua oxigenada, el ozono, etc.; es necesario por lo tanto, para que sea decisiva, que estemos seguros de la ausencia de los cuerpos citados. Los autores del procedimiento operaban del modo siguiente: preparaban la solución de resina de guayaco con 3 g. de ésta y 100 de alcohol y recomiendan conservarla en la obscuridad, porque pierde su actividad a la luz; se añade a la solución de sulfato cúprico al 1| 1000 un poco de alcohol para evitar la precipitación de la resina contenida en la tintura; se mezcla un poco de la tintura de guayaco con la solución cúprica y nada se produce, pero añadiendo el líquido destilado que contenga el ácido prúsico se produce inmediatamente un bello color azul transparente, aún cuando no haya más que indicios de ácido prúsico".

	Ramas	Corteza	Leño
<i>Color, Aspecto de la solución</i>	Verde-oliva algo turbio	Amarillo-claro, algo turbio	Amarillo-ámbar, límpido
<i>Reacción al tornasol</i>	Débilmente ácida	Débilmente ácida	Débilmente ácida
<i>Cloruro férrico (Acidos libres y sustancias tánicas)</i>	Precipitado marrón-oscuro, verdoso	No cambia, en frío Precipitado marrón-rojizo, al calentar	Precipitado rojizo-amarillento
<i>Acetato neutro de plomo y Sub-acetato de plomo (Mucílagos y Taninos)</i>	<i>Neutro:</i> p. p. se filtra y en el líquido que pasa se trata por <i>Sub-acetato</i> , hay mayor cantidad de p. p.	<i>Neutro:</i> p. p. se filtra y en el líquido se trata por <i>Sub-acetato</i> , da mayor cantidad de p. p.	<i>Neutro:</i> p. p., se filtra y en el líquido, se trata con <i>Sub-acetato</i> , da más p. p.
<i>Licor de Fehling (Glucosas)</i>	<i>Directamente</i> , hay tendencia a reducción. Después del tratamiento por <i>ácido mineral diluído</i> , hay franca reducción, después de calentar.	<i>Directamente</i> , hay tendencia a reducción. En caliente, y tratado por <i>ácido mineral diluído</i> , hay poca reducción.	<i>Directamente</i> , tiende a reducir. En caliente, después del tratamiento por un <i>ácido mineral diluído</i> , hay franca reducción.
<i>Agitar el tubo (Mucílagos, Gomas y Saponinas)</i>	Se forma espuma persistente, en forma de panal.	Da espuma muy abundante y persistente en forma de panal de miel.	Da espuma abundantísima y tan persistente que suele durar formada hasta 25 y más días, en forma de panal.
<i>Papel Guayaco (HCN y compuestos)</i>	Negativo	Negativo	Negativo

#### ANALISIS INMEDIATO

“L'étude des végétaux, au point de vue chimique, semble n'avoir jusqu'à présent qu'un nombre très restreint de travailleurs”, escribía en 1885 el Prof. Schlagdenhaufen de Nancy, y en realidad difícilmente podía llegarse a realizar el estudio de un vegetal, desde este punto de vista, pues hasta entonces no existían tratados especiales que pudieran servir de guía en esta clase de investigaciones. De ahí resultó que Dragendorff se preocupara de llenar este vacío con su obra relativa al estudio químico cuali y cuantitativo de los vegetales, proponiéndose dos fines: 1° Dar el método de análisis de una planta cuya constitución química es conocida, o indicar la manera de efectuar el análisis de un vegetal nuevo; y 2° Trazar la marcha a seguir para el estudio especial de cualquiera de los principios constitutivos “más importantes” que se encuentran en los vegetales.

Como base esencial de la investigación, se establece la separación de las partes constitutivas del vegetal, empleando con preferencia líquidos neutros.

ANALISIS INMEDIATO.—*Métodos más empleados*

A).—ARATA	B).—DR. GENDORFF Y SCHLAGDENHAUFFEN	C).—Método B modificado por ALLEN
<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Eter común</i> (maceración en balón o digestor por varios días).</p> <p>2) <i>Alcohol a 95°</i> (maceración en balón por varios días).</p> <p>3) <i>Agua fría</i> (maceración en balón por 6 días).</p> <p>4) <i>Agua hirviendo</i> (hervir por 1 hora en cáps. porcelana).</p> <p>5) <i>Acido clorhídrico diluido</i> (maceración por 2 días a suave calor).</p>	<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Eter de petróleo</i> (maceración en vaso cilíndrico a esmeril, por varios días)</p> <p>2) <i>Eter común</i> (maceración en el mismo vaso anterior por 7 u 8 días).</p> <p>3) <i>Alcohol absoluto</i> (maceración en el vaso anterior por 5 a 7 días).</p> <p>4) <i>Agua</i> (maceración en aparato de desalojo por 48 horas).</p> <p>5) <i>Soda cáustica diluida</i> (maceración por 24 horas).</p> <p>6) <i>Acido clorhídrico diluido</i> (digestión por 24 horas a 30°C.).</p> <p>7) <i>Agua</i> (lavaje del residuo no atacado).</p>	<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Benzol</i> (maceración por 12 horas en extractor Soxhlet y extracción en caliente).</p> <p>2) <i>Alcohol metílico d. 0,848</i> (maceración por 12 horas en el extractor Soxhlet y agotamiento en caliente).</p> <p>3) <i>Agua fría</i> (maceración en frío por 12 horas).</p> <p>4) <i>Acido sulfúrico al 1 %</i>.</p> <p>5) <i>Hidrato sódico al 2 %</i> (hervir en cápsula porcelana por 2 horas).</p> <p>6) <i>Agua de bromo-amoniaco</i>.</p>

El método de Dragendorff y Schlagdenhauffen tiene sobre el método de Arata una gran ventaja, y es el empleo, entre otros disolventes, del éter de petróleo, cuerpo que tiene por objeto separar de los vegetales, las materias grasas, impidiendo que éstas sean disueltas por otro disolvente empleado de inmediato, el éter común, y, por otra parte, de que al final de la operación emplea el agua de bromo amoniacal, con el fin de facilitar la evaluación de la celulosa residual. Todas estas operaciones (maceración y digestiones sucesivas), deberán efectuarse en balones, frascos cerrados a esmeril etc.; mientras que en el método de A. H. Allen, se emplean aparatos de funcionamiento continuo, tales son los extractores Soxhlet, permitiendo el agotamiento de las sustancias con muchas ventajas, como ser: 1°) Economía de tiempo factor indispensable casi en la práctica corriente de esta clase de investigaciones; 2°) Facilidad de colocar la materia en estudio, en contacto con grandes cantidades de disolvente; 3°) Posibilidad de realizar la operación a temperatura conveniente, todo lo cual concurre a garantizar la obtención de buenos resultados.

Debido a lo expuesto, se empleó en el presente caso, el método de Dragendorff y Schlagdenhauffen, modificado por A. H. Allen, pudiendo resumirse las diversas operaciones en la forma siguiente:

Análisis inmediato de un vegetal:	{	1° Agotamiento sucesivo de la sustancia por disolventes especiales;
		2° Fraccionamiento de cada porción obtenida;
		3° Caracterización de los componentes de cada porción, por reacciones y procedimientos especiales.

*Modo operatorio.*—Este análisis inmediato, fué practicado sobre:

- a) gr. 20 de corteza pulverizada y secada a 100-105°C.
- b) gr. 20 de leño            id            •id            id
- c) gr. 20 de ramas        id            id            id

efectuándose tres operaciones simultáneas en aparatos de extracción Soxhlet.

Se dejó a la sustancia en maceración con los disolventes por espacio de 12 o más horas, realizándose las extracciones a temperatura de ebullición de los líquidos empleados. Esto en cuanto a lo referente a las operaciones A. y B; pues en los tratamientos con agua fría, C; ácido sulfúrico a 1 %, D; solución de hidrato sódico al 2 %, E; y agua de bromo, en solución amoniacal, F, se han seguido las indicaciones dadas por Allen.

Las determinaciones se ejecutaron, en los tres casos, de idéntica manera, pudiéndose registrar los datos generales y finales en los cuadros respectivos, como se verá a continuación.

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

Método de Dragendorff y Schlagdenhauffen. Modificación de Allen.

<p>Tratar 50 gr. de la materia pulverizada con <i>benzol</i> que destile a 86° o <i>cloroformo</i>. Este tratamiento se continuará por 6 h. y hecho en un extractor Soxhlet o aparato análogo.</p>						
<p><b>A. Solución:</b> Puede contener: glucósidos, alcaloides, ácid. orgánicos libres, clorofila, ciertas resinas, aceites, grasas, ceras, alcanfores, aceites volátiles; pero no materias minerales.</p>	<p><b>Residuo:</b> Secar a 100°.—Pesar y tratar por CH<sub>3</sub>OH redestilado, D: 0,848; por 12 horas en un extractor Soxhlet.</p>					
	<p><b>B. Solución:</b> Puede contener: mat. minerales, taninos, ácidos orgánicos, alcaloides, glucósidos, ciertas materias colorantes y extractivas, resinas y azúcares.</p>	<p><b>Residuo:</b> Secar a 100°.—Tratar por una cantidad conocida de H<sub>2</sub>O fría. Macerar 8-10 h. agitando frecuentemente.—Luego filtrar por paño limpio o por papel si es posible.</p>				
	<p><b>C. Solución:</b> Puede contener: albuminoides solubles, gomas, y en el análisis de frutas y raíces carnosas cuerpos pécticos; ácidos orgánicos, cuerpos dextrinoides y sustancias colorantes.</p>	<p><b>Residuo:</b> Lavar con alcohol.—Secar a 100° y pesar.—Luego tratar con 1500 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O + 15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y calentar hasta que 1 gota del líquido no dé color con H<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>.</p>				
		<p><b>D. Solución.</b> Puede contener: Dextrina y maltosa de la conversión de la fécula, albuminoides y eventualmente ácidos orgánicos, libres o salificados.</p>	<p><b>Residuo:</b> Lavar perfectamente.—Secar a 110° y pesar.—Hervir 2 horas con 1500 cm<sup>3</sup> de solución de NaOH al 10 %.—Filtrar por trapo limpio.</p>			
			<p><b>E. Solución:</b> Puede contener sustancias albuminóideas y pécticas, cutosa, humus, y productos de descomposición</p>	<p><b>Residuo:</b> Lavar perfectamente con H<sub>2</sub>O caliente, alcohol y éter. Secar a 100° y pesar. Tratar con H<sub>2</sub>O, Br<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> y lavar.</p>		
				<p><b>F Solución</b> Lignina y materia colorante.</p>	<p><b>Residuo:</b> Secar y pesar como celulosa.</p>	

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

A) Extracción con *benzol* o *cloroformo*

<p><b>A. Solución en Benzol o en Cloroformo:</b> Evaporada a sequedad cuidadosamente se pesa. Se trata por H<sub>2</sub>O y se evapora otra vez a sequedad a 100°, luego se calienta a 110° y se pesa de nuevo.</p>				
<p><b>Volatilizado:</b> Aceites volátiles, alcanfor (parcialmente); alcaloides volátiles. Estos últimos pueden ser revelados por la reacción alcalina del líquido y su pérdida se evita por adición de 1 gota de HCl antes de evaporar.</p>	<p><b>Residuo:</b> Tratarlo con una cantidad moderada de agua caliente, y cuando fría se filtra por papel fino y con trompa.</p>			
	<p><b>Solución:</b> Dividirla en 2 porciones: a) Evaporar a sequedad y pesar el extracto total. Incinerar y pesar las cenizas. b) Porción para investigación de alcaloides, glucósidos, y ácidos orgánicos por reactivos especiales.</p>	<p><b>Residuo:</b> Se saca del filtro y vaso usados con <i>benzol</i> o <i>cloroformo</i> y se agita la solución con HCl diluido y caliente y se separa por decantación en embudo tapado.</p>		
		<p><b>Solución ácida:</b> Se reserva para investigar alcaloides y glucósidos.</p>	<p><b>Solución bencénica o clorofórmica:</b> Se evapora a sequedad y se trata al residuo por CH<sub>3</sub>OH d = 0,848, filtrando por papel.</p>	
			<p><b>Solución:</b> Puede contener: alcanfor (reconocible por el olor), resinas, clorofila (reconocida por el espectro); ciertos aceites fijos (por ejemplo: aceite de ricino)</p>	<p><b>Residuo:</b> Consiste en aceites fijos, grasas, ceras y muy raramente resinas.</p>

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

B) Extracción con alcohol metílico  $d = 0,848$

<p>B. Solución en alcohol metílico: <math>d = 0,848</math>. — Concentrar a pequeño volumen, secar y pesar algunos cristales o polvos que hayan podido separarse del líquido enfriado, trasvasar, diluir el líquido claro a 200 cm<sup>3</sup> con CH<sub>3</sub>OH y dividirlo en 3 porciones (20—20 160 cm<sup>3</sup>)</p>								
<p>20 cm<sup>3</sup> Evaporar a sequedad y pesar el extracto total (1). Incinerar y pesar de nuevo (2).</p>	<p>20 cm<sup>3</sup> Evaporar casi a sequedad; agregar agua y filtrar. Evaporar el filtrado a sequedad y pesar extracto soluble en agua. Incinerar y pesar para determinar cenizas de este extracto.</p>	<p>160 cm<sup>3</sup>: Si contiene mucho azúcar o tanino, reconocible por el gusto, se empleará el método a), pero si es pequeño o nulo téngase presente el proceso b).</p>						
		<p>a). Evaporar casi a sequedad, agregar H<sub>2</sub>O, filtrar y llevar el filtrado a 160 cm<sup>3</sup>.</p>		<p>b). Evaporar cuidadosamente a sequedad, pulverizar y tratar el residuo varias veces con cantidades considerables de alcohol absoluto y filtrar.</p>				
		<p>Residuo: Puede contener: resina, materia colorante, albuminoides especialmente en las semillas, alcaloides y glucósidos.</p>	<p>Solución: Dividirla en 8 porciones, de 20 cm<sup>3</sup> cada una: 1) Precipitar el tanino con (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Zn <i>amniacal</i>. La pérdida de peso por cuidadosa incineración representa el tanino. 2) Adicionar C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Pb. La pérdida de peso indica ácidos orgánicos, tánico, gálico, materia colorante y extractiva y rara vez albuminoides. 3) y 4) Precipitar por acetato básico de plomo y tratar como en 2). Después de separar el Pb, se trata la otra mitad del filtrado por <i>Fehling</i> y dosar glucosa. Invertir la otra mitad y dosar de nuevo glucosa. La diferencia corresponde a glucosa de glucósidos y sacarosas. (5 y 6) Tratar por acetato básico y filtrar. Eliminar el Pb por H<sub>2</sub>S y en el líquido filtrado alcaloides y glucósidos y en el p. p. ácidos orgánicos. 7) y 8) Se reservan para casos de rectificación y pérdidas.</p>		<p>Solución: Se evapora casi a sequedad y se agrega H<sub>2</sub>O.</p>		<p>Residuo: Tratar por H<sub>2</sub>O</p>	
			<p>Solución: Adicionar acetato básico de plomo. La pérdida de peso por calcinación del p. p. representa tanino, ácidos orgánicos, y materia extractiva. El filtrado puede contener: alcaloides, glucósidos, materias colorantes y extractivas.</p>		<p>Residuo: Puede contener: 1) Alcaloides, glucósidos, (raramente), y extractos solubles en HCl diluido. 2) Sustancias insolubles en HCl. 3) Resinas ácidas y colorantes solubles en NH<sub>3</sub> diluido. 4) Resinas neutras y materias azoadas insolubles en NH<sub>3</sub> diluido.</p>		<p>Solución: Adicionar acetato básico de plomo. La pérdida de peso por calcinación representa colorantes, materia extractiva, ácidos orgánicos, albuminoides (rara vez). Del filtrado eliminar el Pb y determinar glucosa por el <i>Fehling</i>; y glucósidos y sacarosa después de versión.</p>	
					<p>Residuo: Tratar por HCl diluido: 1) Disuelve algunos alcaloides y glucósidos. 2) Insolubles (que dan algunas resinas y materia colorante y extractiva). Disolver en alcohol, evaporar a sequedad y pesar.</p>			

*Análisis inmediato.* Método Dragendorff y Schlagdenhauffen. C.) Extracción con agua fría.

Llevar el líquido a volumen conocido y dividir en partes alícuotas.

1° Determinar la materia sólida total por evaporación y desecación a 110°; determinar cenizas por ignición;

2° Agregar solución de iodo. Un color azul indica “féculas”. Un color marrón indica “eritro-dextrina”;

3° Agregar oxalato de amonio. Un precipitado blanco indica “calcio”, probablemente arabinato de calcio;

4° Evaporando a volumen conocido, kjeldahlizar y multiplicar el nitrógeno hallado por 6,33 y considerar como “albúmina”;

5° Adicionar ácido clorhídrico diluido. Un precipitado gelatinoso indica “pectina” o “ácido péctico”; si el líquido es filtrado y tratado por cuatro veces su volumen de alcohol, un nuevo precipitado puede estar constituido por “arabina” o “dextrina”.

D). Extracción con ácido diluido.

Hervir con exceso de carbonato de bario, neutralizar los últimos vestigios exactamente con agua de barita, filtrar, concentrar y llevar el volumen a 500 cm<sup>3</sup> exactamente.

Se toma su peso específico y se divide el excedente de 1000 por 8. El dato obtenido es el peso de “fécula” en los 50 gramos de substancia tomada. Si la densidad indicada, da una pequeña cantidad de fécula se trata la mitad de la solución por 10 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado y se calienta el líquido a 100°, durante 3-4 horas.

Luego se neutraliza y se determina glucosa por licor de Fehling. La cifra hallada, multiplicada por 0,9 da “fécula”.

La otra mitad (de contralor), neutralizada, se trata por tanino; un precipitado blanco o amarillento, indica “albuminoides”.

E). Extracción con álcali diluido.

Agregar ligero exceso de ácido clorhídrico. Un precipitado, puede contener ácido péctico y otros cuerpos.

Para una nueva precipitación, se necesita habitualmente una adición de alcohol.

	Ramas	Corteza	Leño
--	-------	---------	------

**A. EXTRACCION CON BENCINA**

Tiempo de la extracción .	24 horas	24 horas	28 a 30 horas
Color .	verde intenso	amarillo-verde	amarillo-rojizo
Aspecto .	límpido	límpido	límpido
Color del residuo .	verde oscuro	pardo	marrón
Olor del residuo . .	desagradable a ceras y resinas	a resinas	a resinas

**B. EXTRACCION EN ALCOHOL METÍLICO**

Tiempo de la extracción .	28 horas	17 horas	24 horas
Color . .	verde oliva	rojizo	rojo intenso
Aspecto .	poco turbio	algo turbio	límpido
Color del residuo . .	verde pardusco	pardo amarillento	rojizo

**C. EXTRACCION EN AGUA FRIA**

Tiempo de la extracción .	8 a 10 horas	10 horas	8 a 10 horas
Color . .	amarillo pardo	amarillento	amarillento
Aspecto . .	turbio	turbio	algo turbio
Color del residuo .	pardo	pardusco	pardo amarillento

**D. EXTRACCION EN ACIDO SULFURICO DILUIDO**

Tiempo de la extracción .	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.
Color . .	amarillo verdoso	amarillo	amarillento verdoso
Aspecto .	límpido	límpido	límpido

	Ramas	Corteza	Leño
--	-------	---------	------

*E. EXTRACCION EN HIDRATO DE SODIO AL 2 %*

Tiempo de la extracción	2 horas	2 horas	2 horas
Color	amarillento rojizo	rojo oscuro	rojizo
Aspecto	turbio	turbio	poco turbio

*F. EXTRACCION CON AGUA DE BROMO Y AMONÍACO*

Color	amarillo intenso	rojizo	amarillo oro
Aspecto	límpido	límpido	límpido

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL PROCEDIMIENTO DE DRAGENDORFF  
Y SCHLAGDENHAUFFEN, MODIFICADO POR ALLEN.

	Corteza	Leño	Ramas
A. Materias solubles en bencina	9,94	0,40	9,47
B. Materias solubles en alcohol metílico	6,40	12,07	13,16
C. Materias solubles en agua fría . . .	1,85	1,45	2,11
D. Materias solubles en ácido sulfúrico diluído .	5,73	11,47	4,48
E. Materias solubles en hidrato sódico diluído	28,12	21,98	21,12
F. Materias solubles en agua bromada amoniaca.	14,20	11,42	12,35
G. Celulosa	32,65	39,87	36,18
H. Cenizas residuales	0,53	0,39	0,81

CORTEZA

*A. Materias solubles en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*

Extracto bencénico	9,944
Substancias volátiles a 100-110° C	7,334
Materias solubles en agua.	0,223
Cenizas del extracto acuoso .	0,102
Materias solubles en HCl al 4 %	0,421
Materias solubles en CH <sub>3</sub> .OH	0,304
Aceites fijos y otras materias grasas.	1,548

B. *Materias solubles en CH<sub>3</sub>.OH*

Extracto metílico total.	6,400
Cenizas del extracto.	0,335
Extracto soluble en agua	6,670
Cenizas del extracto soluble	0,380
Taninos, ácidos orgánicos y materias precipitables por sales de plomo.	9,940
Resinas ácidas y colorantes solubles en amoníaco.	1,016
Materias colorantes, sustancias extractivas, etc.	0,246
Azúcar reductor en C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> .	0,280
Azúcar no reductor en C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	vestigios
Resinas y materias solubles en alcohol.	1,984

C. *Materias solubles en H<sub>2</sub>O fría*

Extracto acuoso total	1,846
Cenizas del extracto acuoso .	0,562
Eritrodextrina	positivo
Arabinato de calcio en CaO .	0,560
Albuminoides (N × 6,33)	12,73
Arabina, dextrina, compuestos pécticos	0,020

D. *Materias solubles en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 %)*

Extracto sulfúrico total.	5,730
Cenizas del extracto sulfúrico	1,030
Almidón (método Lindet).	1,319
Substancias no determinadas y pérdidas	0,575

E. *Materias solubles en NaOH (2 %)*

Extracto alcalino .	24,120
Substancias pécticas, humus, etc. (Materias precipitables por HCl).	9,166
- Id. no determinadas.	19,054

F. *Materias solubles en H<sub>2</sub>O, Br<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>*

Lignina y materias colorantes .	14,205
---------------------------------	--------

*Residuo:*

G. Celulosa	39,652
H. Cenizas residuales	0,530

LEÑO

*A. Materias solubles en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.*

Extracto bencénico.	0,401
Substancias volátiles 100-110° C.	0,244
Materiales solubles en H <sub>2</sub> O	0,058
Cenizas del extracto acuoso	0,012
Materiales solubles en HCl al 4 %	0,056
Materiales solubles en CH <sub>3</sub> . OH	0,026
Aceites fijos y otras materias grasas.	0,031

*B. Materias solubles en CH<sub>3</sub>.OH*

Extracto metilico total.	12,070
Cenizas del extracto.	0,430
Extracto soluble en agua	9,400
Cenizas del extracto soluble	0,325
Taninos, ácidos orgánicos y materiales precipitables por sales de plomo.	14,600
Resinas ácidas y colorantes solubles en NH <sub>3</sub> .	9,489
Materias colorantes, sustancias extractivas, etc.	8,169
Azúcar reductor en C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> .	0,104
Azúcar no reductor en C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	0,835
Resinas y materiales solubles en alcohol.	0,720

*C. Materias solubles en H<sub>2</sub>O fría*

Extracto acuoso total.	1,450
Cenizas del extracto acuoso	0,264
Eritrodextrina	positivo
Arabinato de calcio en CaO.	1,382
Albuminoides (N × 6,33).	7,180
Arabina, dextrina, compuestos pécticos	0,056

*D. Materias solubles en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 %)*

Extracto sulfúrico total.	11,472
Cenizas del extracto sulfúrico.	2,204
Almidón (Método Lindet).	1,433
Substancias no determinadas y pérdidas.	1,749

*E. Materias solubles en NaHO (2 %)*

Extracto alcalino.	21,980
Substancias pécticas, humus, etc, (Materias precipitables en HCl).	5,607
Substancias no determinadas.	16,373

F. *Materias solubles en H<sub>2</sub>O, Br<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>*

Lignina y materias colorantes 11,420

*Residuo:*

G. Celulosa . 39,871

H. Cenizas residuales. 0,396

RAMAS.

A. *Materias solubles en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*

Extracto bencénico . 9,470

Substancias volátiles 100-110° C. 1,504

Materias solubles en agua. 0,354

Cenizas del extracto acuoso . 0,318

Materias solubles en HCl al 4 % . 0,360

Materias solubles en CH<sub>3</sub>.OH 1,769

Aceites fijos y otras materias grasas. 5,234

B. *Materias solubles en CH<sub>3</sub>OH.*

Extracto metílico total. 13,160

Cenizas del extracto . 1,315

Extracto soluble en H<sub>2</sub>O 8,210

Cenizas del extracto soluble . 0,610

Taninos, ácidos orgánicos y materias precipitables por sales de plomo. 11,466

Resinas ácidas y colorantes solubles en amoníaco . 0,890

Materias colorantes, substancias extractivas, etc. 1,674

Azúcar reductor en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> . 0,434

Azúcar no reductor en C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> 0,348

Resinas y materias solubles en alcohol . 1,086

C. *Materias solubles en H<sub>2</sub>O fría*

Extracto soluble en agua . 2,110

Cenizas del extracto acuoso . 0,736

Eritrodextrina . positivo

Arabinato de calcio en CaO . 0,058

Albuminoides (N × 6,33) 11,500

Arabina, dextrina, compuestos pécticos 0,076

D. *Materias solubles en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 %)*

Extracto sulfúrico total.	4,484
Cenizas del extracto sulfúrico	0,922
Almidón (Método Lindet).	0,709
Albuminoides	1,026
Substancias no determinadas y pérdidas	1,827

E. *Materias solubles en NaOH (2 %)*

Extracto alcalino .	21,12
Substancias pécticas, humus, etc. (Materias precipitables por HCl)	1,27
Substancias no determinadas.	20,05

F. *Materias solubles en H<sub>2</sub>O, Br<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>*

Lignina y materias colorantes	12,35
-------------------------------	-------

*Residuo:*

G. Celulosa	36,18
H. Cenizas residuales	0,81

*Determinación del agua a 100 - 105°.*—Los tejidos y los líquidos de origen vegetal, están compuestos de agua, materias minerales y materias orgánicas.

El agua es el elemento fundamental de la substancia organizada; por tanto, se la encuentra también en las partículas más ínfimas de la materia vegetal; de ahí que la proporción de agua sea muy variable tanto en los diferentes vegetales, como en los diferentes órganos de una misma planta. Por simple desecación operada a temperatura ordinaria y al sol, los vegetales pierden una gran cantidad de agua, pero quedan aún con otra cantidad bastante apreciable (1/5 por término medio), y para evaluarla exactamente es preciso colocar el material en aire desecado, a temperatura constante y en vasos especiales.

Teniendo en cuenta que es difícil encontrar métodos y temperaturas fijas de desecación, aplicables a todas las substancias vegetales, se ha procedido, en este caso, del modo siguiente:

Las muestras, en cantidad de 2 gr. pulverizadas y desecadas al aire, y colocadas en un vaso especial para determinaciones de esta naturaleza, se mantuvieron a la estufa, a temperatura de 100-105° C., pudiendo observar que después de 12 a 14 horas, los pesos eran sensiblemente constantes.

Hay casos en que es inútil e inconveniente proceder a la desecación total de la materia, y más cuando se la destina a investigaciones ulteriores, pues, a más de 105°, un cierto número de principios, son alterados en su constitución química, o se volatilizan (esencias).

Ramas:	Agua 100 - 105° C.	% 11,585
Corteza:		17,025
Leño:		12,535

*Cenizas.*—Las cenizas se han obtenido en horno de mufla, a temperatura de rojo sombra, sobre 2 gr. de materia, en cápsula chata de platino, no siendo necesaria ninguna manipulación ulterior, ni adición de materias auxiliares para que la ceniza llegase a tener la pureza exigida en estos casos.

Ramas:	Cenizas totales directas.	% 9,79
Corteza:		8,28
Leño:		„ 4,31

*Azufre total.*—Se empleó el método de W. Knop y R. Arend (*Zeitschr. f. Analyt Chem.* XII, 395), indicado por Fresenius, en su tratado clásico.

Las cifras halladas son:

Ramas:	Azufre total	% 1,54
Corteza:		1,24
Leño:		„ 1,33

*Azoe total.*—Ésta determinación fué practicada por medio del método de Kjeldahl usando como líquido de ataque la mezcla:

Materia	.g.	2
Acido sulfúrico concentrado.	cm <sup>3</sup>	10
Mezcla sulfofosfórica	„	20
Mercurio metálico.	.g.	0,5

y siguiendo el modo operatorio ordinario.

Los resultados obtenidos fueron:

Ramas:	% 1,84
Corteza.	2,04
Leño	1,15

*Materia protéica.*—Se calculó multiplicando la cifra del nitrógeno total, correspondiente a 100 gr. de materia, por el factor empírico 6,25, que es el adoptado por la generalidad de los investigadores.

Materia protéica: — Ramas.	% 11,5
Corteza	12,73
Leño.	7,18.

*Almidón.*—La determinación del almidón, se practicó empleando el método convencional de Lindet, aconsejado por Fleurent, basado en la acción sacarificadora del ácido salicílico en presencia del cloruro de sodio y la sacarificación completa de la solución obtenida así con ácido clorhídrico.

Las muestras estudiadas me dieron como riqueza en almidón:

Ramas		%	1,026	
Troncos	{	Corteza	1,319	} t. m. % 1,376
		Leño	1,433	

*Oxalatos solubles e insolubles.*—Como, según la descripción histológica correspondiente, fuera señalada la presencia de cristales y maclas (?) de oxalato cálcico, se adoptó para su determinación el clásico método aconsejado por Berthelot y André, por el que se determinan los oxalatos solubles e insolubles, bajo la forma de oxalatos de calcio, que por el cálculo se transforman en  $C_2O_4H_2$  o en oxalatos de sodio y de potasio.

En cuanto al reconocimiento microquímico de los oxalatos solubles, se siguió el método que los obtiene bajo la forma de oxalato de cobalto.

En mi caso encontré las proporciones siguientes:

*Troncos (leño y corteza):*

Oxalatos solubles en $C_2O_4H_2$ .	%	0,0406
„ en $C_2O_4K_2$		0,0730
insolubles en $C_2O_4H_2$		1,798
„ „ „ $C_2O_4Ca$ .		1,908

#### DETERMINACIÓN DE MATERIAS TANICAS

En general, se comprende bajo el nombre de “taninos” a aquellas sustancias capaces de unirse a la materia nitrogenada de la piel para hacerla imputrescible, impermeable y flexible.

Su naturaleza íntima es aún mal conocida, pues a parte del tanino propiamente dicho (que no es otra cosa que ácido digálico), de fórmula:  $C_6H_2(OH)_3COO.C_6H_2(OH)_2COOH$  o ácido tánico, los taninos no constituyen especies químicas, sino mezclas, más o menos complejas.

Se les encuentra en toda la escala del reino vegetal, desde las especies de estructura más complicada, como la encina, el quebracho, etc., hasta en individuos inferiores, por ejemplo, en algas del género Spirogira.

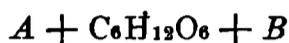
A causa de la complicación de su constitución, algunos autores proponen llamarlos “tanoides”, como lo admiten Perrot y Goris, diciendo que los vegetales contienen gran número de sustancias que se deben abarcar con el nombre de “tanoides” y a veces de “taninos”; suponiendo a los tanoi-

des, sujetos a una descomposición hidrolítica, la cual podría dar productos de dos órdenes:

- a) "tanidos", y
- b) "tanósidos";

de los cuales, los primeros serían sustancias conocidas ordinariamente como taninos, y los segundos serían combinaciones de los tanidos con un hidrato de carbono.

Los tanoides, podrían representarse así:



donde A y B, representan cuerpos químicos diversos combinados con el hidrato de carbono residual, pudiendo, en algunos casos, ser A igual a B.

La hidrólisis de los tanoides siguientes, estaría así representada:

---

TANOIDES = TANIDO: A + TANÓSIDO: azúcar + B	
<i>Castaño.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido aesculitánico} \quad + \quad \text{dextrosa} \quad + \quad \text{aesculetina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = aesculina</p>
<i>Sáliz.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido salicitánico} \quad + \quad \text{azúcar} \quad + \quad \text{saligenina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = salicina</p>
<i>Quercus.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido quercitánico} \quad + \quad \text{azúcar} \quad + \quad \text{quercitina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = quercina</p>
En el caso del Curá-mamoel, la materia tánica podría representarse:	
<i>Curá-mamoel.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido currotánico} \quad + \quad \text{azúcar} \quad + \quad \text{currosapogenina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = Curro-saponina</p>

---

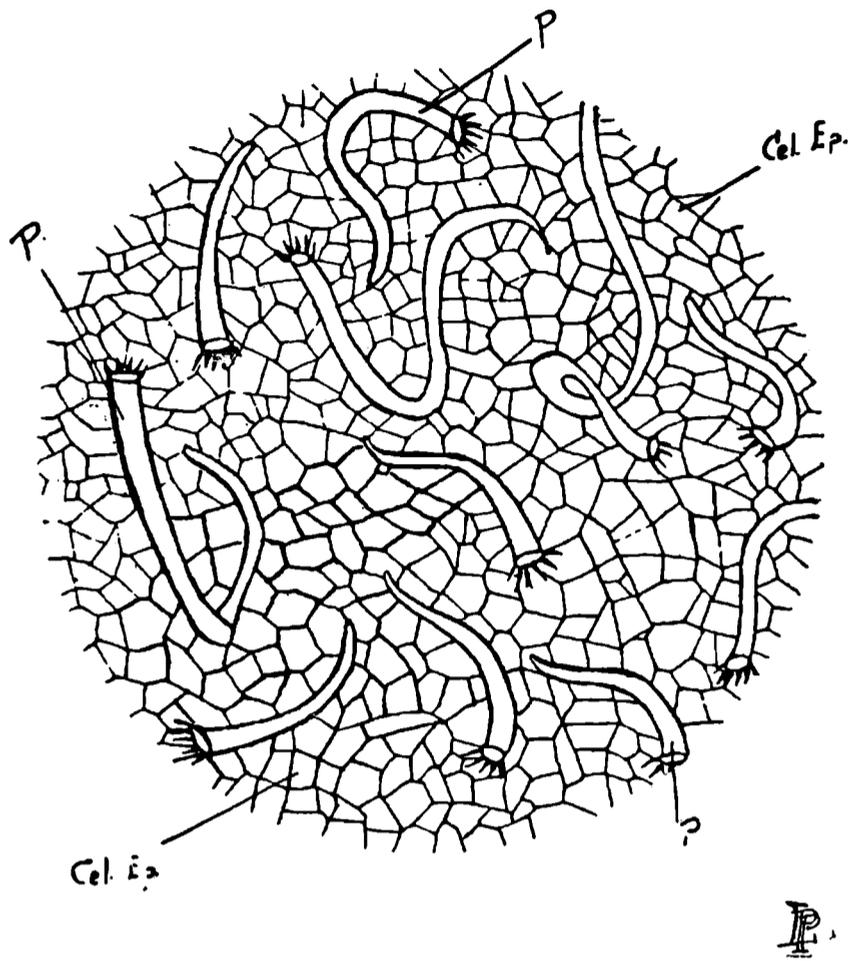


Fig. 3

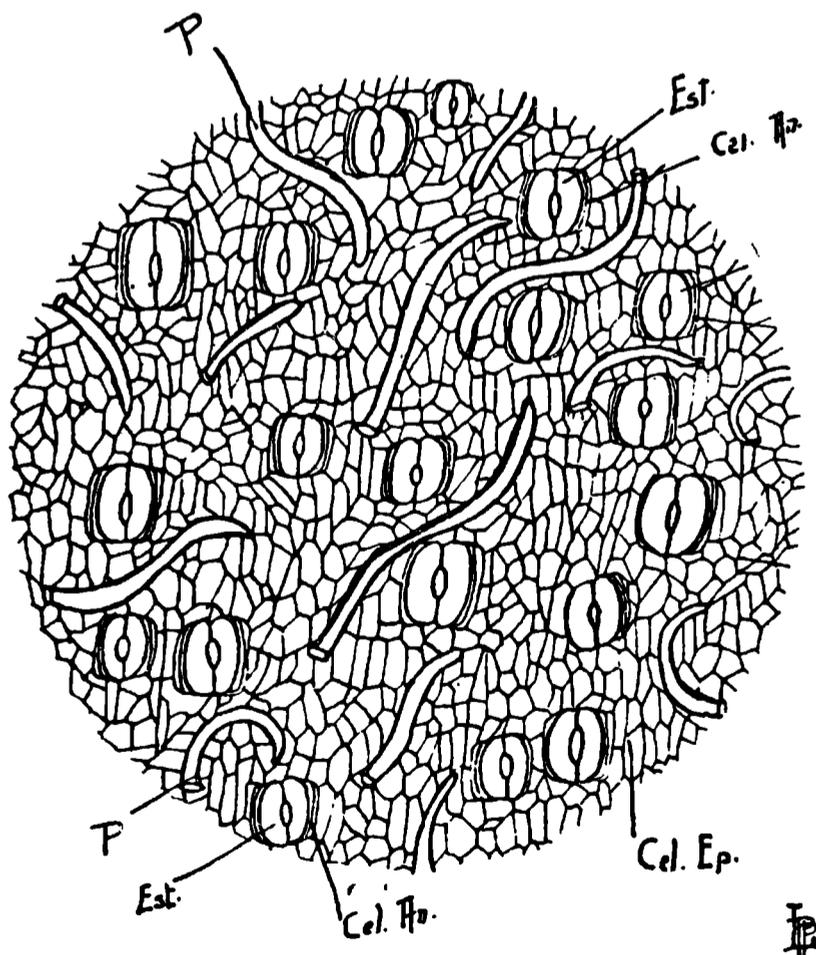


Fig. 4



*Clasificación y caracterización de los taninos.*—Tratándose de sustancias de constitución tan compleja, resulta un poco difícil el poder clasificarlos; de ahí, que se hayan propuesto gran número de clasificaciones, basadas unas en los depósitos, precipitados, coloraciones, productos de descomposición, etc. que dan, por acción de los reactivos, del calor, y otras, por la proporción centesimal de carbono que presentan.

Parece que la clasificación más conveniente, hasta ahora, es la propuesta por Procter, en la que se agrupan los taninos en tres clases, según la acción que sobre ellos ejercen diferentes reactivos:

- a) Taninos pirogálicos,
- b) Taninos catéquicos,
- c) Taninos mixtos,

los cuales pueden caracterizarse, según se haga actuar:

1º <i>El calor.</i>	{	Taninos pirogálicos, dan por descomposición: Acido pirogálico.
		Taninos catéquicos, dan por descomposición: Pirocatequina.
		Taninos mixtos, dan por descomposición: Mezcla de los dos fenoles.
2º <i>Alumbre de hierro</i>	{	Taninos pirogálicos, precipitado azul negro.
		Taninos catéquicos, precipitado verde oscuro.
		Taninos mixtos, precipitado azul o púrpura.
3º <i>Agua de bromo</i>	{	Taninos pirogálicos, no dan precipitado.
		Taninos catéquicos, dan precipitado.
		Taninos mixtos, pueden o no dar precipitado.

*Reacción de Stiasny.*—Para la separación rápida de taninos vegetales, el profesor Stiasny, de Viena, ha propuesto una reacción por medio de la cual se trata de provocar la formación de "tanoformos" (tanino + formol) y de ver la facilidad de precipitación del tanoformo formado, verificando reacciones de coloración en el cuerpo residual.

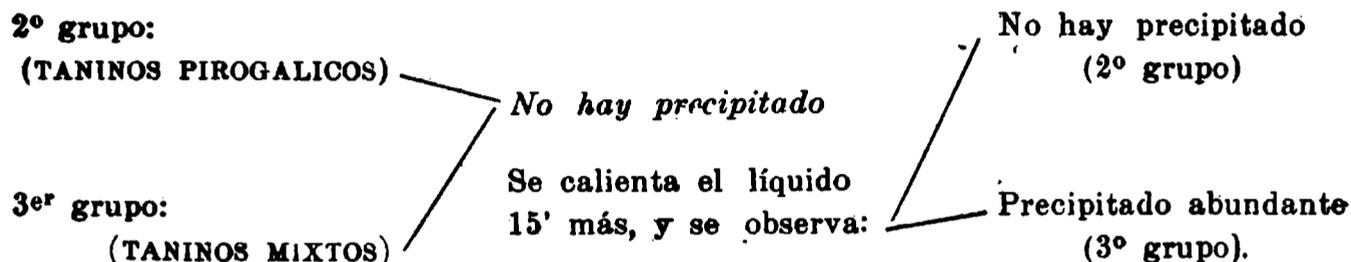
Esta reacción de Stiasny, permite a la vez hacer la diagnosis de los taninos catéquicos y pirogálicos, sobre todo si se está en presencia de taninos mezclados o de composición mixta.

La técnica a seguir, para la caracterización de los taninos vegetales, será la siguiente, según el autor del método: 50 cm<sup>3</sup> de la solución de tanino (al 0,4 %, más o menos), se tratan por 5 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico, más 10 cm<sup>3</sup> de formol, y se calienta por 30' a temperatura de ebullición, en un erlenmeyer, con refrigerante a reflujo.

Se enfría bien y se filtra, si hay precipitado (liq. A).

Se miden luego 10 cm<sup>3</sup> del líquido filtrado (A), al que se agregará 1 cm<sup>3</sup> de alumbre férrico al 1 %, más 5 gr. de acetato sódico, observando el resultado, que puede ser:

1<sup>er</sup> grupo: *Precipitación completa*: no hay coloración, al agregar el alumbre y el acetato.  
(TANINOS CATEQUICOS)



Después de esta clasificación, puede comprobarse el resultado por medio de las reacciones complementarias siguientes:

*Taninos catéquicos: (primer grupo) dividido en dos sub-grupos:*

- 1). Con agua de bromo: da precipitado (líquido A).
- 2). Con ácido acético y acetato de plomo, no hay precipitado (líquido B).

Se miden 5 cm<sup>3</sup> de la solución de tanino (al 2,5 %, más o menos) y se trata por:

Alumbre férrico, directamente. { Primer sub-grupo (1 a): color verde.  
Segundo grupo (1 b): color azul-violado.

*Pirogálicos: (segundo grupo) dividido en dos sub-grupos:*

- 1). Con agua de bromo: no hay precipitado (líquido A).
- 2). Con sulfuro de amonio: hay precipitado (líquido B).

Se miden 5 cm<sup>3</sup> de la solución de tanino (al 0,4 %, más o menos) y se tratan por:

Acido acético y acetato de plomo, y después de filtrar al líquido que pasa, se agrega:

Alumbre férrico { Primer sub-grupo (2 a): ninguna coloración característica.  
Segundo sub-grupo (2 b): coloración propia.

*Mixtos: (tercer grupo) dividido en dos sub-grupos;*

Líquido A, se trata por alumbre férrico y acetato de sodio: da color violeta obscuro.

Se miden 5 cm<sup>3</sup> de la solución de tanino (al 4 %, más o menos) y se trata por:

Agua de bromo            } Primer sub-grupo (3 a): no hay precipitado.  
                              } Segundo sub-grupo (3 b): no hay precipitado.

*El tanino del Curá-mamoel y su caracterización por la reacción de Stiasny.*—La solución al 4 %, más o menos, hervida con ácido clorhídrico y formol, al ser tratada por alumbre férrico y acetato sódico, no dió precipitado, ni coloración.

Descartado el primer grupo de taninos, se calentó a ebullición por 15' y como no se observara precipitación, de por sí quedaba caracterizado el tanino correspondiente al segundo grupo, es decir, al de los taninos pirogálicos; caracterización que fué completada por las siguientes reacciones, efectuadas en la solución acuosa al 2 % del tanino:

Amoníaco: color pardusco, sin precipitado.

Acetato de cobre: precipitado gelatinoso, amarillo-verdoso.

id de uranilo: ppdo. algo gelatinoso, que se nota más en caliente.

id de hierro: precipitado gelatinoso, azul-verdoso.

Agua de bromo: no da precipitación, solución amarillenta.

Alumbre de hierro: formación de precipitado obscuro.

Acido sulfúrico: en frío, da color verde oliva; por adición de NH<sub>3</sub> da color azul-verdoso.

Acido sulfúrico: en frío, da color verde-oliva; y en caliente, da precipitado. Si se agrega, ácido sulfúrico concentrado, forma, en la zona de contacto, un anillo rojizo.

Acido clorhídrico: en frío, un ligero enturbiamiento, que se acentúa al calentar la solución, que luego, al enfriarse, se separa bajo forma de precipitado blanquecino.

Hidrato de bario: da precipitado rojo pardo.

id de calcio: color rosado.

id de potasio: da líquido color marrón obscuro.

id de sodio: da líquido color marrón obscuro.

Reacción de Baeme: positiva. (Solución que contenga en 10 cm<sup>3</sup>, 1 g. de wolframato sódico y 2 gr. de acetato sódico: da con las soluciones con tanino en solución, un precipitado amarillo insoluble en agua.

Cloruro de oro: en frío, da precipitado y comunica al líquido un color rojo intenso.

Nitrato de plata: reducción de plata metálica.

Reacción Carpené: positiva. (Solución saturada a temperatura ordinaria, de acetato de zinc en amoníaco acuoso al 3 %,

da precipitado con los líquidos que contienen tanino).

Reacción Gardiner: positiva. En la zona de contacto, da precipitado rosado, que por agitación desaparece, para luego formarse nuevamente. (Solución concentrada de molibdato amónico, que da ppdo. con los ácidos tánicos).

Cloruro de hierro: se tiñe en rojo obscuro.

id de estaño: da coloración amarilla.

Licor de Fehling: en frío, da color verdoso, pero en caliente hay reducción.

Sulfato ferroso: se colorea en azul.

*Preparación de la solución de tanino de Curá - mamuel.*—Omitíamos decir, que como se trata de sustancias sólidas (troncos y ramas), con las cuales debían ser preparadas las soluciones para las determinaciones del caso, se siguió el procedimiento indicado por Jacomet, es decir, se pesaron

a) 20 g. de corteza y leño;

b) 20 g. de ramas,

estando todas las substaneias ya secas y pulverizadas.

*Evaluación del tanino en el Curá - mamuel.*—Esta determinación se efectuó por separado, en soluciones acuosas tánicas del tronco (leño y corteza) y ramas, siguiendo el método de Lowenthal, modificado por Schroeder, designado como "método manganimétrico", según lo detallado por Lunge en su tratado clásico.

Los datos obtenidos en nuestros ensayos, siguiendo el método expuesto, son los siguientes:

	(Corteza, leño) Troncos	Ramas
Tanino	4,25 %	4,06 %

#### COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS

Varias son las condiciones que deben tenerse presentes para preparar las cenizas que servirán como material de estudio (Fresenius):

a) El vegetal, o las partes de la planta que se incineren, deberán estar muy secas, divididas en pequeños trozos, y si es posible, pulverizadas, y despojadas de toda impureza adherida mecánicamente (arena, arcilla, etc.), (Molliard);

b) Las cenizas contendrán la menor porción posible de partes incineradas incompletamente;

c) La temperatura de incineración debe ser la más baja posible, (rojo sombra), operándose en corriente de aire, ni muy lenta ni muy rápidamente, pues en el primer caso se efectúan reducciones, y en el segundo, parte de las cenizas pueden ser llevadas por la corriente.

Teniendo en cuenta, pues, estas condiciones y siguiendo las demás indicaciones que da Fresenius en su obra para estos casos, se procedió a la obtención de las cenizas necesarias de corteza y de leño, para el ensayo cuali y cuantitativo, dejando el análisis de las cenizas de ramas para mejor oportunidad.

La materia (leño y corteza), perfectamente seca y finamente pulverizada, fué sometida a la incineración, utilizando cápsulas de platino de fondo plano, y en un horno de mufla, calentado al rojo sombra, para evitar posibles pérdidas, fusiones, o transformaciones de fosfatos, cloruros y otros elementos a consecuencia de la acción reductora del carbón, reacción que inevitablemente se produce a temperatura superior a la indicada.

Con el fin de evitar en lo posible dichas pérdidas, se obtuvieron en todos los casos, no cenizas blancas, sino grises, como puede observarse en los resultados finales. Después de terminada la calcinación se regeneraron los carbonatos, se trataron varias veces las cenizas obtenidas, por una solución de carbonato de amonio, calentando luego a bañomaría para expulsar el exceso de reactivo.

Por último, se calentaron ligeramente a fuego directo para eliminar los restos, que aún hubieran quedado de carbonato de amonio y de agua.

Sobre este material así preparado y siguiendo los métodos generales para su análisis llegué a los resultados siguientes:

COMPOSICION DE LAS CENIZAS DEL CURA-MAMOEL

Color de las cenizas	gris	gris
Carbón .	1,54 %	3,79 %
Arena-sílice.	8,52	7,42
Acido clorhídrico en Cl.	7,12	7,97
sulfúrico en SO <sub>3</sub>	3,23	3,43
fosfórico en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	10,08	10,15
,, carbónico en CO <sub>2</sub> .	19,05	18,56
Oxido de hierro en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	1,49	1,03
de aluminio en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	20,04	19,10
de manganeso en MnO	no dosable	ne dosable
de magnesio en MgO.	2,24	1,22
de calcio en CaO	23,40	23,52
de potasio en K <sub>2</sub> O.	2,12	2,09
,, de sodio en Na <sub>2</sub> O	1,05	1,40

## BIBLIOGRAFIA

- A. H. ALLEN, *Commercial Organic Analysis*, Londres, 1898.  
J. ALQUIER, *Analyse élémentaire des substances végétales*. París.  
P. N. ATATA, *Apuntes de Química*. Buenos Aires, 1890.  
H. G. BENNET, *Journ. de Pharm. et Chimie*, XII 398.  
M. BERTHELOT Y ANDRE, *Chimie végétale et agricole*. París, 1899.  
A. CERIOTTI, *Las hojas de Villaresia Megaphylla*. Buenos Aires, 1918.  
TH. CHANDELON, *Tratado de toxicología y química legal*. Madrid, 1889.  
G. DENIGES, *Précis de Chimie analytique*. París, 1907.  
DRAGENDORFF Y SCHLAGDENHAUFFEN, *Analyse chimique des végétaux*.  
M. DUPRE, *Inaugural Dissertation*. Halle 1893.  
M. FREMY, *Encyclopédie chimique*, X. París, 1885.  
R. PRESENIUS, *Traité d'Analyse chimique II*. París, 1909.  
T. FRIEDHEIM, *Précis d'Analyse quantitative des substances minerales*. París, 1906.  
C. A. GRAU, *Análisis de rocas carbonatadas*. La Plata, 1912.  
E. HERRERO DUCLOUX, *Datos sobre la Iodina Rhombifolia*. Buenos Aires, 1911.  
E. Y L. HERRERO DUCLOUX, *Datos analíticos de la Yerba Mate y sus falsificaciones*, Buenos Aires 1915.  
L. JACOMET, *Matières tannantes*. París, 1911.  
JOURNAL DE PHARMACIE ET CHIMIE XXIII, 209; 1912.  
" " " XII, N° 12; 1925. ?  
KLINCKSIECK Y VALETTE, *Code des couleurs*. París, 1908.  
M. MOLLIARD, *Nutrición de la Planta*. París, 1921.  
E. J. POUSSART, *Contribución al estudio de la Colletia Spinosa Lam.* Buenos Aires, 1902.  
L. ROSENTHALER, *Grundzuge der Chemischen Pflanzenuntersuchung*. Berlín, 1904.  
T. J. RUMI, *Datos para el estudio de la tenería y su práctica en la República Argentina*. Buenos Aires, 1910.  
A. C. SCALA, *Manual de manipulaciones de Botánica*. Buenos Aires, 1912.  
F. P. TREADWELL, *Chimie analytique*, II. París, 1912.  
E. TOGNOLI, *Reattivi e reazioni*. Milán, 1916.

## GLUCÓSIDOS

### DATOS GENERALES

En general, se da el nombre de glucósidos a un importantísimo grupo de sustancias orgánicas que en determinadas condiciones pueden desdoblarse en dos o más componentes, uno de los cuales pertenece al grupo de las materias azucaradas y especialmente de la glucosa.

Frankland, en su tratado sobre *Los hidratos de carbono y los glucósidos*, dice que puede aplicarse este término a un gran número de cuerpos que

poseen la propiedad de dar glucosa, y además otros productos, cuando se hidrolizan por los ácidos. Estos compuestos son glucoso-éteres de alcoholes, ácidos, fenoles y corresponden, en su estructura a un simple metil-glucósido, siendo la fórmula general:



en la que R representa un radical orgánico.

Los primeros trabajos que se efectuaron sobre glucósidos fueron los realizados en 1837 por Wolher y Liebig, sobre la amigdalina, que por la acción de la emulsina o por los ácidos diluídos, da ácido cianhídrico, aldehida benzóica y glucosa. Siguen luego: Piria (1839) con el estudio de la salicina; Stas (1839) con el de la florizina, y en 1852, Laurent que reune, bajo el nombre de glucosamidos, todos aquellos cuerpos que daban azúcar entre los productos de desdoblamiento, haciendo notar que los glucósidos bien definidos se desdoblan, pero con absorción de agua.

Por su parte Berthelot al estudiarlos, los llama "sacaridas", no obstante Schlossberger, dió a esta clase de compuestos el nombre de "glucósidos" (1860), con que se les conoce hasta hoy.

Estos cuerpos se extraen generalmente del organismo vegetal, en el cual mucho abundan; pero Fischer, ha podido preparar glucósidos artificiales.

En los vegetales los glucósidos forman, según Pfeffer, substancias difícilmente dializables, que constituyen para las plantas, materiales de reserva, utilizables a medida que son descompuestos por las enzimas que se encuentran separadas en otras células de modo que constituirían reservas alimenticias, o en otros casos, resultarían ser medios de defensa de las plantas, como lo han demostrado Ciamician y Ravenna en 1908, introduciendo glucósidos en las plantas, (maíz y habichuelas), los que son absorbidos y transformados, sin causar daño; y en cambio, introduciendo productos de descomposición (aldehido benzóico, hidroquinona, ácido salicílico, etc.) actúan como venenos; de lo cual deducen que la formación de glucósidos en los vegetales, parece tener el efecto de paralizar la acción tóxica de ciertas substancias. En 1909, los mismos Ciamician y Ravenna demostraron también que haciendo absorber al maíz saligenina, ésta se transforma, en parte, en su glucósido.

No sólo son susceptibles de desdoblarse bajo la influencia de los ácidos minerales diluídos, sino además por la acción de los álcalis y fermentos solubles (diastasas, enzimas).

Los azúcares que engendran por hidrólisis, son de naturaleza variadísima (glucosas, hexosas, pentosas, etc.), y por ésto es que existe un gran número de glucósidos en los que la naturaleza del azúcar aún no ha sido bien

definida, y cuya fórmula es incierta a causa de la dificultad de obtenerlos al estado de pureza.

Hay, sin embargo, algunas indicaciones que pueden servir de guía en las investigaciones; Bourquelot ha comprobado que cuando una diastasa puede desdoblar varios glucósidos, éstos están constituídos por una molécula idéntica de azúcar y un mismo agrupamiento molecular; y Reuten, dice que la velocidad de hidrólisis de un glucósido es retardada por la presencia de un azúcar idéntica a la que contiene el mismo, habiendo aplicado este método a la investigación de azúcares glucosídicos.

### CLASIFICACIÓN DE LOS GLUCÓSIDOS

Según Guareschi, podrían clasificarse los glucósidos de la manera siguiente:

I. Glucósidos alcohólicos.—Son glucósidos que pueden considerarse como éteres metílicos o etílicos del glucósido, y otros como alcoholes polivalentes, por ejemplo:

Alcoholes - glucósidos de *Fischer*  
Metilglucósido  $C_6H_{11}(OCH_3)O_6$   
Quebrachita.

II. Glucósidos de la salicina.—Derivan de fenoles o alcoholes, fenoles:

Amigdalina	Genziapícrina	Populina
Arbutina	Iridina	Salicina
Æsculina	Naringina	—

Cristalizan bien, y casi todos dan, por desdoblamiento, glucosa y un producto cristizable.

III. Glucósidos de la digital, o venenos del corazón:

Covalamarina	Eleboreina	Ubania
Digitalina	Eleborina	—
Digitoxina	Estrofantina	—

Son, en general, cristalizables y venenos potentísimos.

IV. Resino-glucósidos o glucósidos resinosos:

Colocintina	Resina de jalapa
Podofilina	dé "escamonea

Son glucósidos amorfos, usados al estado impuro, bajo la forma de resinas.

V. Grupo de la saponina:

Ciclamina	Parrillina
Escilaina	Saponinas

Son glucósidos que dan con el agua una solución opalina y que, agitadas, dan espuma. Por desdoblamiento, dan glucosa y una substancia que parece pertenecer a las de la serie grasa.

Existen muchas plantas que contienen "saponina", o un glucósido muy semejante.

VI. Glucósidos colorantes, o que dan derivado quinónico:

Acido carmínico	Indican
Frangulina	Quercitina
Glucósidos de azafrán	—

VII. Glucósidos tánicos o glucotánicos.—Son taninos que parecen poseer la función glucosídica, y que por desdoblamiento, dan un azúcar y un ácido orgánico:

GLUCOSIDO:	PRODUCTO DE DESDOBLAMIENTO:
Acido cafetánico	Azúcar + Acido caféico
quinotánico	+ cincónico
„ quercitánico	+ gálico

Al hacer el estudio de estos taninos, se ve que no son verdaderos glucósidos, como ya se ha demostrado para algunos ácidos, pudiendo en cambio, admitirse que se hallan en el vegetal al estado de glucósidos complejos.

VIII. Glucósidos azoados:

Acido amigdálico  
Glicirrizina  
Solanina.

IX. Glucósidos azoados y sulfurados:

Glucotropeolina  
Sinigrina.

X. Glucósidos terpénicos:

Picrocrocina. (Poco numerosos).

Es esta una clasificación basada, ora en las propiedades generales de unos cuantos glucósidos, ora en los productos de desdoblamiento, o bien según la diversa constitución química.

Dragendorff y Schlagdenhauffen, reúnen a los glucósidos del modo siguiente:

I. Glucósidos diversos:

Cyclopina  
Rhimanthina y otros.

II. Glucósidos azoados: solubles en alcohol, que dan productos gaseosos, al desdoblarse:

Amygdalina	Mironato de potasio
Laurocerasina	Sinalbina, etc.

III. Glucósidos no azoados: que dan, por desdoblamiento, glucosa y compuestos volátiles:

Ericolina  
Menyanthina, etc.

IV. Glucósidos, cuyos productos de desdoblamiento son poco volátiles o fijos, o inodoros:

Arbutina.	Dulcamarina	Melanthina
Colocyntina	Æsculina	Populina
Coniferina	Fraxina	Salicina
Dafnina	Heleborina	Saponina
Convalarina	Hesperidina	Seneguina
Digitonina	Glicyrricina	Smilacina y otros.

Pero Frankland y Armstrong dan una clasificación más racional, pues se funda en los productos de la hidrólisis, sean alcoholes, fenoles, aldehidas, sapogeninas, etc., como puede verse en la tabla que va a transcribirse en las páginas siguientes:

Glucósido			Productos de hidrólisis
			<b>FENÓLES</b>
Arbutina	$C_{12}H_{16}O_7$	200°	Glucosa + Hidroquinona
Baptisina	$C_{26}H_{32}O_{14}$	240°	Ramnosaa + Baptigenina
Glycyfilina.	$C_{24}H_{24}O_9$	175°	Ramnosaa + Floretina
Hesperidina.	$C_{50}H_{60}O_{27}$	251°	Ramnosaa + 2 Glucosa + Hesperetina
Iridina	$C_{24}H_{23}O_{13}$	208°	Glucosa + Iridigenina
Metil-arbutina.	$C_{13}H_{18}O_7$	175°	Glucosa + Hidroquinona metil-éter
Narinjina	C H O ?	170°	Ramnosaa + Glucosa + Narigenina
Floridzina	$C_{21}H_{24}O_{10}$	170°	Glucosa + Floretina
			<b>ALCOHOLES</b>
Coniferina	$C_{16}H_{22}O_8$	185°	Glucosa + Coniferil-alcohol
Populina.	$C_{20}H_{22}O_8$	180°	Glucosa + Saligenina + Acido benzóico
Salicina .	$C_{18}H_{18}O_7$	201°	Glucosa + Saligenina
Siringina.	$C_{17}H_{24}O_9$	191°	Glucosa + Siringenina
			<b>ALDEHIDAS</b>
Amygdalina	$C_{30}H_{27}O_{11}N$	200°	2 Glucosa + d — Mandelonitrilo
Dhurrina	$C_{14}H_{17}O_7N$	—	Glucosa + p — Oximandelonitrilo
Helecina.	$C_{13}H_{16}O_7$	—	Glucosa + Aldehida salicilica
Linamarina.	$C_{10}H_{17}O_6N$	141°	Glucosa + Acetona cianhidrina
Prulaurasina. .	$C_{14}H_{17}O_6N$	122°	Glucosa + Racémico-mandelonitrilo
Prunasina	$C_{14}H_{17}O_6N$	147°	Glucosa + d — Mandelonitrilo
Salinigrina .	$C_{13}H_{16}O_7$	195°	Glucosa + m — Oxibenzaldehida
Sambunigrina .	$C_{14}H_{17}O_6N$	151°	Glucosa + l — Mandelonitrilo
Vicianina.	$C_{19}H_{25}O_{10}N$	160°	Glucosa + Arabinosa + d — Mandelonitrilo
			<b>ACIDOS</b>
Convolvulina	$C_{54}H_{96}O_{27}$	150°	Glucosa + Acido convolvulínico + Rodeosa
Gaulterina	$C_{14}H_{18}O_8$	100°	Glucosa + Metilsalicilato

Glucósido			Productos de hidrólisis
Jalapina.	$C_{44}H_{56}O_{16}$	131°	Glucosa + Acido jalapínico
DERIVADOS DE LA OXYCUMARINA			
Æsculina	$C_{16}H_{16}O_9$	205°	Glucosa + Æsculetina
Dafnina .	$C_{16}H_{16}O_9$	200°	Glucosa + Dafnetina
Fraxina .	$C_{16}H_{18}O_{10}$	320°	Glucosa + Fraxetina
Scopolina	$C_{22}H_{28}O_{14}$	218°	2 Glucosa + Escopoletina
Skimmina	$C_{15}H_{16}O_8$	210°	Glucosa + Skimmetina
DERIVADOS DE LA OXYANTRAQUINONA			
Frangulina.	$C_{21}H_{20}O_9$	228°	Ramnosa + Emodina
Poligonina .	$C_{21}H_{20}O_{10}$	202°	Glucosa + Emodina
Acido ruberítrico.	$C_{26}H_{28}O_{14}$	258°	Glucosa + Alizarina
Rubiadina	$C_{21}H_{20}O_9$	—	Glucosa + Metilxanthofurfurina
DERIVADO DE LA OXIFLAVONAS			
Apiina.	$C_{26}H_{28}O_{14}$	228°	Apiosa + Apigenina
Campferitrina (Robinina)	$C_{33}H_{40}O_{19}$	201°	Glucosa + 2 Ramnosa + Campferal
Acido euxántico .	$C_{19}H_{16}O_{10}$	—	Acido glucorónico + Euxantosa
Fustina .	$C_{36}H_{26}O_{14}$	218°	Ramnosa + Fisetina
Gosypitrina.	$C_{21}H_{20}O_{13}$	—	Glucosa + Gosipetina
Incarnatrina	$C_{21}H_{20}O_{12}$	242°	Glucosa Quercitina.
Isoquer	$C_{21}H_{20}O_{12}$	217°	Glucosa + Quercitina
Lotusina.	$C_{28}H_{31}O_{16} N$	—	2 Glucosa + HCN + Lotoflavina
Quercimeritrina .	$C_{21}H_{20}O_{12}$	217°	Glucosa + Quercitina
Quercitina	$C_{31}H_{20}O_{11}$	183°	Glucosa + Ramnosa + Quercitina
Rutina	$C_{27}H_{30}O_{16}$	184°	Glucosa + Ramnosa + Quercitina
Serotrina.	$C_{31}H_{20}O_{13}$	245°	Glucosa + Quercitina
Soforina.	$C_{27}H_{30}O_{16}$	—	Glucosa + Ramnosa + Soforetina

Glucósido			Productos de hidrólisis
Thujina .	$C_{21}H_{20}O_{11}$	183°	Quercitina + vestigios de otro glucósido
Xanthoramnina	$C_{34}H_{42}O_{20}$	—	2 Ramnosa + Galactosa + Ramnetina
ACEITES DE MOSTAZA			
Glucoqueirolina	$C_{11}H_{22}O_{11}NS_3K, H_2O$	160°	Glucosa + Queirolina
Glucotropeolina	$C_{14}H_{18}O_9 NS_2K$	—	Glucosa + Bencilisotiocianato + $KHSO_4$
Sinalbina	$C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2$	138°	Glucosa + Sulfato ácido de sinapina + Acriliso- tocianato
Sinigrina	$C_{10}H_{16}O_9 NS_2K$	126°	Glucosa + Alilisotiocianato + $KHSO_4$
ANTHOCIANOS			
Cianina .	$C_{27}H_{30}O_{16}$	203°	2 Glucosa + Cianidina
Delfinina.	$C_{41}H_{38}O_{21}$	200°	2 Glucosa + Acido 2 p — Oxibenzóico + Delfinidina
Idaina.	$C_{21}H_{20}O_{10}$	—	Galactosa + Cianidina
Malvina .	$C_{29}H_{34}O_{17}$	165°	2 Glucosa + Malvidina
Mirtilina	$C_{22}H_{22}O_{12}$	—	Glucosa + Mirtilidina
Ænina.	$C_{28}H_{24}O_{12}$	—	Glucosa + Ænidina
Pelargonina	$C_{27}H_{30}O_{15}$	180°	2 Glucosa + Pelargonina
GRUPO DE LA DIGITALIS			
Cimarina.	$C_{30}H_{44}O_9$	138°	Cimarosa (Digitoxosa metiléter) + Estrofantidina
Digitalina. .	$C_{35}H_{56}O_{14}$	217°	Glucosa + Digitalosa + Digitalogenina
Digitognina	$C_{54}H_{92}O_{28}$	225°	Glucosa + Galactosa + Digitogenina
Digitoxina .	$C_{34}H_{54}O_{11}$	145°	2 Digitosa + Digitoxigenina
Gitalina .	$C_{28}H_{48}O_{10}$	155°	Digitoxosa + Anhidrogitaligenina
Gitina	$C_{54}H_{92}O_{28}$	265°	2 Galactosa + Digitogenina
Gitagnina	$C_{49}H_{80}O_{23}$	272°	3 Galactosa + Pentosa + Gitogenina
Estrofantina	$C_{36}H_{54}O_{15}$	—	Estrofantibiosa metiléter + Estrofantidina
SAPOGENINAS			
Agrostema sapotoxina .	$(C_{17}H_{26}O_{10})_2$	—	Azúcares + $C_{10}H_{16}O_2$

Glucósido			Productos de hidrólisis
Caulofilosaponina.	$C_{66}H_{104}O_{17}$	—	—
Caulosaponina.	$C_{64}H_{88}O_{17}$	—	—
Digitognina.	$C_{64}H_{92}O_{28}$	—	2 Glucosa + Galactosa + Digitogenina
Digitosaponina.	$C_{64}H_{92}O_{28}$	—	Pentosa + Digitosapogenina
Gypsofila (Levant-sapotoxina).	$(C_{17}H_{28}O_{16}, H_2O)_2$	—	Glucosa + Galactosa + $C_{10}H_{16}O_2$
$\alpha$ Hederina.	$C_{42}H_{66}O_{11}$	—	Arabinosa + Ramnosa + $\alpha$ Hederogenina
Jegsaponina.	$C_{56}H_{80}O_{26}$	—	Glucosa + Acidos glucorónicos + 2 Sapogeninas
Parrillina.	$C_{28}H_{44}O_{10}$	—	2 Azúcares + Parigenina $C_{28}H_{46}O_4$
Pitosterolinas.	$C_{33}H_{56}O_6$	—	Glucosa + $\alpha$ -SistoteroI
Polisciasaponinas.	$C_{22}H_{36}O_{10}$ y $C_{25}H_{42}O_{10}$	—	—
Acido quillaico ?	$C_{19}H_{30}O_{10}$	—	—
Quillaya sapotoxina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	—
Saporubina.	$(C_{18}H_{28}O_{10})_4$	—	Azúcares + $C_{14}H_{22}O_2$
Sarsasaponina.	$C_{44}H_{76}O_{20}, 7H_2O$	—	3 Glucosa + Sarsasapogenina $C_{26}H_{41}O_2H_2O$
Smilacina	CHO?	—	—
			VARIOS
Aucubina	$C_{13}H_{19}O_8$	—	Glucosa + Aucubigenina
Barbaloina.	$C_{20}H_{18}O_9$	—	d. Arabinosa + Aloemodina
Calmatambina.	$C_{19}H_{28}O_{13}$	144°	Glucosa + Calmatambetina
Datisceina.	$C_{21}H_{24}O_{11}$	190°	Ramnosa + Datiscetina
Dibenzoilglucosilosa.	$C_{26}H_{28}O_{12}, H_2O$	148°	Glucosilosa + Acido benzoico
Genciina.	$C_{25}H_{38}O_{14}$	274°	Glucosa + Xylosa + Gencianina
Genciopirina.	$C_{16}H_{20}O_9$	191°	Glucosa + Genciogenina
Ginocardina	$C_{15}H_{19}O_9N$	162°	Glucosa + HCN + $C_6H_8O_4$
Indican	$C_{14}H_{17}O_6N$	100°	Glucosa + Indoxyl
Quinovina	$C_{30}H_{48}O_8$	—	Quinovosa + Acido quinoaico
Saponarina.	$C_{15}H_{14}O_7$	—	Glucosa + Saponaretina
Vernina.	$C_{10}H_{18}O_5.N_6$	—	d — Ribosa + Guanina

Behal y Valeur, distinguen a los glucósidos según la naturaleza del azúcar formado y según la presencia o ausencia de ázoe en la molécula, reuniéndolos en cuatro grupos, conforme sea que estos cuerpos den por desdoblamiento:

- a) Una hexosa y una substancia no azoada (glucósidos no azoados);
- b) Una hexosa y una substancia azoada (glucósidos azoados);
- c) Una pentosa (pentósidos);
- d) Una pentosa y una hexosa (glucósidos mixtos).

I. Glucósidos no azoados:

Acido ruberítrico	Convalamarina	Genciopicrina
Arbutina	Crocina	Glyzirrizina
Aucubina	Chicorcina	Heleborina
Boldina	Dafnina	Jalapina
Bryonina	Digitalina	Polygonina
Caincina	Æsculina	Salicina
Cocacitrina	Estrofantina	Saponinas
Colocintina	Fraxina	Saponarina
Coniferina	Gaultherina	Vincetoxina

II. Glucósidos azoados, que se dividen en:

- 1) Glucósidos cianogenéticos, que son susceptibles de dar por hidrólisis, ácido cianhídrico:

Amigdalina	Lotusina	Vicianina
Dhurrina	Prulaurasina	—

2) Otros glucósidos:

Acido micrónico	Lupanina	Sinalbina
Indican	Quitina	Solanina

III. Pentósidos:

Daticina	Glicyfilina	Moringina
Frangulina	Miricitina	Quercitina
—	—	Quinovina

IV. Glucósidos mixtos:

Apiina	Ramneguina
Hesperidina	Robinina

Se deduce de todo esto, que existen dudas acerca del modo de clasificar estos cuerpos, pues como afirma Guareschi, nos hallamos aún en cierne (“un innanzi”), en cuanto al estudio químico de los glucósidos, no siendo por tal causa posible proponer una verdadera clasificación científica.

Son, en general, sólidos, cristalizables o no, y no volátiles. Insolubles en éter, solubles en agua y en alcohol, y ópticamente activos. Pocos reducen directamente al licor cupro-potásico y el nitrato de plata amoniacal, pues la mayoría no reducen sino después de hidrólisis por ácidos minerales diluidos y en caliente, o de fermentos solubles.

Por los ácidos concentrados, también se desdoblan, pero generalmente se obtiene el anhídrido del azúcar en que se desarrolla en cada caso: así, de la glucosa, se obtiene la glucosana  $C_6H_{10}O_5$ .

Por lo general tóxicos, los glucósidos, son hidrolizados en el intestino; y a veces, se presenta el caso de que el glucósido es venenoso, mientras que los productos de su hidrólisis son inofensivos.

## SAPONINAS Y SAPOGENINAS

### GENERALIDADES

Entre las propiedades generales de cierto grupo de glucósidos, se observa la de formar espuma abundante y persistente al ser agitados en solución acuosa o hidro-alcohólica, como si se tratara de una solución de jabón, que etimológicamente viene del latín *saponis*, *saponem*, de donde el nombre de *saponinas* para aquellos glucósidos que posean la citada propiedad.

Esta propiedad, que puede llegar a ser característica tratándose de saponinas, fué la que me indujo a sospechar la presencia de alguna saponina en el Curá-mamoel, desde que, al iniciar los ensayos preliminares con las soluciones acuosas o hidro-alcohólicas, y especialmente con las primeras, obtenía por agitación del recipiente, una espuma abundantísima y tan persistente que llegaba a durar hasta 15 y 20 días. Y es la importancia que hoy en día han adquirido las saponinas, por sus muchas aplicaciones industriales, lo que me ha inducido en esta oportunidad a realizar algunos trabajos de investigación acerca de la existencia y caracterización de la saponina del Curá-mamoel.

*Historia.*—La saponina es un glucósido que parece estar muy difundido en el reino vegetal, pues según Ed. Shaer (1913) estos cuerpos han sido señalados por lo menos en setenta familias vegetales.

Su existencia ha sido constatada por diversos investigadores, que la designaron con nombres distintos, por considerar cuerpos diferentes las sustancias estudiadas, así Bley y Bussy han demostrado su presencia en la Saponaria de Oriente (*Gypsophilla Struthium*); Henry y Boutron, la aislaron de la corteza del Quillay, o Palo de Panamá, o Palo de jabón

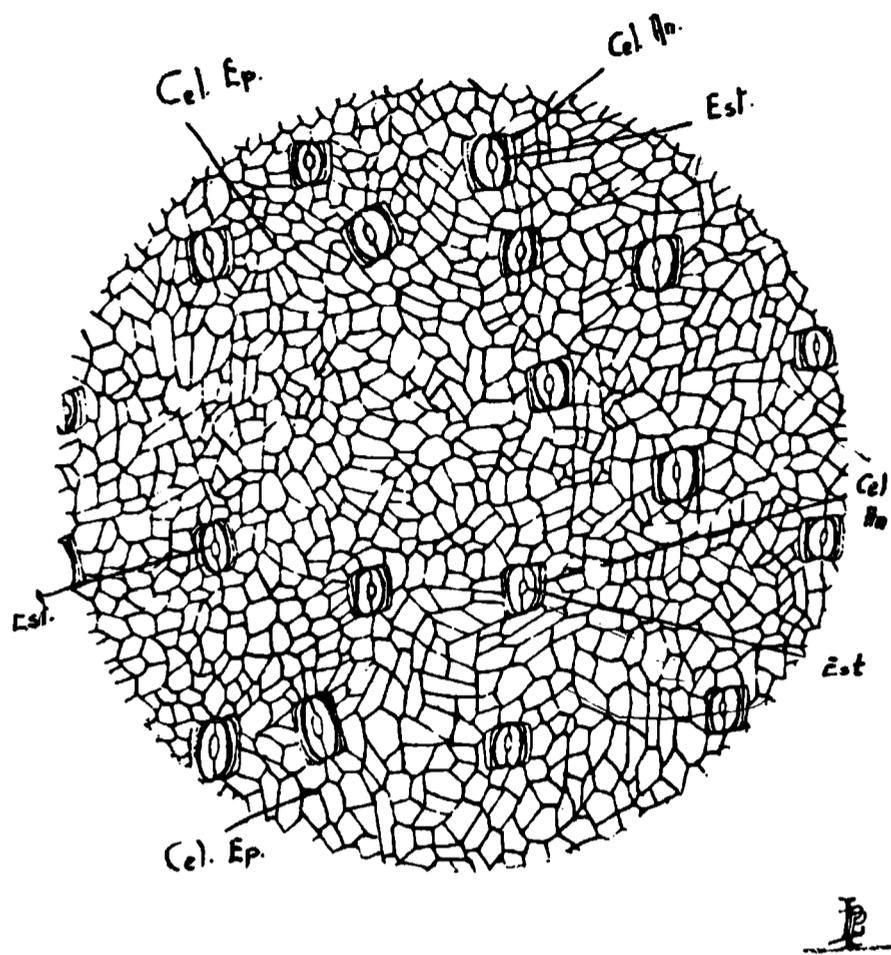


Fig. 5

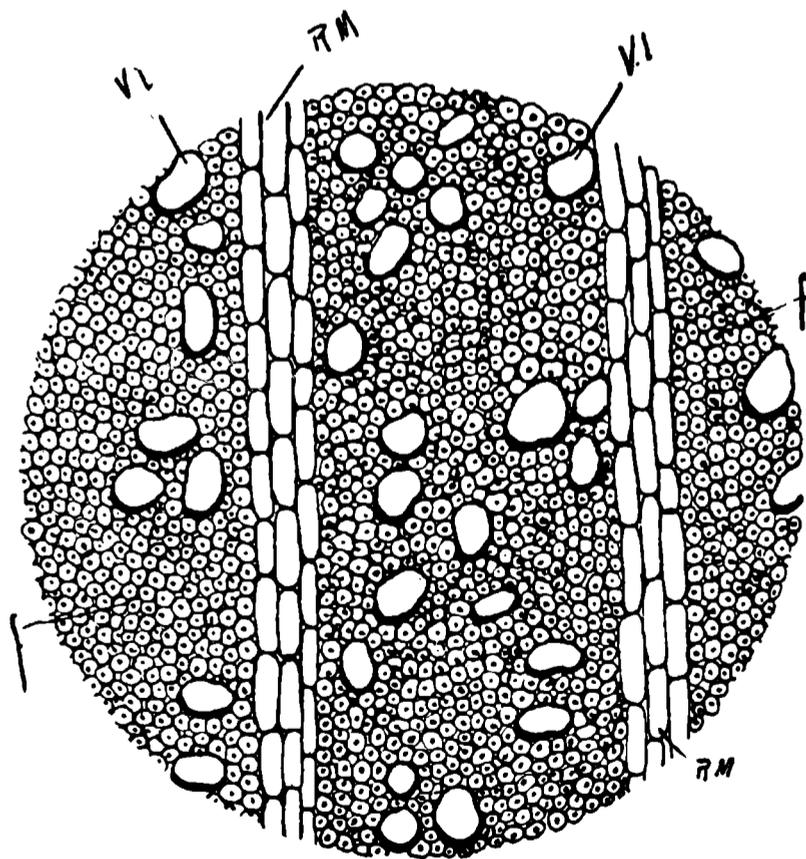


Fig. 6



(*Quillaya Smegmadermus*); Schrader la extrajo de la saponaria (*Saponaria officinabilis*); Braconnot, afirma que existe en la corteza de los *S. gymnocladus* y *S. canadensis*.

También parece hallarse formada en varias plantas del género *Lychnis*, como ser los *L. Llos. Cucull.*, *Agrostemma Githago*, *L. chalcedónica*, y *L. didia*; así como también en la *Silene Nutans*, *Dianthus caryophyllus*, *D. Carthusianorum*, *G. altissima*, *Anagallis arvensis*, *G. acutifolia* y *A. caerulea*.

Fremy, en 1835, obtuvo de las castañas de Indias, un cuerpo semejante a la saponina que Bussy había extraído de la Saponaria de Egipto, la que en efecto, se comprobó más tarde que era una verdadera saponina.

Según Malapert, se halla en los ovarios durante la floración, y en el pericarpio del fruto inmediatamente después de la caída de los pétalos; opiniones que han sido controvertidas por Rochleder, quien asegura que existe en los cotiledones de las castañas de las Indias, un principio amargo, la *argirescina*, y una materia colorante amarilla, la *afrodescina*, siendo esta última, según este autor, lo que Fremy ha debido confundir con la saponina.

Por otra parte Bolley, afirma que la *seneguna* retirada de la raíz de polígala, así como el ácido poligálico de Quevenne, no son otra cosa que saponinas; y Scharling ha designado con el nombre de *gitoglina*, la saponina de la "nielle" (*Agrostemma Githago*) del trigo.

En 1901 Kobert y sus alumnos, hacen investigaciones sobre las saponinas que hallan, entre otros, en los vegetales siguientes: *Camellie cheifera*, *Aesculus Hippocastanum*, *Sapindus Mukurosi*, *Acacia coneina*, *Balanites Roxburghii*, *Barringtonia Vrisei*; y en 1910, Halberkam estudia la saponina de los granos del té de Assamta.

Sigue luego, en 1913, Ed. Schaer, quien, como ya se ha dicho, hace notar que las saponinas habían sido señaladas por lo menos en 70 familias vegetales, no estando aún perfectamente definido el rol que ellas desempeñan en las plantas como cuerpos de naturaleza glucosídica.

#### *Plantas indígenas (o aclimatadas) que contienen saponina*

(Extractadas de *Investig. fitoquímicas* por J. A. DOMÍNGUEZ y otros, e incorporado el *Curá-mamoel*, por L. P. P.)

<i>Acacia bonariensis</i> Gill.	<i>Cestrum pseudoquina</i> Mart.
<i>Anagallis arvensis</i> L.	<i>Cestrum pubens</i> Griseb.
<i>Argemone mexicana</i> L.	<i>Colletia cruciata</i>
<i>Aristolochia triangularis</i> Cham.	<i>Colletia spinosa</i>
<i>Bauhinia Candicans</i> Benth.	<i>Crinodendron Patagua</i> Mol.
<i>Britoa Sellowiana</i> Berg.	<i>Crysoyllum lucumifolium</i>
<i>Carica quercifolia</i> St. Hil.	<i>Croton Picnocephalus</i> Baill.
<i>Cestrum Parqui</i> L'Herit.	<i>Cryptocarya Peumus</i> Nees.

<i>Duranta Lorentzii</i> Griseb.	<i>Salix chilensis</i> Mol.
<i>Erodium malacoides</i> Willd.	<i>Salpichroa romboides</i> Gill y Hock
<i>Erythrina fulcata</i> Benth.	<i>Sambucus australis</i> Cham. y Schlecht.
<i>Feijoa Sellowiana</i> Berg.	<i>Schinus Molle</i> L.
<i>Gleditschia amorphoides</i> G.	<i>Scutia buxifolia</i> Reiss
<i>Lantana Camara</i> L.	<i>Solanum angustifolium</i> Lam.
<i>Mikania scandens</i> L.	<i>Solanum bonariense</i> L.
<i>Nectandra angustifolia</i> Ness.	<i>Solanum eleagnifolium</i> Cav.
<i>Parkinsonia aculeata</i> L.	<i>Solanum Glaucum</i> Don.
<i>Paullinia elegans</i> Camb.	<i>Solanum nigrum</i> L.
<i>Phytolacca dioica</i> L.	<i>Tropaeolum pentaphyllum</i> Lam.
<i>Phytolacca tetramera</i> Hauman.	<i>Ulex europaeus</i> L.
<i>Polycarpon tetraphyllum</i> L.	<i>Vernonia polyanthes</i> Ness
<i>Polimnia silphioides</i> D. C.	<i>Vicia graminea</i> Smith
<i>Quillaja saponaria</i> Mol.	<i>Ocotea acutifolia</i> Ness.
<i>Rumex crispus</i> L.	

#### MÉTODOS DE EXTRACCIÓN E INVESTIGACIÓN

Podrían aplicarse los métodos generales de extracción de glucósidos o bien los indicados por cada investigador, según fuera el vegetal que sometían a estudio.

Los primeros serían los que se enumeran a continuación:

1. Los glucósidos cristalizables y solubles en alcohol o en agua, se extraen tratando la planta con agua o alcohol, concentrando el líquido y haciendo digerir el residuo en PbO hasta que esté convenientemente decolorado.

Después de precipitado el plomo con ácido sulfúrico, y los últimos vestigios con sulfuro de bario o con hidrógeno sulfurado, se filtra, evapora y recristaliza el producto.

2. Otras veces se utiliza la insolubilidad del glucósido en éter, y entonces tratando por este solvente orgánico, la extracción alcohólica concentrada, se obtiene la precipitación del glucósido el cual puede purificarse por recristalizaciones en alcohol.

3. En otros casos, se aprovecha el hecho de que muchos glucósidos no dan precipitado con el acetato básico de plomo, mientras que con este reactivo precipitan las materias colorantes y astringentes.

Hecha la decocción con agua, se precipita con acetato básico de plomo; en el líquido se elimina el plomo con ácido sulfúrico, se filtra de nuevo y se evapora hasta cristalización.

4. En ciertos casos, el acetato básico de plomo da precipitado con el glucósido, y se aprovecha esta propiedad; por tanto, se hace hervir la parte del vegetal con alcohol, se trata luego con acetato neutro de plomo,

se filtra y se precipita; el filtrado es tratado por acetato básico de plomo. En este segundo precipitado, se halla el glucósido, el cual es suspendido en agua. Con hidrógeno sulfurado se elimina el plomo, se filtra y por evaporación se cristaliza el glucósido.

5. Otras veces se adiciona a la solución acuosa, o al extracto acuoso del vegetal, sulfato sódico, sulfato de magnesio o cloruro de sodio. El glucósido precipita, y luego se hace recrystalizar en agua, es decir, que se obtiene el glucósido insolubilizado por sales neutras.

6. Al extracto acuoso del vegetal, después de haber eliminado las materias extractivas por acetato neutro de plomo (cuyo exceso se elimina por hidrógeno sulfurado), se agrega tanino. El tanato del glucósido se separa y se pone a digerir con óxido de plomo, que retiene el tanino. Se agota por alcohol, el cual, por evaporación, abandona el glucósido.

7. Puede aplicarse el método por simple evaporación, que consiste en agotar el extracto alcohólico por éter acético saturado de agua, el cual disuelve, gracias a esta agua, los glucósidos sin recargarse mucho de materias extractivas. Se evapora y se hace recrystalizar en éter acético anhidro, que también disuelve el glucósido.

En cuanto a estos métodos de extracción, cabe advertir que aún no pueden generalizarse, aunque en todos los casos deben basarse en el empleo de disolventes neutros que no tengan acción hidrolizante.

El grupo de las saponinas, dice Rosenthaler, hace excepción, desde que existe cierto número de métodos aplicables, especialmente en el caso de que exista saponina en un vegetal.

*Método Dragendorff.*—Las materias, finamente divididas, se mezclan con ácido sulfúrico diluído, hasta que presenten reacción netamente ácida, dejando el todo en digestión algunas horas a  $+ 50^{\circ}$ ; se exprime el líquido, repitiendo el tratamiento.

Los líquidos ácidos reunidos, se concentran hasta consistencia siruposa, y a este residuo, se le trata por alcohol a  $95^{\circ}$ , dejando en digestión por 24 horas. La adición de alcohol determina la precipitación de materias que se separan por filtración, y el residuo se lava sobre el filtro con alcohol a  $70^{\circ}$ .

El alcohol es separado por destilación y el residuo acuoso y ácido, es diluído con agua, si es preciso, y se agota con distintos disolventes orgánicos en la forma que a continuación se indica:

1.) *Agotamiento por éter de petróleo* (residuo en sol. ácida).

Residuo cristalizado;  
Residuo amorfo;  
Residuo líquido.

Se separa el líquido acuoso proveniente del tratamiento con éter de petróleo y el residuo se agota por bencina, que se decanta y evapora.

2) *Agotamiento por bencina* (residuo sol. ácida).

Residuo cristalino;  
Residuo amorfo.

La solución acuosa procedente del tratamiento por bencina, es agotada por cloroformo, y como en los casos anteriores, se separa y evapora, pudiéndose obtener:

Residuo cristalizado;  
Residuo amorfo: Saponina (entre otros)..

En este residuo se pueden practicar las reacciones específicas de la saponina, que puede hallarse también en el agotamiento en solución alcalina; pues el líquido resultante de los tratamientos anteriores, es agitado con éter de petróleo para eliminar los vestigios de cloroformo que pudiera contener y luego de separado el petróleo, se alcaliniza con amoníaco.

Esta solución alcalina es agotada por éter de petróleo.

3) *Agotamiento por éter de petróleo* (residuo sol. alcalina).

Residuo sólido y cristalizado;  
Residuo sólido y amorfo;  
Residuo líquido y aromático.

El líquido separado de la extracción anterior, se agota con bencina.

4) *Agotamiento por bencina* (residuo sol. alcalina).

Residuo cristalino;  
Residuo amorfo.

Después de la separación de la bencina, el líquido restante se trata por cloroformo.

5) *Agotamiento por cloroformo* (residuo sol. alcalina).

En el líquido de la extracción clorofórmica, se hace una extracción con alcohol amílico.

6) *Agotamiento por alcohol amílico* (residuo sol. alcalina).

*Saponina* (entre otros)

*Método de Stas - Otto.*—Este método no está exento de dificultades, ante todo porque el éter es un medio de disolución inadecuado para muchos glucósidos y alcaloides, por cuya causa conviene adicionarlo de cloroformo; éste por agitación produce fácilmente y más que el éter, emulsiones, aconsejándose por eso el método de perforación (que también es útil para el éter). Se asegura el perforador con un tapón de corcho en e:

cuello de un baloncito conteniendo 40-50 cm<sup>3</sup> de cloroformo; se coloca un poco de éste en el perforador, y luego la solución acuosa. Se liga el perforador a un refrigerante de reflujo y se calienta el baloncito en baño de vapor, de modo que caigan 30-40 gotas por minuto en el perforador, pudiendo calcularse en 2 horas la duración del proceso.

Una de las mayores dificultades del método de Stas - Otto, consiste en que hay cuerpos que tanto por ebullición con ácidos como por la acción de los álcalis en frío, sufren desdoblamientos. Y por otra parte el método da lugar a la crítica de que numerosos glucósidos y cuerpos amargos, parte en agua y parte en alcohol, no son solubles y no pasan por agitación a un líquido determinado.

*Método de Rochleder* (o del plomo).—Extraída que sea previamente la substancia con éter ordinario, o en su caso de petróleo, se hierve con agua, se filtra y a temperatura de ebullición, se precipita con una solución de acetato plúmbico en ligero exceso.

El precipitado obtenido (A), se lava con solución diluída de acetato plúmbico y luego con agua hasta reacción neutra, conviniendo hacer estos lavados por decantación. El líquido residual de la precipitación y las aguas de lavado concentradas, se precipitan con acetato básico, obteniendo el precipitado B.

Se ensaya si el precipitado A es soluble parcialmente en alcohol frío o hirviente, y si así fuese, la solución obtenida A' se libra de Pb con H<sub>2</sub>S (o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>); se concentra el filtrado y se deja evaporar en el vacío sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La parte insoluble de A en alcohol, se trata con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> diluído. Si el precipitado A fuese incompletamente soluble, se puede establecer, por adición de acetato básico, si algo ha ido a la solución. Si se produjese precipitado, se sigue añadiendo reactivo hasta precipitación, se lava el precipitado A', se suspende en agua y se trata con H<sub>2</sub>S. El filtrado se evapora y se deja en el vacío sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Del mismo modo, se trata la parte insoluble después del tratamiento con alcohol y con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> del precipitado A.

En el precipitado B, se opera en general del mismo modo que con el A, excepto en lo que se refiere al tratamiento con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, pues todos los precipitados obtenidos con acetatos son completamente solubles en aquel ácido.

El líquido B, que además de plomo y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, puede contener glucósidos, cuerpos amargos, alcaloides, azúcares y sales con substancias análogas, se libra del Pb, del SPb y del H<sub>2</sub>S, este último con corriente de CO<sub>2</sub>, y se divide luego en tres porciones: la primera, se neutraliza casi con CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> y se sigue su estudio con el método de Stas-Otto; la segunda porción, se

concentra y se deja en vacío sobre  $H_2SO_4$  a evaporar, separando los cristales que se formaren del agua madre, que se evaporará más y se llevará a sequedad, tomando el residuo con alcohol y precipitando con éter; de este modo se tendrán también 3 porciones:

- 1ª Substancias insolubles en alcohol;
- 2ª Substancias insolubles en alcohol-éter;
- 3ª Substancias solubles.

Para constatar si con este procedimiento se ha producido algún desdoblamiento por el  $C_2H_4O_2$  libre, se neutraliza la 3ª porción antes de la evaporación con  $Na_2CO_3$  y se trata en lo demás como en la 2ª, teniendo en cuenta que el  $C_2H_3O_2Na$  es soluble en agua y en alcohol.

Es necesario, en el curso de la investigación, estudiar el SPb obtenido, pues éste en estado naciente posee la peculiaridad de arrastrar muchas substancias y en particular colores y cuerpos enturbiaadores, propiedad en que, en parte, reposa precisamente el método del plomo. Se trata el SPb con agua, alcohol y  $NH_3$  hirvientes, y se observa por evaporación, si estos líquidos han disuelto algo. Se oxida el SPb con  $H_2O_2$  y el  $SO_4Pb$  resultante se hierve con agua y con alcohol.

Así se obtiene gran número de cuerpos cristalizados y residuos amorfos, cuya naturaleza se ha establecido y que depende de la forma de obtenerlos. En el precipitado A, pueden separarse, por ejemplo, ácidos vegetales, taninos, mucílagos y glucósidos. Se prueba entonces cada una de estas substancias con licor de Fehling, así como las del líquido y del precipitado B; de estos últimos, se pueden separar azúcares y cuerpos afines y también substancias básicas.

Para evitar la acción del  $H_2S$  y el  $C_2H_4O_2$  que pueden ejercer en algunos casos, se emplea como precipitante hidróxido de plomo o carbonato de plomo, tratando líquido y precipitado como el líquido y precipitado B.

El método precedente referido, se asemeja al que indica Guareschi entre los métodos de extracción de glucósidos, pero Rochleder, sistematiza la separación y purificación de los cuerpos obtenidos.

*Procedimiento de Bussy.*—Consiste en tratar la saponaria de Egipto, pulverizada, por alcohol hirviendo a  $90^\circ$ , y dejar enfriar el líquido para que se deposite el glucósido en forma de copos coloreados, que se purifican lavándolos con éter.

*Procedimiento de B. Stutz.*—Este autor prepara la saponina, partiendo de 10 Kg. de Quillaya, cuya corteza se habrá agotado por agua caliente, evaporando luego esta decocción acuosa hasta consistencia de ex-

tracto. Se agota nuevamente por alcohol caliente a 80°, el extracto acuoso (1 litro de alcohol por 50 g. de extracto).

La saponina se deposita bajo forma de copos, al enfriarse la solución alcohólica; copos, que después de secos, los redisolvió en alcohol a 90°. Finalmente, el producto purificado por negro animal, lo obtuvo después de desecación, bajo forma de una masa gomosa clara, que al secarse da un polvo más o menos blanco. Stutz dice que todas las tentativas hechas para obtener la saponina cristalizada, han resultado infructuosas.

*Procedimiento de L. Weil.*—El autor ha tratado de aislar las sustancias de este grupo partiendo de los vegetales empleados en diversos países, ya sea como venenosos, o más bien estupefacientes, para la preparación de bebidas, ya sea como sucedáneos del jabón.

Para aislar las saponinas, prepara un extracto acuoso o alcohólico de la planta y de él retira las saponinas por el método de Kobert.

*Procedimiento de Kobert.*—Este sabio divide las saponinas en dos grupos:

1) Saponinas de reacción ácida, y cuya solución precipita por los acetatos neutro y básico de plomo.

2) Saponinas neutras, que sólo precipitan con el acetato básico.

La solución acuosa o alcohólica del extracto, es tratada por acetato neutro de plomo, que elimina los cuerpos del primer grupo (saponinas ácidas), y luego en el líquido que queda se hace el tratamiento por el acetato básico de plomo, que precipita las de la segunda categoría (saponinas neutras).

En cada caso, el precipitado obtenido se filtra, se lava perfectamente y se suspende en agua, para eliminar el plomo por cualquier medio (hidrógeno sulfurado, ácido sulfúrico diluído, acetato de sodio, etc.), con el fin de recuperar la saponina.

*Procedimiento de Rochleder.*—Consiste en preparar un extracto alcohólico del vegetal (empleando alcohol a 90°) por espacio de una hora, filtrando en caliente. Los copos que, por enfriamiento, se producen, se recojen en un filtro, lavándolos primero con una mezcla de alcohol-éter, después por alcohol puro, disolviendo en la menor cantidad de agua posible, para agregar a esta disolución  $Ba(OH)_2$  saturado.

Se forma una combinación barítica de saponina, y este precipitado lavado con  $Ba(OH)_2$  y descompuesto por una corriente de  $CO_2$  da el glucósido bastante puro.

*Procedimiento de Kobert (1904).*—Precipita las saponinas de sus soluciones, por medio del sulfato amónico. Para ello hierve con dicha sal, durante algunos minutos, las soluciones ácidas o neutras de las saponinas.

*Método del cobre.*—Se precipita el tanino y otras impurezas de la solución, con carbonato de cobre  $\text{CuCO}_3$ . Luego se hierve, ya sea con hidrato de sodio, el filtrado alcalinizado se trata por hidrato de cobre o bien se agrega sobre el líquido filtrado y en caliente, una solución de sulfato de cobre.

La saponina precipita completamente por este método; se descompone el compuesto de cobre obtenido después de lavado, por hidrógeno sulfurado o por adición de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, en cantidad suficiente para destruir todo el compuesto de saponina y se dializa después.

*Método de la barita.*—Este método proporciona un medio de separar dos saponinas, en un vegetal, cuando una de ellas es precipitable por el hidrato de bario.

La solución acuosa concentrada obtenida por ebullición de la droga con alcohol y precipitación ulterior con éter, se precipita con  $\text{Ba}(\text{HO})_2$  en solución saturada. La saponina precipitada en combinación barítica, se lava con agua de barita, se suspende en agua y se descompone con una corriente de anhídrido carbónico, en carbonato de bario y saponina. La solución acuosa de saponina se evapora, se toma ésta con alcohol y se extrae por evaporación o por precipitación fraccionada con éter.

*Método del hidróxido de plomo.*—La saponina arrastrada en solución alcohólica, se hierve con hidróxido de plomo, por varias horas, con un refrigerante de reflujo. Se filtra; en el filtrado se elimina el plomo residual con  $\text{CO}_2$  y el último con  $\text{H}_2\text{S}$ , tratando luego el líquido con éter, que precipita la saponina.

*Método de la magnesia.*—Este procedimiento conviene cuando el ensayo por el método de los plomos, ha denunciado la presencia de una sola saponina, o bien para purificar una saponina obtenida por cualquier método.

Se hierve la droga con agua, se concentra y filtra el extracto, llevándolo a sequedad en baño-maría, después de haber agregado magnesia calcinada, hasta formar una pasta. Luego la masa se pulveriza lo más que sea posible y en suspensión en alcohol se hierve con refrigerante de reflujo.

Del líquido alcohólico se extraerá, por precipitación fraccionada, con éter la parte de saponina que haya quedado en solución, aún después de haber enfriado. Se procede por precipitación fraccionada para conseguir un preparado privado de cenizas, debiendo hacer notar que el primer precipitado es mucho más rico en sustancias minerales que los siguientes.

Para eliminar por completo esos compuestos minerales, que no están unidos químicamente a la saponina, se puede dializar la solución, previa

mente acidulada con ácido clorhídrico, hasta que el líquido exterior no reaccione con nitrato argéntico. En este procedimiento se pierde algo de saponina, que se dializa también.

Se basa el método en la formación de compuestos magnésicos de la saponina y de los cuerpos que comúnmente le acompañan (taninos, materias colorantes, etc); aprovechando luego la propiedad que posee el compuesto de magnesia y saponina, de descomponerse por el alcohol hirviendo, quedando en solución alcohólica, de la que se extrae después.

*Método del cloroformo.*—Se basa en la solubilidad de las saponinas en cloroformo, para lo cual, después de obtener el extracto hidro-alcohólico de la droga, se agota dicho extracto por cloroformo. Después de agitar, se evapora la capa clorofórmica por trasvase o filtración a través de algodón para separar la emulsión.

La solución clorofórmica de saponina se lleva a sequedad en bañomaría, para eliminar el solvente, quedando la saponina, que, para ser utilizada en ensayos posteriores, se diluye en pequeñísima cantidad de agua destilada.

*Método de Jasuhiko Ashanira y Teraji Schmidzu.*—Éstos autores en su trabajo sobre la saponina del pericarpio del *Sapindus Mukurosi*, han tratado de aislar dicha saponina lo más pura posible, a fin de estudiar más de cerca el producto de desdoblamiento. Han efectuado numerosos trabajos con tal objeto, pero sin éxito.

*Preparación de la saponina.*—La parte vegetal en estudio, finamente pulverizada, se trata en caliente por alcohol a 90°. Se agrega a la solución alcohólica una pequeña cantidad de subacetato de plomo; se filtra, quitando el exceso de plomo por hidrógeno sulfurado, y se reduce a  $\frac{2}{3}$  de su volumen primitivo.

Por adición de agua destilada, se obtiene el título alcohólico de la solución, que debe ser de 40°, luego se acidula con ácido clorhídrico y se abandona todo al reposo.

Al cabo de algunos días, se forma un precipitado coposo, casi blanco, que se separa y lava con alcohol débil. La precipitación sigue muy lentamente y termina al cabo de una semana.

*Método de F. Süß.*—Para extraer la saponina, el doctor Süß trata dos veces 300 g. de la planta fresca y florida (*Lychnis flos cuculi* L.) por 1500 cm<sup>3</sup> de alcohol a 96°, dejando en digestión a bañomaría. El líquido alcohólico separado se precipita por 500 g. de éter. Se obtiene así un precipitado voluminoso que se lava con éter; redisolviéndolo en muy poca cantidad de agua y reprecipitando por alcohol-éter. El producto representa después de desecación, alrededor de 0,20 % de la planta fresca.

### PURIFICACIÓN DE LAS SAPONINAS

*Método de Rochleder.*—Aconseja prepararlas al estado de pureza, disolviéndolas varias veces en alcohol caliente, recojiendo en un filtro el precipitado que se produce por enfriamiento, y lavándolo, primero con mezcla de alcohol-éter, y luego con alcohol puro.

Algunas veces, la saponina así preparada, puede aún hallarse mezclada a cuerpos extraños, cuya presencia depende también de la época en que se ha recolectado la planta; y en este caso se completa la purificación, disolviéndola en la menor cantidad de agua posible y mezclando la disolución con agua de barita saturada, con lo que precipita una combinación barítica de saponina, quedando en el líquido las materias que la impurificaban.

El precipitado, lavado con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se descompone por una corriente de  $\text{CO}_2$  y produce la saponina pura.

*Método de Ashanira y Schmidzu.*—Para la purificación, la solución acuosa-alcohólica se dializa, se disuelve en alcohol y se decolora con negro animal.

La solución alcohólica así decolorada es tratada con agua, y al cabo de algunos días, se forma un precipitado que se disuelve en alcohol fuerte, filtrando y evaporando a sequedad.

### LOCALIZACIÓN MICROQUÍMICA

*Método de Combes.*—Este autor ha imaginado un método que permite localizar las saponinas en los vegetales y que, según H. Coupin, es muy preciso.

El principio es el siguiente: determina en las células la precipitación del compuesto a estudiar, por medio de un reactivo de que él es autor, aislando así a la saponina de todo otro compuesto que pueda precipitar conjuntamente.

Después de repetidos lavajes, destinados a eliminar todo exceso de reactivo, localiza este último en las células donde se combina a la saponina, utilizando como reacción, una que determine su precipitación al estado de combinación insoluble coloreada.

Los cortes vegetales se mantienen, por espacio de 24 a 48 horas, en agua de barita saturada. En estas condiciones, la saponina es precipitada en las células, al estado de combinación barítica gelatinosa y casi incolora.

Los cortes son después lavados varias veces con agua de barita, y luego con agua de cal, en la que la combinación barítica es insoluble pero que elimina el exceso de barita.

Las preparaciones son tratadas enseguida, por una solución de bicromato de potasio al 10 % y la combinación barítica de saponina es precipitada en las células al estado de bicromato insoluble.

Los cortes son montados en bálsamo, y así puede observarse que las células con saponina son aquéllas que contienen un precipitado amarillo.

*Reacción de Hanauseck.*—Los cortes longitudinales y transversales un poco espesos (3|10 mm), colocados sobre una lámina porta-objetos y cubiertos con un cubre-objetos, se tratan por el reactivo de Hanauseck (ácido sulfúrico, más alcohol), favoreciendo la reacción por calor suave, debiéndose utilizar microscopio con platina calentable.

La reacción se manifiesta clara y franca, necesitando para llegar a su término, más o menos 10', pudiendo entonces observar que se colorea en violeta azul intenso.

*Reacción de Raspail.*—Consiste en hacer actuar sobre los cortes vegetales el ácido sulfúrico con azúcar, para obtener el mismo resultado que en el caso anterior, pues los cortes en examen, en las células con saponina, se tiñen en violeta azul.

#### PROPIEDADES DE LAS SAPONINAS

Se presentan bajo la forma de substancia sólida, como polvo más o menos blanco o blanco amarillento, y a veces amarillo-rojizo, según el grado de pureza que se haya obtenido. Otras veces, después de la evaporación del solvente que se ha empleado al extraerlas, queda la saponina como una substancia gomosa amarillenta, que solo por purificación ulterior, se obtiene como polvo blanco o blanco amarillento, siendo más común obtenerla bajo esta última forma.

Asamina: polvo blanco amarillento (Halberkann).

Acido teesapónico: polvo blanco amarillento, poco colorado, (Weil).

Teesaponina: polvo blanco amarillento, poco coloreado (Weil).

Sapindus-saponina: polvo blanco amarillento, poco coloreado (Weil).

Saponina de *Acacia concinna* (frutos): poco coloreado (Weil).

Saponina de *Illipè latifolia* (frutos): poco coloreado (Weil).

id de Saponaria de Egipto: polvo blanco (Bussy).

id de Quillay: cuerpo gomoso untuoso al tacto (Stütz).

id de *Sapindus mukorosi*: polvo blanco amorfo (Ashanira-Sch).

id de *Barringtonia V.*: blanco poco coloreado (Weil).

Sabor acre, astringente, otras veces dulce al principio, que al cabo de cierto tiempo se vuelve estíptico, acre y persistente. Bussy hace notar que esta propiedad no se manifiesta inmediatamente, y Süß ha obtenido del

*Lychnis flos cuculi*, una saponina de sabor acre e irritante, asegurando por su parte Ashanira y Schmidzu que la sapindus-saponina tiene sabor acre y quemante. Existen otras casi sin sabor, pues según Stutz la astringencia se la comunican algunas impurezas.

En la mayoría de los casos es amorfa, inodora, pero actúa como un estornutatorio poderoso y energético (Dorvault) y a veces obra violentamente sobre la mucosa nasal. Según Gautier y Delepine, la saponina por ellos obtenida del *Quillaya*, *Gypsophylla* y otros vegetales, provoca el estornudo, cuando está seca.

Es friable, cuando se presenta como polvo, amorfa e incristalizable, por lo menos las que se han obtenido hasta ahora, no ocurriendo lo mismo con los productos de desdoblamiento.

Soluble en agua, en todas proporciones, con la que da soluciones que por agitación producen espuma característica en forma de panal de miel. Basta la proporción de 1|1000 para obtener una espuma persistente y semejante también a la espuma de jabón.

Esta propiedad no puede hacerse extensiva a todas las saponinas, pues la sapindus-saponina, es casi insoluble en agua, en la cual queda en suspensión.

Cuando son solubles en agua, las saponinas se las puede reprecipitar por adición de alcohol a 95°.

A pesos iguales, la saponina no da mucílagos tan espesos como la goma.

Evaporada hasta sequedad, la disolución acuosa deja por residuo un barniz blanco y brillante.

Si a una suspensión de saponina en agua, se agregan gotas de solución de bicarbonato sódico, la saponina se disuelve totalmente.

Son insolubles en el alcohol absoluto, en frío, en caliente parece que se disuelven poco o muy poco.

Son solubles en alcohol etílico diluido y en la proporción de agua que éste contenga.

Insolubles en el éter, alcohol amílico, benzol, acetona.

Algunas saponinas reducen débilmente al licor de Fehling, otras no tienen acción directa, hallándose en solución acuosa, sino después de ebullición con ácidos minerales diluidos; y estas últimas son las que forman el grupo más numeroso.

Casi todas son levógiras, desviando el plano de polarización alrededor de 7°, más o menos, por lo cual se les considera como glucósidos que poseen el más débil poder rotatorio; pero la sapindus-saponina es dextrógira en solución alcohólica.

Según Halberkann, la asamina es ópticamente inactiva.

Calentada la saponina comienza a ennegrecer hacia + 195°, pero ya se altera a los 150°, cuando se calienta bajo presión en el agua.

Al evaporar la disolución acuosa de saponina, hasta sequedad, queda como residuo un barniz negruzco, brillante y friable.

Quemada, da olor a caramelo.

Sometida a la destilación seca se hincha, se ennegrece y desprende un aceite empireumático, dotado de reacción ácida.

Leboeuf, fue el primero que descubrió en las saponinas la propiedad siguiente: gran número de sustancias insolubles en agua y solubles en alcohol, adquieren, cuando se les agrega saponina a su disolución alcohólica, la propiedad de dividirse fácilmente en el agua y de formar, por lo tanto, emulsiones dotadas de gran estabilidad, lo que se aprovecha en Francia para emulsionar resinas, alcanfores, aceites, aceites esenciales, carburos, fenoles, etc. Esta solución alcohólica debe ser hecha con alcohol a menos de 75°.

El mercurio vivo tratado por una solución alcohólica o acuosa de saponina, se divide en gotas muy ténues, quedando así finamente dividido durante largo tiempo, por lo que Rosenthaler dice que la saponina "mata" al mercurio. Se ha propuesto también aprovechar esta propiedad para la preparación de algunos compuestos farmacéuticos.

La saponina mezclada con alcohol y tratada por amalgama de sodio, bajo la influencia de los rayos solares, se disuelve con rapidez, dando un líquido amarillento, y deja depositar copos oscuros.

La solución amarillenta da con el alcohol absoluto un precipitado gelatinoso, que se deposita en las paredes del vaso.

Según Rochleder, este precipitado sería de saponina pura, porque la amalgama de sodio no destruiría la saponina, sino las impurezas que la acompañan. Esta afirmación la basa Rochleder en el hecho de que ese depósito gelatinoso se desdobra bajo la influencia del ácido clorhídrico, en sapogenina y azúcar (Rochleder, *Bull. de la Soc. Chim.* 1868, IX, 387).

La solución acuosa de saponina, tratada por hidrato de bario, da un precipitado blanco-amarillento pulverulento, que al desecarse se vuelve gris. Este precipitado obtenido es soluble tanto en exceso de reactivo, como en la disolución del glucósido.

Según Stutz, el compuesto barítico de saponina (que él estudió en el quillay) tiene por fórmula  $(C_{19}H_{30}O_{10})_2 Ba (OH)_2$  y es también soluble en agua, sobre todo en presencia de exceso de saponina, descomponiéndose, aunque lentamente.

Con nitrato de plata, hay en frío una reducción de esta sal.

El hidrato de calcio da con la solución concentrada de saponina, un precipitado blanco, que es soluble en exceso de agua y en una solución de saponina.

El acetato neutro de plomo da con algunas saponinas un precipitado gelatinoso.

El sub-acetato de plomo da con la gran mayoría de saponinas un precipitado gelatinoso, más o menos amarillo-rojizo, según sean las impurezas que contengan.

Según Bussy, el acetato neutro no enturbia la solución de saponina pero con el sub-acetato da un precipitado abundante; mientras que según Rochleder y Schwarz, el acetato neutro da con las saponinas un precipitado gelatinoso, y el líquido separado por filtro de este precipitado produce un nuevo ppdo. cuando se lleva a ebullición.

Por su parte Kobert tiene su método de extracción y división de saponinas, al precipitarlas primeramente por acetato neutro y básico de plomo, (saponinas ácidas) y luego por subacetato de plomo (saponinas neutras).

Weil, basado en este método de Kobert, aisló las saponinas de una serie de vegetales, extrayéndolas de sus extractos alcohólicos o acuosos. La solución es tratada desde luego por acetato neutro de plomo que elimina los cuerpos del primer grupo, y luego por el acetato básico, que precipita los de la segunda categoría. En cada precipitado se recuperan las saponinas por el ácido sulfúrico diluído o por el hidrógeno sulfurado.

Las investigaciones las hizo sobre los siguientes vegetales:

<i>Camelia cheifera</i> (semillas):	
Acido teesapónico	0,05 %
Teesaponina	10,0
<i>Aesculus Hippocastanum</i> (cotiledones):	
Saponina.	10,0
<i>Sapindus Mukurosi</i> (pulpa de frutos):	
Saponina.	10,0
<i>Acacia coneina</i> (frutos):	
Saponina neutra .	10,5
<i>Balanites Roxburghii</i> (pulpa de frutos):	
Saponina neutra	7,2
<i>Illipe latifolia</i> (cotiledones):	
Saponina neutra	9,5
<i>Barringtonia Vrisei</i> (semillas):	
Saponina neutra .	8,0

El anhídrido acético, en una solución de saponina da por adición de gotas de ácido sulfúrico una bella coloración rojo violeta.

El percloruro de hierro en solución concentrada, forma con las saponinas un precipitado pardo, aumentando la intensidad de la coloración con el porcentaje de la saponina presente (Stevens).

Con los álcalis y el amoníaco, dan las soluciones acuosas de saponinas, líquidos amarillos y, a veces, amarillo-rosados.

*Reacción de Wanwakas.*—El reactivo de Nessler produce con la disolución hervida y enfriada de saponina, un precipitado amarillo anaranjado, el cual pasa a verde al cabo de algunas horas.

*Reacción de Stevens.*—Si se trata, con una mezcla de partes iguales de alcohol y ácido sulfúrico, la coloración amarilla se vuelve roja y después violeta.

*Reacción de Mecke.*—El reactivo se halla constituido por una solución de ácido selenioso en ácido sulfúrico conc. (1:200), que en contacto con la saponina se colorea magníficamente en violeta.

Stutz ha descubierto una serie de derivados acetilados que se forman haciendo actuar sobre la saponina el anhídrido acético, ya sea solo, ya sea en presencia del acetato de sodio o del cloruro de zinc.

La composición de estos derivados, varía con el método de preparación.

Después de 30 minutos de ebullición de la saponina con anhídrido acético, da un producto fusible a 159-162° que tiene por composición:



Después de 5 horas de ebullición, el producto encierra:

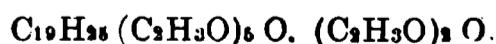


Cuando se hace intervenir acetato de sodio, se obtienen productos de la misma composición, pero que se funden a 142-145°.

Calentando la saponina con anhídrido acético y cloruro de zinc, se obtiene un producto fusible a 135-138° y que contiene además del acetilo substituido, una molécula de anhídrido acético de adición:



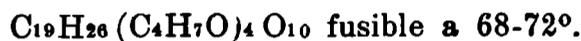
Si la reacción dura más tiempo, (8 minutos, en vez de 5), el producto funde a 82-85° y contiene:



El producto ofrece la misma composición cuando se hace hervir la saponina con anhídrido acético y acetato de sodio durante una hora; preci-

pitándolo con agua y haciendo hervir de nuevo este precipitado durante dos horas, con un exceso de anhídrido acético.

Calentada la saponina durante media hora con anhídrido butírico, da el derivado de fórmula:



Puede regenerarse la saponina de sus combinaciones, por la acción de la barita y presenta la misma composición de la saponina primitiva.

Tratándose de la saponina estudiada por Stutz, sería la fórmula:



*Acción de los ácidos.*—La acción que ejercen los ácidos sobre las saponinas, no parece estar aún bien dilucidada.

El ácido sulfúrico da con las saponinas en solución concentrada, o cuando se llevan a sequedad, una coloración amarilla, que pasa al rojo, al azul y luego al violeta rojizo.

El ácido nítrico diluido disuelve la saponina en frío, pero en caliente la descompone con formación de una resina amarilla y de los ácidos múxico y oxálico.

El ácido clorhídrico tiñe a las saponinas en color amarillo.

La saponina ya tratada por ácido sulfúrico, si se expone en una campana a la acción de los vapores de bromo, da una coloración violeta o rojovioleta, que vira al verde por adición de agua (Grandeau).

Weil tritura la saponina con ácido sulfúrico, observando una coloración amarilla, y luego agrega en los bordes agua, apareciendo una coloración violeta intensa, que luego pasa al malva.

Cuando se lleva a la ebullición una disolución de saponina, a la que se ha tratado por ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, se produce un enturbiamiento y después precipita una materia blanca.

Bolley le atribuye la fórmula  $C_{12}H_{18}O_5$  y le da el nombre de *sapogenina*.

Fremy la considera como un ácido, que llama ácido *æscúlico* o *sapónico*, y lo representa por  $C_{26}H_{46}O_{12}$ . Dice este autor (1835), que puede obtenerse este ácido tratando la saponina por la potasa, que da el *æsculato* de potasa, el cual se descompone fácilmente por un ácido diluido en ácido *æscúlico*, que es una substancia sin olor, apenas soluble en agua caliente, soluble en alcohol y en éter. Cristaliza en bellas laminillas encarnadas.

Overbeck, llama *saporetina* a este producto formado por la acción de los ácidos sobre la saponina, y le asigna la fórmula  $C_9H_{14}O_2$ .

Rochleder estudió más tarde este asunto y según este químico, la saponina se desdobla fácilmente bajo los ácidos, pero tal reacción se lleva a cabo a veces con dificultad; debiendo atribuírse a esta circunstancia, según

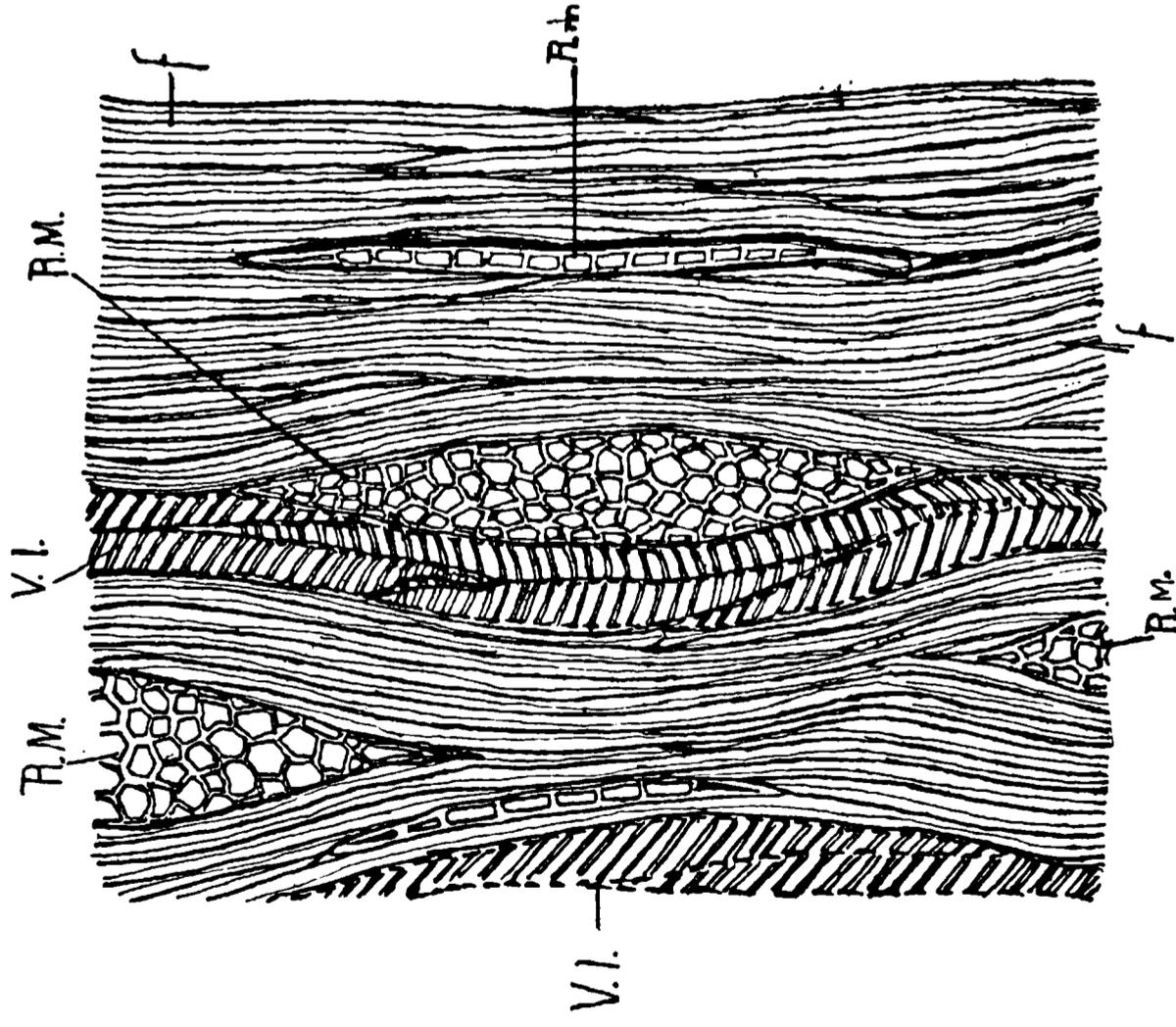


Fig 7

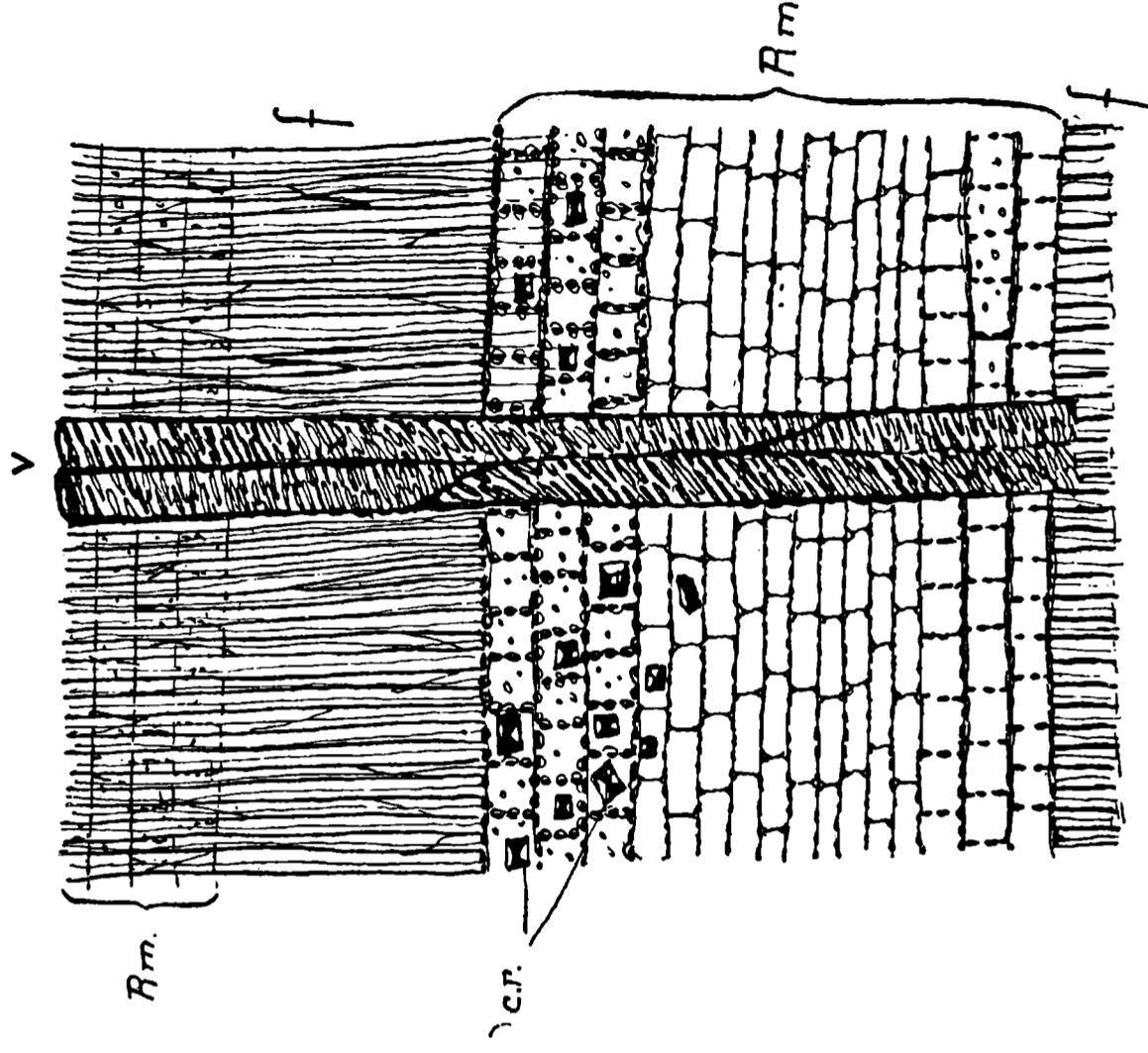


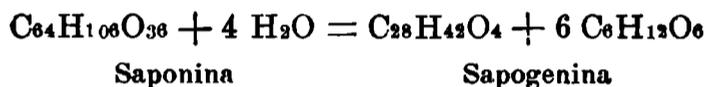
Fig 8



6, las divergencias suscitadas entre los diversos químicos que han entendido en el análisis de las sapogeninas.

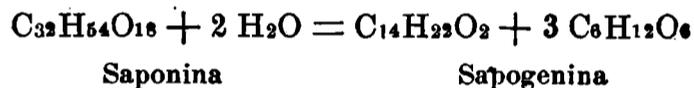
Cuando el desdoblamiento es completo, se producen materias incristalizables, representando a la saponina, menos 2 o 3 moléculas de agua. Es preciso entonces, continuar largo tiempo la ebullición con ácido clorhídrico, en presencia de una atmósfera de anhídrido carbónico, y repetir la operación sobre la sustancia disuelta en alcohol absoluto; en este caso, se obtiene una sustancia cristalizada, cuya composición responde a la fórmula  $C_{28}H_{42}O_4$ .

Rochleder deduce la composición de la saponina de la que posee la sapogenina y la cantidad de azúcar producida, pudiendo representar la reacción por la siguiente ecuación:



El azúcar que toma nacimiento en esta reacción, no es glucosa; es incristalizable; sin embargo, puede transformarse poco a poco en glucosa por acción de los ácidos diluïdos.

En 1878 consideró nuevamente esta cuestión y dió una ecuación del desdoblamiento de la saponina:



La sapogenina a la que el autor asigna esta nueva fórmula, ha sido desecada en corriente de anhídrido carbónico, antes de ser analizada. Es soluble en alcohol y éter. Su solución alcohólica abandona por enfriamiento agujas sedosas blancas, que son solubles en hidrato de potasio diluïdo.

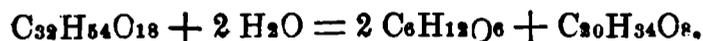
En esta sapogenina, tratada por potasa concentrada, se separan copos blancos, que son una combinación potásica.

Calentada con potasa y un poco de agua, se descompone en parte, dando un cuerpo obscuro, ácido acético y un poco de ácido butírico.

Dice Rochleder que a veces, el desdoblamiento de la saponina no da lugar sino a dos moléculas de azúcar, formándose entonces un nuevo cuerpo gelatinoso de fórmula  $C_{20}H_{32}O_7$ , análogo a la quinovina.

El ácido clorhídrico, según el mismo autor, da por su acción sobre la saponina, una mezcla de equivalentes iguales de cuerpos  $C_{20}H_{32}O_7$  y otro principio, que Rochleder representa por  $C_{34}H_{54}O_9$ .

Sciaparelli estudió en la saponina de la *Gypsophilla*, el producto de disociación llamado comúnmente sapogenina y le atribuye la fórmula:  $C_{40}H_{66}O_{15}$ . Tal vez es la reacción siguiente, dice, de la que toma nacimiento:



Según esta relación, ella se forma por substitución a una molécula de agua, de 2 moléculas de  $C_{40}H_{66}O_{15}$  cuerpo para el cual el autor ha propuesto el nombre de *saponetina*, en lugar de *sapogenina*.

Ashanira y Schmidzu, al tratar la saponina, dicen que hidrolizada con ácido sulfúrico al 3 %, o mejor, con solución alcohólica de ácido clorhídrico, esta saponina da d-arabinosa y una sapogenina cristalizada, de la cual obtienen un 66,20 % de la saponina empleada. Le asignan a la sapogenina la fórmula directa:  $C_{31}H_{48}O_5$ .

Cristaliza en alcohol en pequeñas placas incoloras, inodoras, insípidas, cuyo punto de fusión es de  $319^\circ$ . Insoluble en agua, éter, cloroformo, éter de petróleo y acetona. Poco soluble en alcohol metílico y etílico.

Muy soluble en solución alcohólica de potasa.

Da iguales reacciones coloreadas que la saponina ordinaria.

La "sapogenina potasada",  $C_{30}H_{47}O_5K$ , se obtiene disolviendo la saponina en solución alcohólica de potasa, neutralizando esta solución y evaporando a sequedad.

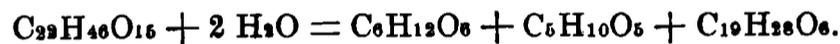
Se presenta como agujas incoloras, difícilmente solubles en agua destilada, dando con ésta, una especie de gelatina.

La sapogenina-bario, cristaliza en finas agujas.

La triacetilsapogenina,  $C_{21}H_{45}O_5(COCH_3)_3$ , se obtiene tratando a la ebullición la sapogenina por aldehído acético y acetato de sodio, bajo la forma de agujas muy finas, que funden a más de  $167^\circ$ .

La benzoil-sapogenina, se obtiene por acción del cloruro de benzoilo sobre la sapogenina en la piridina. Son cristales que funden a más de  $107^\circ$ .

En el estudio que hizo Halberkann sobre la asamina del té de Asamta, ha constatado que tratada por ácido sulfúrico al 3 %, da galactosa, sapogenina y una pentosa, según la ecuación:



En 1917, Van Der Haar hizo investigaciones sobre el desdoblamiento de las sapogeninas del *Polyscias*, de la  $\alpha$ -heredina cristalizada de la hiedra, de la saponaria y de la aralia, como también sobre la seneguina y digitognina, por acción de los ácidos minerales diluidos.

La saponina del *Polyscias*, hidrolizada por ácido sulfúrico al 5 % da 33 por ciento de arabinosa, 37,6 % de dextrosa y 35 % de sapogenina.

Esta sapogenina se presenta bajo forma de cristales rómbicos, que funden a  $324^\circ$ . Su fórmula es  $C_{26}H_{44}O_4$ .

La saponina cristalizada de la hiedra, la heredina, da por hidrólisis, la hidrogenina, más arabinosa y ramnosa, según la ecuación:



La  $\alpha$ -hidrogenina es cristalizada, funde de 325° a 326°, y Rochleder trató este desdoblamiento de la saponina de la *Gypsophila spec.*, que da nacimiento a cierta cantidad de arabinosa.

En 1905, el mismo autor, quiso comprobar si otras saponinas encerraban pentosas en su molécula. Para ello, hirvió una pequeña cantidad de cada una de las saponinas en estudio con ácido clorhídrico diluído, filtró la solución previamente enfriada, y luego en el líquido ensayó las reacciones coloreadas que dan las pentosas con la floroglucina y con la orcina, obteniendo resultados positivos con las saponinas de las siguientes plantas:

<i>Gypsophila spec.</i>	raíces
<i>Polygala senega.</i>	”
<i>Camelia Cheifera</i> , Griff.	semillas
<i>Entada Scandens</i> , Benth	”
<i>Dialopsis africana</i> , Radlk	”
<i>Quillaia saponaria</i> , Mol.	”
<i>Guayacum off.</i>	”
<i>Digitalis purpurea.</i>	hojas

Únicamente las saponinas del *Verbascum sinuatum* y del *Smilax sarsaparrilla*, resultaron negativas.

Hé aquí como tienen que efectuarse las reacciones:

Reacción de la floroglucina.

El licor proveniente del desdoblamiento de la saponina es tratado por floroglucina y ácido clorhídrico fumante y luego calentado.

Si contiene pentosas, se colorea en rojo, coloración que da bandas de absorción entre las rayas D y E del espectro (Tollens). Si el líquido es turbio, se tiene cuidado, para observar por el espectroscopio, de volverlo límpido agregándole alcohol.

Reacción de la orcina. Se obtiene empleando una mezcla de:

Orcina. . . . .	g. 0,10
Acido clorhídrico fumante	g. 50
Cloruro férrico al 10 %	gotas 3

Algunos centímetros cúbicos de esta mezcla, hierven con el líquido proveniente del desdoblamiento de la saponina; luego, después de enfriamiento, se agrega a la mezcla, su volumen de hidrato de amileno y luego tanta agua como sea necesaria para producir un enfriamiento. Si existe una pentosa en el ensayo, se ve que el hidrato de amilo no se colorea en azul o verde y sobrenada en la mezcla.

El autor prefiere el hidrato de amileno al alcohol amílico frecuentemente empleado con el mismo fin, porque éste último contiene comúnmente furfural.

Puede emplearse también la reacción de Senft, para la comprobación de monosacáridos en el desdoblamiento. Se preparan dos soluciones:

1ª	Acetato sódico	g.	10
	Glicerina		100
2ª	Clorhidrato de fenilhidrazina	g.	10
	Glicerina	,,	100

Debe tenerse presente que la solución se favorece al bañomaría y que deberán conservarse las soluciones por separado, en frascos amarillos.

Para emplear el reactivo se coloca en un porta-objetos una gota de cada solución y se vierte luego más gotas del líquido analizado. Después de 1 o más horas, se forma en frío un precipitado amarillo, cristalino de osazona, bajo la forma de cristales aciculados, reunidos en círculo o aciculares pinados.

No sólo los ácidos minerales diluïdos desdoblan los glucósidos, sino que también pueden ser hidrolizados por las enzimas.

La enzima más conocida es la emulsina de la almendra y la mirosina de los granos de mostaza negra.

La saponina es de los pocos glucósidos que dan reacción negativa por acción de la emulsina (Guareschi).

Ya sea por acción de los ácidos minerales diluïdos, o por acción de las enzimas, al desdoblarse los glucósidos dan una serie de derivados de la d. o l-arabinosa, d-xylosa, de la ramnosa y otras metilpentosas y galactosas, mannosas y fructosas.

La galactosa ha sido bien caracterizada en la convalamarina, digitognina, sapotoxina y otras.

La fructosa en la allina (del ajo) y en las saponinas del *Sapindus-varak* y *Æsculus hippocastanum*.

La ramnosa es un constituyente de la sapindus-saponina, baptistina, convalamarina, datiscina, frangulina, hesperidina, xantoramina, estrofantina.

Las pentosas y metilpentosas, han sido solamente encontradas en la saponina, quinovina, jestarina, gentiina, convolvulina, barbaloina, antiarina.

En la tabla de Frankland puede notarse, en el grupo de las saponinas, la variedad que existe en los azúcares que dan estos cuerpos, al hidrolizarse, como también en las ecuaciones que siguen e interpretan distintos autores.



fórmula definitiva a las saponinas, variando como varían muchísimo todas las fórmulas de su constitución, quizás debido a que las investigaciones no han sido efectuadas sobre productos perfectamente definidos. De donde tenemos, que muchos autores están de acuerdo en reconocer que el estudio químico, completo y exacto de las saponinas está aún por llevarse a cabo.

Hoy día, se comprenden bajo el nombre genérico de saponinas, muchísimas substancias que son muy semejantes, o casi idénticas a la verdadera saponina, extraída del quillay.

Pueden, sin embargo, agruparse las saponinas según la clasificación que han propuesto Kobert y Fluckiger, en series homólogas, para lo cual da cada uno de ellos una fórmula general:

Kobert.	$C_n H_{2n-8} O_{10}$
Fluckiger.	$C_n H_{2n-8} O_{18}$

Admitiéndose por lo común la primera, es decir, la propuesta por Kobert, que detallamos en las páginas siguientes.

Nombre de la saponina	Fórmula	Extraída de:	
	$n = 16$		
Saponina.	$C_{16}H_{24}O_{10}$	Castañas de las Indias	Weil
	$n = 17$		
Agrostema-sapotoxina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Agrostema	Frankland
Estrutina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	Kobert
Gitagna .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Agrostema githago	Kobert
Gypsofila (Levant-sapotoxina) .	$(C_{17}H_{26}O_{10})_2$	Gypsofila	Frankland
Konraden-sapotoxina .	$C_{27}H_{26}O_{10}$	Gypsofila	Kobert-Krurkal
Quillaya-sapotoluina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay	Kobert
Quillaya-sapotoxina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay del Levante	Kruskal
Quillaya-sapotoxina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay del Levante	Kobert
Sapiado-sapotoxina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	Kobert-Kruskal
Saponina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay	Rochleder-Schwarz
Seneguina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Polígala senega	Merck
Seneguina .	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Polígala senega	Kruskal
	$n = 18$		
Assamina .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Assamta	Boosma
Assamina .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Té de Assamta	Kobert
Balanitina ? .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Balanites Roxburghü	Weil
Digitonina .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Digitalis	Schiaparelli
Saponina .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Quillay	Rochleder
Saponina .	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Quillay	Payer
	$n = 19$		
Heniaria-saponica .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Heniaria hirsuta	Kobert
Heniaria-saponina, .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Heniaria hirsuta	Schulz
Acido poligálico .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Polígala senega	Kobert
Acido poligálico .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Polígala senega	Jenaro

Nombre de la saponina	Fórmula	Extraída de:	
Acido quilláico .	$C_{12}H_{30}O_{10}$	Quillay	—
Quillaya saponina. .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Quillay	Kobert
Saponina.	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Saponaria	Stütz
Saponina.	$C_{12}H_{30}O_{10}$	Saponaria	Christophson
	$n = 20$		
Ciclamina.	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Ciclamen	Mutschler
Ciclamina	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Ciclamen	Kobert
Digitonina .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Digitalis	Kiliani
Saponina.	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Acacia	Kobert
Smilax-saponina .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Smilax	Schulz
	$n = 22$		
Poliscia-saponina.	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Polyscias	Frankland
Assamina	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Te de Assamta	Halberkann
Sarsaponina	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Zarzaparilla	Schulz
	$n = 24$		
Yucasaponina .	$C_{24}H_{40}O_{10}$	—	Schulz
	$n = 25$		
Poliscias-saponina.	$C_{25}H_{42}O_{10}$	Polyscias	Frankland
	$n = 26$		
Parrillina	$C_{26}H_{44}O_{10}$	Zarzaparilla	Schulz
Smilacina.		Smilax	Kobert
	$n = 29$		
Melantina	$C_{29}H_{50}O_{10}$	Nigella sativa	Greenich.

### DETERMINACIÓN CUANTITATIVA

*Método de Christophson y Otten.*—Diez gramos del polvo se hierven tres veces con agua destilada; se reúnen los líquidos y se filtra (siendo esta operación muy lenta); luego, por evaporación, a baño-maría, se reducen a pequeño volumen y este residuo se trata por alcohol y se filtra.

El precipitado obtenido, es tomado varias veces por alcohol hirviendo a 83 %. Los líquidos alcohólicos se filtran aún calientes, y reunidos luego al líquido que proviene de las decocciones acuosas, destilando para recoger el alcohol.

El residuo de la evaporación es tomado por agua y la solución llevada a pequeño volumen, es tratada por agua de barita.

Se agita bien la mezcla y se recoge en un pequeño filtro seco y tarado la combinación barítica de saponina.

A partir de esta operación, se pueden seguir dos procedimientos:

a) La combinación saponina-bario se lava con agua de barita, hasta que las últimas porciones del líquido pasen incoloras, desecando después a 100-110°, hasta constancia de peso. Deduciendo del peso total la tara del filtro, se obtiene el peso del compuesto saponina-bario.

Este compuesto se calcina en cápsula tarada, hasta obtener cenizas blancas; pues en este momento ya no queda sino carbonato de bario, el que se deja enfriar y se pesa.

Se deduce este nuevo peso del peso hallado para la combinación barítica de saponina, y teniendo en cuenta la proporción de CO<sub>2</sub> se tendrá por diferencia aproximadamente, la proporción de saponina contenida en la droga analizada.

b) El segundo procedimiento consiste en disolver en agua acidulada la combinación saponina-bario; agregando con precaución ácido sulfúrico y filtrando para separar el bario, como sulfato de bario. Se lava con agua y se reservan las aguas de lavajes, reuniéndolas a las primeras, que pasan muy ácidas.

El líquido se hace hervir, manteniendo la ebullición por 1 hora por lo menos, teniendo cuidado de agitar constantemente. Se forma así sapogenina insoluble que se recoge en un filtro y lava con agua.

Después el precipitado con el filtro se hace hervir con alcohol a 83 %, los líquidos alcohólicos se evaporan y el residuo constituido por sapogenina pura es secado a 110° hasta constancia de peso.

El cálculo de la proporción de sapogenina se basa en que el desdoblamiento de ésta da 35,8 % de sapogenina.

Christophson ha preparado un cuadro comparativo en el que se notan muy pocas diferencias entre los dos métodos empleados.

Naturaleza de la muestra:	Porcentaje de saponina	
	Método A	Método B
Corteza del Panamá	8,67 %	8,82 %
Saponaria de Oriente.	14,59	15,0
„	13,31'	13,12
Saponaria rubra.	4,78	5,09
Agrostemma githago .	6,67	6,51

*Método de la magnesia (Rosenthaler).*—Este procedimiento también puede prestarse para efectuar la evaluación de la saponina, siguiendo lo expuesto en el método núm. 13, (al tratar de la extracción de saponinas), es decir, que la masa de magnesia extraída con alcohol, se hierve con agua, repitiendo el procedimiento de la magnesia; se reúnen los extractos alcohólicos así obtenidos con los otros, se evapora en cápsula tarada hasta sequedad y el residuo desecado a 110° se pesa hasta peso constante. Si se incinera y restan las cenizas, se puede conseguir un dato más preciso.

*Método por desdoblamiento de la saponina. (Rosenthaler).*—Se basa en el peso de la sapogenina producida por desdoblamiento de la saponina, purificándola y aprovechando su insolubilidad.

Este método sólo proporciona resultados exactos, cuando el desdoblamiento es cuantitativo y podrá emplearse con otros glucósidos cuyos productos de descomposición sean insolubles.

La evaluación de glucósidos por medio de los productos de su desdoblamiento puede emplearse, cuando esta operación no es posible por otros medios y cuando se conoce exactamente el proceso de su descomposición.

Los glucósidos cianogénicos pueden valorarse por la cantidad de HCN engendrado por su descomposición.

En realidad, ninguno de estos procedimientos puede considerarse como riguroso, según Rosenthaler.

#### INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS

Las saponinas son, en general, hemolíticas, propiedad que puede llegar a ser máxima tratándose de algunas de ellas, como la asamina, que según las experiencias realizadas es un hemolítico poderoso.

En cuanto a las saponinas estudiadas por Weil puede decirse que de

acuerdo con las experiencias fisiológicas que efectuó el Profesor Schmiedeberg pertenecen al grupo de las saponinas.

El doctor F. Süss en 1903, estudió la saponina que puede extraerse del *Lychnis flos cuculi*, L., a la que propone dar el nombre de Lychidina y que es un tóxico.

El autor se ocupó de esta cuestión, por los accidentes que le ocurrieron a una mujer de cierta edad que durante 8 días había tomado una decocción del *Lychnis flos cuculi* L. (planta florida), que ella empleaba contra una retención urinaria, produciéndole una nefritis hemorrágica muy grave.

Las propiedades fisiológicas de esta saponina fueron estudiadas también por el doctor Curt Wolf de Dresde, quien llegó a la conclusión de que al inocularla a cobayos, resulta ser un tóxico, produciendo lesiones que la aproximan a la cyclamina.

Chanelon dice que la saponina del *Diantus*, *Silene*, *Lychnis*, etc. es tóxica, y que a dosis elevadas mata a los animales, los cuales presentan síntomas paralíticos, a tal punto que Dragendorff dice que es difícil distinguir, desde el punto de vista químico, un envenenamiento por la saponina de un envenenamiento por la digital.

En 1912, Willibald Laube, se refiere a la acción que ejercen sobre la sangre las sapogeninas y saponinas correspondientes.

El Prof. Kobert reconoció desde hace muchos años la acción hemolítica de las saponinas, pero no pudo comprobar acción de igual género para algunas de las sapogeninas sometidas a diversas experiencias, a pesar de emplear fuertes dosis; mientras que Brandl les atribuye, sin reserva, una acción semejante.

No habían terminado las investigaciones precedentes, cuando apareció un trabajo de Flieringer, en el que este autor atribuye a las saponinas todas, acción hemolítica.

Este autor pudo aportar un esclarecimiento a estas contradicciones pues según él, existen en efecto sapogeninas que no tienen ninguna acción hemolítica cuando se emplean en fuertes dosis, mientras que la poseen cuando se emplean en soluciones muy diluídas.

Con las soluciones muy concentradas el fenómeno de hemólisis está reemplazado por uno de floculación. Sin embargo, dice Laube, que esta afirmación no puede hacerse extensiva a todas las sapogeninas, pues sería necesario para ello, estudiar por separado todas las que se conocen hasta hoy.

Pero, en general, se ha comprobado que la mayoría de ellas ejercen una acción hemolítica, por lo menos tan fuerte si no más, que la saponina generatriz.

Otras veces, la acción hemolítica es más notable poniendo a la saponina

en determinadas condiciones, como ocurre con la sapindus-saponina, que según Ashanira y Schmidzu, si a una suspensión de esta saponina en agua (en la que es casi insoluble), se agregan unas gotas de una solución de bicarbonato de sodio, la saponina se disuelve totalmente, dando un líquido con espuma muy abundante y que posee propiedad hemolítica muy marcada.

Dorvault dice a este respecto, que las saponinas (sapindus-saponina, agrostemina, githagina y otras), son muy tóxicas para los glóbulos sanguíneos, actuando además como diuréticos y emetocatórticos.

Según Kobert, la saponina que se prepara regenerándola de la combinación acetilada, como por el método de la barita, carece de acción fisiológica.

En resumen, no hay concordancia entre los trabajos hechos sobre las saponinas. Convendría entonces, aceptar los hechos precedentes con reserva, siendo muy posible, dada la gran diversidad de datos suministrados por la bibliografía, que los químicos que han tratado esta cuestión, desde distintos puntos de vista, lo hayan hecho sobre diferentes saponinas, lo cual explicaría en parte la diferencia entre los datos ofrecidos.

Para comprobar la resistencia globular a la saponina, L. Bard, da el procedimiento siguiente: la sangre recojida por punción venosa, mezclada con oxalato potásico, es desplasmalizada y después lavada por tres veces, con una solución de cloruro de sodio al 9 0|00. Es preferible, sin embargo, dada la posible acción del oxalato potásico sobre los glóbulos rojos, el desfibrinar la sangre por medio de perlas de vidrio. Se prepara una serie de tubos conteniendo 0,02,0,04,0,06,0,10 cm<sup>3</sup> de una solución al 1 por 1000 de saponina, y así se sigue hasta 1,4 cm<sup>3</sup>. Se llevan estos tubos al mismo volumen, agregando la cantidad que sea necesaria de la solución de cloruro sódico al 9 por 0|00. Se agrega entonces a cada tubo una gota de *purée globulaire*, caldo globular, y se lleva a la estufa a 37° durante media hora, por lo menos.

Al estado normal, la hemólisis comienza cerca del tubo que contiene 0,20 cm<sup>3</sup> de saponina.

La hemólisis total se produce entre los tubos que contienen 0,69 a 0,90 cm<sup>3</sup> de saponina. El suero normal impide la acción de la saponina sobre los glóbulos rojos, por lo cual esta investigación no debe hacerse sobre la sangre total.

BIBLIOGRAFÍA

- P. N. ARATA, *Apuntes de Química*. Buenos Aires, 1890.
- ASHANIRA Y SCHMIDZU, *La saponina del pericarpio del Sapindus Mukurosi*, en *Journ. Pharm. et Chim.* XXIV, 1916.
- BALLEY, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC.
- L. BARD, *Précis des examens de laboratoire*.
- BARGER, *Journ. Ph. et Ch.*, 1904.
- BEHAL Y VALEUR, *Traité de Chimie Organique*, II. París, 3ª ed.
- BLEY, *Neues Journ. v. Trommsdorff*, XXIV.
- BRACCONNOT, *Journ. de Phys.* LXXXIV.
- BUSSY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, II. Idem, XX.
- COUPIN, *Technique microscopique appliquée a l'étude des végétaux*. París, 1909.
- W. FLIERINGER, *Archiv. der Pharmazie*, CCXLIX, 1911.
- FRANKLAND Y ARMSTRONG, *The simple carbohydrates and the glucosides, Monographe on Biochemistry*. Londres, 1922.
- FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVIII.  
— *Journ. Ph. et Chim.*, XXI, 1835.
- M. GASTINE, *Empleo de las saponinas para la preparación de mezclas insecticidas y anticriptogámicas*.
- GAUTIER Y DELEPINE, *Cours de Chimie Organique*. París, 1906.
- J. GUARESCHI, *Nuova Enciclopedia di Chimica*, VII. Turín, 1902.
- E. HERRERO DUCLOUX, *Estudio de la Micromeria Eugenioides*, *Hieron.* Buenos Aires.
- HENRY Y BOUTRON, *Journ. de Pharm.*, XIV y XIX.  
*Journal de Pharm. et Chim.*, XX, 1834.
- LAUBE, *De algunas sapogeninas y las saponinas correspondientes sobre la sangre*, en *Journ. Ph. et Chim.*, VI. París, 1912.
- MALAPERT, *Journ. de Pharm.*, X.  
*Médicaments Nouveaux*, Formulaire pour 1911.
- H. MOLINARI, *Química general y aplicada a la Industria*, II, 1128. Barcelona, 1915.
- J. OGIER, *Traité de Chimie Toxicologique*. París, 1899.
- ROCHLEDER, *Bull. de la Soc. Chim.* V, 1863; IX; *Répertoire de Chimie pure*. París, 1862.
- L. ROSENTHALER, *Nociones fundamentales de investigaciones fitoquímicas* (Traduc. E. Herrero Ducloux) en *Rev. de la Fac. de Agronomía*, XIV, 3ª época. La Plata, 1922.
- L. ROSENTHALER, *Saponinas que dan reacción de pentosas*, en *Arch. d. Ph. Pharm.* CCXLIII, 1905.
- Ed. SCHAER, *Difusión de las saponinas en el mundo vegetal*, en *Journ. de Ph. et de Chim.*, VIII; 379, 1913.
- SCHARLING, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV.
- M. SCHIAPARELLI, *Sobre la saponina de la saponaria officinalis*, en *Jour. Pharm. et Chim.*, II; 1885.

- STEVENS, *Plant Anatomy*, 1908.
- STUTZ, *Liebig's Annalen der Chemie*, CCXVIII; *Bull. de la Soc. Chim.; Journ. Ph. et Chim.*, IX.
- SUSS, *Sobre la saponina del *Lychnis floss cuculi**, en *Journ. Ph. et Chim.*, VII,
- TOGNOLI, *Reattivi e reazioni*. Milán, 1916.
- A. W. VAN DER HARR, *Biochem. Zeitsch.*, LXXVI, 1916.
- L. WEIL, *Sobre algunas saponinas*, en *Journ. Pharm. et Chim.* XIV, 1901.  
*Archiv. der Pharmazie*, 863, 1901.
- Ad. WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, II, 2ª parte.

## SAPONINA DEL CURÁ-MAMOEL

### EXTRACCIÓN

Varios fueron los métodos empleados por mí en esta investigación.

1º Método de Kobert, empleando: a) Acetato neutro de plomo: b) Subacetato de plomo, con los que se obtuvieron en su caso, precipitados coloreados a causa de la presencia de materias tanantes.

De estos precipitados se recuperaba la saponina, descomponiendo la combinación plúmbica de saponina por el sulfato sódico, mejor que con hidrógeno sulfurado.

Quedaba como residuo una substancia amarillenta, que se redisolvió varias veces en alcohol, el que por evaporación dejaba la saponina como un residuo gomoso, siempre amarillento, con el cual efectuaba ensayos de saponinas.

2º Método de la magnesia.—Por este método se consiguió obtener la saponina del curro, en un estado de aceptable pureza, pues el compuesto magnésico de saponina, tratado por alcohol diluído hirviendo, solubiliza la saponina del cual se extrae por evaporación. Purificada por redisoluciones en alcohol, se presenta como un polvo amarillento, muy higroscópico.

3º Método del cloroformo.—Es el método que me ha dado mejor resultado, pues debido a la disolución de esta saponina en el solvente orgánico, se trataba la solución alcohólica de una determinada cantidad de droga por cloroformo.

Después del agotamiento, separada la capa clorofórmica y evaporada a baño-maría, quedaba la saponina del curro como una porción de polvo amarillento-rojizo, que debido a su higroscopicidad se transformaba por acción del aire, en una substancia gomosa amarilla.

4º Método de Ashanira y Schmidzu.—Proporciona este método una saponina bastante pura, pero, tiene el inconveniente del largo tiempo que debe emplearse para la precipitación completa del cuerpo.

En este caso, la saponina se presentaba como un polvo menos amarillo que en los otros casos; bien es cierto que al operar con este método, va incluido el procedimiento de purificación del cuerpo.

Purificación de la saponina.—A excepción de este último método, se ha empleado la purificación aconsejada por Rochleder, es decir, de llevar a la saponina al estado de compuesto barítico, que es a su vez descompuesto por una corriente de anhídrido carbónico, para obtener la saponina libre.

#### LOCALIZACIÓN MICROQUÍMICA

Tratados los cortes del leño, de la corteza y de las ramas, por separado, se obtienen los resultados que a continuación se anotan:

	Ramas	Corteza	Leño
Reacción de Combes .	positiva	positiva	positiva (más visible).
de Hanauseck.		„	
„ de Raspail			

#### REACCIONES Y PROPIEDADES

Cuando está seca y purificada, se presenta como un polvo amarillento, semejante en su coloración a la del ácido tánico.

Es higroscópica y entonces se transforma en una masa gomosa, de color amarillento, pero más intenso.

Su sabor es dulce al principio, pero luego deja una sensación persistente, acre y quemante.

Seca, provoca el estornudo, siendo de notar el hecho de que la madera recién cortada, al dividirla no produce ninguna sensación; pero tratándose de dividir y pulverizar la corteza y ramas secas ya, provocan escozor en la pituitaria y estornudos.

Soluble en todas las proporciones en agua, en la cual produce una espuma abundantísima, persistente y en forma de panal de miel. Basta g 0,1 para producirla en 100 cm<sup>3</sup> de agua, formando una solución algo opalina. En cuanto a la fuerza emulsiva de esta saponina, podemos decir que una solución 1|1000 en agua emulsiona con toda facilidad cuando se la agita, y al cabo de veinte y más días, se mantiene tal cual, tardando mucho más tiempo en desaparecer por completo.

Evaporada a sequedad en cápsula de porcelana, su solución acuosa o alcohólica deja por residuo una resina amarilla y brillante.

Es insoluble en alcohol absoluto, pero a medida que se va agregando agua, va produciéndose su solubilidad.

Es soluble, por lo tanto, en alcohol etílico diluido, en la proporción de agua que éste contenga.

Insoluble en benzol, alcohol amílico, acetona y éter de petróleo.

Reduce el licor de Fehling débilmente, y a veces sólo hay tendencia a la reducción, pero después del tratamiento por un ácido mineral diluido ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ), se produce una franca reducción, con depósito de óxido de cobre rojo, más abundante con las soluciones de saponina de la corteza y leño, que con las soluciones de las ramas.

Al ser calentada, cuando llega a  $195-200^\circ$ , se descompone, dando un producto negruzco, y si se continúa elevando la temperatura hasta quemarla, da olor a caramelo.

Es positiva la reacción de Loboëuf, habiendo podido emulsionar las sustancias siguientes: alcanfor, aceites y aceites esenciales; para lo cual se hacía una disolución alcohólica de cualquiera de estas sustancias (que son insolubles en agua), y se trataban por saponina. Luego, se agregaba agua y se obtenían emulsiones dotadas de una gran estabilidad.

“Mata al mercurio vivo” (Rosenthaler), de modo que la solución acuosa o alcohólica de esta saponina, divide al mercurio metálico en finísimas gotas, división que ha llegado a mantenerse hasta durante tres meses.

Tratando por amalgama de sodio la disolución de saponina en alcohol y exponiéndola a los rayos solares, se obtiene un líquido amarillento, dejando insolubles unos copos pardos.

Con hidrato de bario la solución acuosa da enturbiamiento en frío, pero al calentar se obtiene un precipitado blanco amarillento, que al ser desecado se vuelve grisáceo.

El precipitado de saponina-bario obtenido, al principio es soluble en exceso de reactivo y se descompone por acción del  $CO_2$ .

Con hidrato de calcio da un ligerísimo enturbiamiento.

Con acetato neutro de plomo, da un precipitado pardo rojizo, al emplear las extracciones acuosas o hidro-alcohólicas de los troncos o ramas, o bien las soluciones de la sapogenina extraída. Este precipitado filtra difícilmente, aún cuando se efectúe la operación en caliente.

En el líquido filtrado de la precipitación anterior, se hace actuar el subacetato de plomo; se produce un nuevo precipitado amarillento-rojizo, en mayor cantidad que con el acetato neutro, que al ser filtrado, presenta la misma dificultad que el anterior.

De modo, pues, que se denuncian en este cuerpo las dos categorías de saponinas que Kobert llamó:

- a) Saponinas ácidas (que precipitan con acetato neutro de plomo);
- b) Saponinas neutras (que precipitan con subacetato de plomo);

encontrándose las segundas (neutras), en mayor proporción que las primeras (ácidas).

Tratando la solución de saponina con ácido acético anhidro, se obtiene una bella coloración rojo-violácea, al agregar unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Esta coloración se nota más, evaporando hasta sequedad la solución de saponina y siguiendo el tratamiento ya dicho.

Con cloruro férrico se obtiene un color rojo intenso en frío, y en caliente un precipitado amarillo pardo (Stevens), siendo otras veces amarillo rojizo.

Tratando la saponina llevada a sequedad, por una solución alcohólica de potasa, y evaporando de nuevo a sequedad, se obtiene un cuerpo cristalizado en finísimas agujas muy pequeñas.

Si se hace actuar sobre la solución de saponina unas gotas de un reactivo compuesto de:

Acido pícrico (solución alcohólica al 1 %).	10
Hidrato sódico (al 10 %).	1

y calentando, por media hora, se obtiene una coloración anaranjada que se intensifica y llega al rojizo.

Con amoníaco da coloración amarillo rojiza.

Con hidrato de sodio o hidrato de potasio se obtiene la misma coloración amarillo-rojiza, en frío, y en los tres casos se intensifica el color al calentar.

Reacción de Wanwakas: con el reactivo de Nessler da un precipitado pardo, amarillo anaranjado, que pasa al verde después de 24 horas.

Reacción de Stevens: positiva, pues al tratar la solución de esta saponina por partes iguales de alcohol etílico y ácido sulfúrico, se produce una coloración amarilla, que vira después al rojo violeta.

Reacción de Mecke: positiva, obteniéndose una coloración rojo-violeta intenso, después de haber sido anaranjada rojiza; coloración que puede apreciarse más haciendo actuar el reactivo sobre el residuo de la solución llevada a sequedad. Con las soluciones, al mismo tiempo que se nota el color, se produce un precipitado gomoso.

A los aceites de olivas y de almendras, los emulsiona.

Con acetato de zinc da poco precipitado en frío y en caliente no se modifica.

Con ácido fosfomolíbico da un líquido amarillento y la solución se pone opalescente.

Con ácido pícrico se forma poco precipitado en frío, el que persiste en caliente.

Con ácido sulfúrico concentrado en la solución, da una coloración amarillo-rojiza y luego pasa al violeta rosado. Este cambio de colores se nota

más cuando se hace actuar el ácido sobre el residuo de la evaporación de la solución con saponina, y efectuando la operación en cápsula chata de porcelana.

Cuando la acción del ácido sulfúrico se hace sobre la solución y el reactivo es diluído, se produce a la ebullición el desdoblamiento de la saponina, en un azúcar y en sapogenina cristalizada.

Presenta esta sapogenina, las mismas reacciones coloreadas de la saponina primitiva.

Con ácido clorhídrico diluído también se obtiene en caliente, el desdoblamiento de esta saponina, aunque en menor tiempo que con el ácido sulfúrico. Presenta después de la hidrólisis, la sapogenina que cristaliza en forma igual a la obtenida en la operación anterior, es decir, aparecen pequeñas agujas reunidas en haces formando estrellas características.

En ambos casos, a más de la sapogenina, se obtiene una substancia azucarada que presenta las propiedades de una glucosa, de modo que para comprobar si era monosacárido, se efectuó la reacción de la floroglucina, obteniendo resultado positivo, es decir, una coloración rosada intensa. Luego tratada por licor de Fehling, se produjo una franca reducción de la sal cúprica.

Dió también resultado positivo la reacción de Senft, obteniendo una cristalización bajo forma de pequeñas agujas.

Con ácido acético y la solución de saponina se produce un ligero enturbiamiento.

Con agua de iodo se obtiene una coloración amarillenta rosada, que por adición de amoníaco, pasa al rojo o rosado más intenso, según sea la proporción de saponina que contenga la solución.

Igual resultado se obtiene con el agua de iodo por adición de hidrato potásico.

Con agua de iodo más hidrato sódico, se colorea al principio en amarillo rosado, pero después se intensifica el amarillo y pasa al anaranjado.

Con bicromato de potasio en frío, no hay cambio alguno, pero en caliente se forma precipitado.

Con cromato de potasio se forma poquísimo precipitado.

Con cloruro de oro hay enturbiamiento de la solución en frío, pero en caliente se forma un precipitado caseoso que se deposita en el fondo del tubo. Al enfriarse la solución, el precipitado tiene color pardo y en el tubo queda un anillo de oro reducido.

Con cloruro de amonio da precipitado en pequeña cantidad.

Con cloruro de platino en frío, da poco precipitado ligeramente amarillo; al calentar se pronuncia más y después de frío, queda en el fondo del tubo un depósito marrón.

Con ferrocianuro de potasio se obtiene formación de un precipitado que en caliente tiende a desaparecer.

Con ferricianuro de potasio da precipitado en frío y en caliente no se modifica.

Con fosfato de sodio se obtiene una solución amarillo-rosada.

Con nitrato de plata hay reducción en frío, que se pronuncia en caliente, dando un precipitado negruzco y líquido rojizo.

Con nitromolibdato de amonio hay tendencia a producir precipitado en frío y al calentar se deposita el precipitado de color amarillo.

Con nitrato de plata amoniacal se produce enturbiamiento en frío pero reducción de la solución en caliente.

Con nitrato de uranilo forma precipitado en pequeña cantidad, en frío, el cual desaparece en caliente, quedando un líquido amarillo-verdoso.

Con el reactivo de Bouchardat hay poco cambio.

El reactivo de Marmé en frío no produce nada, al calentar, da un líquido color ámbar.

El reactivo de Millon forma un precipitado blanco amarillento, pesado, que se deposita en el fondo del tubo, al calentar.

El reactivo de Schulze da poco precipitado.

Con sulfato ferroso se forma en frío un precipitado que se vuelve gelatinoso por el calor.

#### DETERMINACIÓN CUANTITATIVA

Se emplearon para este trabajo los métodos siguientes:

- 1) Método de la magnesia;
- 2) Método de Christophson y Otten, (procedimientos a y b).

El modo operatorio se ha indicado anteriormente al tratar del método de evaluación de saponinas, habiéndose obtenido los resultados que se mencionan a continuación:

Saponina de los troncos:

Método de la magnesia .	11,52 %
de Christophson y Otten (a)	12,79 %
„ (b)	12,98 %
Porcentaje de saponina .	11,43 %

Se aproxima, por lo tanto, al porcentaje que presenta la saponina de Oriente (de 13,12 a 15,0 %).

## USOS Y APLICACIONES

Muchas y variadas son las aplicaciones dadas al Curá-mamoel, ya sea utilizándolo en su estado de planta viva o como producto forestal, ó bien aprovechando las substancias resultantes de su manipulación química o industrial.

Sujiere Holmberg la formación de cercos vivos con el Curá-mamoel, debido a ser las ramas muy espinosas, pero con obligación de emparedarlo con otras plantas protectoras para el ganado y personas que se acercan; uso que también le asigna Spegazzini, al decir que podría servir para cercos inmejorables. Opiniones ambas, de sabor muy botánico, que tal vez no obtengan la aprobación de los terratenientes y de los entendidos en materia agro-pecuaria.

En los lugares donde crece y abunda el curro, acostumbran los pobladores a emplear el extracto alcohólico de la madera, o bien sólo de la corteza y de las cáscaras de las raíces, como febrífugo, en casos de fiebre intermitente o chucho. También se le reconocen propiedades purgantes.

A su vez, la extracción acuosa de los troncos suele aplicarse a los géneros a manera de quitamanchas, consiguiendo darles mucho lustre y particularmente a los tejidos de lana, que al ser lavados con agua de curro “quedan como nuevos”.

Las maderas escojidas de los troncos se utilizan por su esquadria y resistencia, para rayos de ruedas, camas (catres?), pértigas de carreta, cabos de harramientas, etc.; y los desechos, junto con la leña de los tallos y raíces, se aprovechan directamente como combustible, o bien se destinan a la preparación del llamado “carbón de curro” muy aceptado por la gran dureza de su estructura y el consiguiente poder calorífico.

En cuanto a la saponina proveniente del Curá-mamoel (dígase la “Currosaponina”), suponémosla capaz de adquirir cierta importancia si llegara a poder ser utilizada en soluciones de determinadas concentraciones, para emulsionar substancias no solubles en agua, dividir el mercurio, fabricación de bebidas gaseosas, turrone, etc. y para los demás usos industriales y farmacéuticos que detallan Gastine y Boequillon-Limousin, respectivamente, en los *Anales de Química Analítica* y en el *Formulario de Medicamentos nuevos*.

En efecto dice Gastine: Cuando se emplean en pulverizaciones las mezclas destinadas a la destrucción de insectos, se facilita el “mouillage” de las hojas agregando un jabón alcalino a estas mezclas; se puede obtener el mismo resultado con las saponinas, que presentan la ventaja de no ser descompuestas o precipitadas por los líquidos ácidos y por las soluciones metálicas; además, las saponinas son inofensivas para los vegetales. La

corteza de quillaya, la saponaria, la “nielle” contienen saponina, pero Gastine hace notar que el fruto del *Sapindus utilis*, árbol cultivado en Argelia, es rico en saponina, en proporciones considerables; el pericarpio del fruto contiene 50 % de su peso de una saponina soluble en agua y en alcohol; la saponina del sapindus permite obtener licores insecticidas dotados de una gran adherencia y emulsiones muy “mouillantes” y estables.

Se la utiliza mucho en Italia para la destrucción de una pequeña cochinilla muy peligrosa, la *Diapsis pentagona*, que ataca a las moreras, los árboles frutales y otros vegetales, bajo forma de emulsiones de aceite de alquitrán de hulla o de petróleo bruto; y aunque se agregue a estas emulsiones sal marina, con el objeto de aumentar la densidad del líquido, o harina de trigo para favorecer la emulsión, las mezclas carecen de estabilidad, lo que implica una causa de fracaso; por otra parte, los jabones alcalinos, con los cuales se consiguen emulsiones estables, tienen en cambio el inconveniente de debilitar la toxicidad de los aceites de alquitrán de hulla y del petróleo bruto. Agregando a los insecticidas antecitados cualquiera de estos productos como el polvo de quillaya, o de saponaria o de harina de “nielle” se obtienen emulsiones muy finas pero el resultado es aún más satisfactorio con el polvo del pericarpio del sapindus. Bastan 20 g. de este polvo en 10 litros de agua para emulsionar 70 g. de alquitrán de hulla; la emulsión es tan fina que pasa en parte a través de los filtros de papel y que, al microscopio, tiene la apariencia de leche.

Por lo que respecta a las aplicaciones de la saponina en terapéutica, dice Bocquillon-Limousin: con excepción de las saponinas de “coscinium” todas las demás saponinas presentan un grado mayor o menor de toxicidad; sin embargo, la saponina del *Gaiacum officinale* L. tanto al estado de ácido saponico libre, como bajo forma de saponina neutra, puede según las investigaciones del Dr. Freibois, ser considerada completamente inofensiva. Desde el punto de vista de los usos técnicos, este descubrimiento constituye un progreso notable, pues en la fabricación de bebidas espumantes, de las emulsiones aceitosas, etc., el empleo de la saponina del comercio, despierta a causa de su toxicidad justificadas alarmas y formales prohibiciones.

En cuanto a la fuerza emulsiva de la saponina del guayaco se refiere lo siguiente: una solución de 1|1000 en agua emulsiona fuertemente cuando se agita y la espuma al cabo de uno y medio días, no ha desaparecido aún completamente. La solución de 1|100000 emulsiona también de manera intensa y la espuma persiste muchas horas, y por último, en una solución de 1|100000000 se produce espuma, que tarda algún tiempo en disiparse. Para la práctica, se podría recomendar el empleo de una solución de 1|100000.

En lugar del ácido gaiaco-saponico, se puede también utilizar para obtener una emulsión estable, la saponina neutra.

### CONCLUSIONES

Las investigaciones bibliográficas y experimentales realizadas, y eso es obvio, representan sólo una parte de las que pudieran hacerse sobre tema tan interesante como es el propuesto. Éllo no obstante, me habilitan para llegar a las siguientes conclusiones:

1. El área de dispersión del Curá-mamoel (*Colletia cruciata*), en la Provincia de Buenos Aires, coincide con la porción sud de la formación pampeana.

2. Es incierto que el Curá-mamoel sea planta áfila, pues, se dice, “carece siempre y completamente de hojas”. Una oportuna herborización permite constatar la presencia de hojas, aunque temporarias, en las ramas jóvenes.

3. La idea de emplear el curro para hacer cercos vivos no tiene razón de ser, hoy que los nopales y la cina-cina de que antes se formaban los cercados, han sido substituídos ventajosamente por los alambrados.

4. De las diversas maneras de ser utilizado el curro por la pequeña industria lugareña, hoy avasallada por la gran industria mecánica, la que aún se mantiene activa es la explotación de los currales para combustible.

5. En el análisis inmediato se ha empleado el método de Dragendorff y Schlagdenhauffen modificado por Allen, prefiriéndolo a los demás, debido a las ventajas que detalladamente se describen en el capítulo respectivo.

6. El tronco y ramas del Curá-mamoel contienen un principio de naturaleza glucosídica, perteneciente al grupo de las saponinas, extraído y caracterizado por los métodos y las reacciones ya citados.

7. En cuanto a la designación genérica de “colletina”, con que algunos señalan la substancia amarga extraída de cualquier *Colletia*, entendemos que, siendo tantas las especies de este género, no conviene comprender bajo un mismo nombre substancias que, por proceder de vegetales diferentes, es de presumir sean de constitución química diversa. Así pues, y en cuanto me atañe, pienso que debería llamarse “Currosaponina” al principio extraído del Curá-mamoel, y “Currosapogenina” al correspondiente producto de su desdoblamiento.

8. En la terapéutica indígena, dicen que se echa mano del extracto acuoso o alcohólico (?) o hidro-alcohólico del curro, para combatir la fiebre intermitente o chucho, y también como purgante. Afirmaciones de tal índole sólo podrían aceptarse sin mayor examen, viéndolas escudadas como están por la práctica secular; pero, mi anhelo sería poder reemplazar el empirismo aborigen por una comprobación científica.

Por último, séame permitido manifestar que, de haber mirado las cosas con ojo avizor, habría consignado a tiempo una prudente reserva acer-

ca del futuro desarrollo del tema propuesto, así como las posibles modificaciones impuestas por dificultades que inopinadamente se me presentarán en el curso del trabajo; pues bien sé que un espíritu escudriñador ha de advertir en él tantas lagunas como quiera y sepa hallar, lagunas cuyo lleno implicaría una serie de exploraciones de índole diversa, más o menos extensas y costosas, más o menos importantes y útiles, pero que la fuerza de las circunstancias me obliga a remitirlas hasta mejor oportunidad.

Esto digo y me propongo hacer, esperando que ello no será óbice para que ahora sea debidamente valorado este resultado de mis estudios y trabajo de laboratorio.

La Plata, noviembre de 1922.

---

