



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

34

ZFJ

ANTRONA. APLICACIONES.

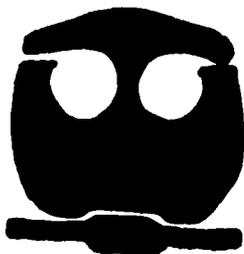
**Trabajo Monográfico
de Actualización**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

MARIA GUADALUPE MENDOZA ITURRALDE



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimiento:

A Dios por poner los medios para que yo pudiera realizar este trabajo.

Bendito el Señor; cada día nos colma de beneficios.

El Dios de nuestra salvación.

Salmo 68:19.

Agradecimiento:

Al Químico Javier Manríquez, por su apoyo moral y científico para la realización del presente trabajo.

Agradecimiento:

A mis padres por su apoyo y comprensión durante el transcurso de la carrera.

Agradecimiento:

A mi esposo por su apoyo y comprensión para la realización del presente trabajo.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

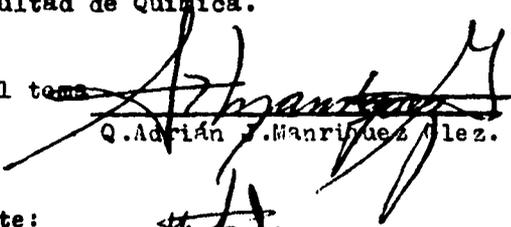
JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE PROF. ADRIAN JAVIER MANRIQUEZ GONZALEZ.
VOCAL PROF. SELMA SONIA SOSA SEVILLA.
SECRETARIO PROF. EDUARDO MARAMBIO DENNETTI.
1er. SUPLENTE PROF. JAIME MEDINA OROPEZA.
2do. SUPLENTE PROF. MARIA DEL CARMEN OLMOS PEREZ.

Sitio donde se desarrollo el tema:

hemeroteca de la Facultad de Química.

Asesor del tema


Q. Adrián J. Manríquez González.

Sustentante:


Ma. Guadalupe Mendoza Iturralde.

CONTENIDO

PÁG.

	INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I	ANTECEDENTES..... (1957-1974)	3
CAPÍTULO II	INFORMACIÓN SOBRE LAS APLI- CACIONES MÁS IMPORTANTES DE LA ANTRONA.(1975-1994)...	23
CAPÍTULO III	ANTRONA EN EL ANÁLISIS QUI- MICO DE CARBOHIDRATOS TOTA- LES EN ALIMENTOS.....	39
	CONCLUSIONES.....	63
	BIBLIOGRAFÍA.....	64

INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo monográfico de actualización trata de reconilar en forma sencilla y ordenada las diferentes aplicaciones que tiene el reactivo antrona.

Al hablar de los antecedentes su uso se dirige hacia la determinación de carbohidratos en flúidos del cuerpo como : glucosa en sangre, inulina en orina. También el método de la antrona puede ser usado para determinar otros compuestos como colesterol en tejido fresco y otros.

Así mismo encontramos el uso de la antrona en síntesis orgánica y vemos que es base para la formación de otros compuestos que tienen su uso en Química Orgánica como son : el 9-bencilantraceno, la 10,10-difluoroantrona, la 10-dicianometilenantrona y otros.

El objetivo de los antecedentes es complementar los usos que tuvo la antrona antes de 1975, para darle una ubicación adecuada al presente trabajo monográfico de actualización.

Al hacer la revisión de los últimos 20 años, se encontró una aplicación notable para la antrona, que es en la determinación de carbohidratos totales en los alimentos.

En todos los alimentos se encuentran los carbohidratos ya sea en forma de azúcares o almidones y se consideran necesarios en la dieta al igual que las grasas y las proteínas.

En el Análisis Químico de Alimentos se acostumbra como rutina determinar agua, proteínas, extracto etéreo, cenizas y fibra cruda. Para determinar los carbohidratos asimilables se resta de 100 estas 5 determinaciones, cada una de las de-

terminaciones esta sometida a variación.

Por lo que se propone el método de la antrona para determinar carbohidratos asimilables en los alimentos, por el ahorro de tiempo y la factibilidad del método.

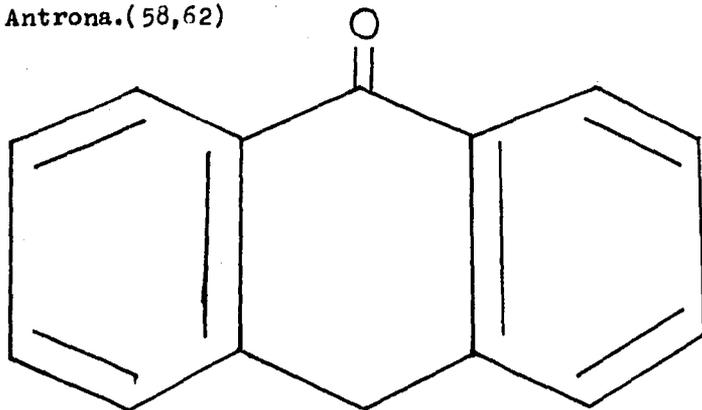
Por lo que el método de la antrona es una proposición de interés en la colección de métodos químicos para determinar carbohidratos.

Se expone en su momento el uso de derivados de la antrona, su importancia radica en la curación de enfermedades de la piel y el cuero cabelludo y además se explica las maravillosas propiedades de estos compuestos.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES.

Antrona.(58,62)



9 H-Antracen-9-ona.

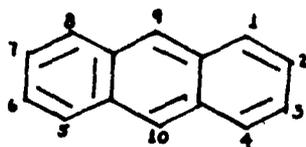
Carbotrona.

9,10-Dihidro-9-oxoantraceno.

$C_{14}H_{10}O$.

C 86.57 % H 5.19 % O 8.24 %

La nomenclatura de la antrona, va de acuerdo a la numeración de la estructura del antraceno.



Antraceno

Propiedades Físicas.(58,62)

P.M. 194.22.

P.f. 154 °C.

Se recristaliza de benceno más éter de petróleo.

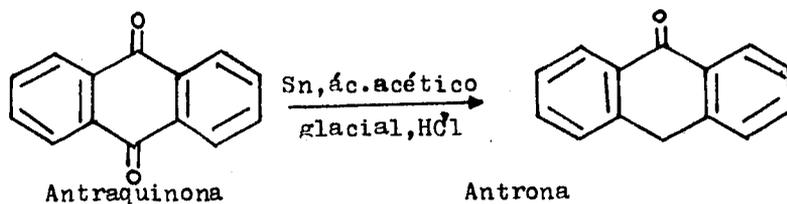
Soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos, soluble en benceno caliente.

Alguna fluorescencia presente es debida al antranol. Tiene tendencia a cambiar a antraquinona. El equilibrio en alcohol absoluto es : 89 % antrona, 11 % antranol.

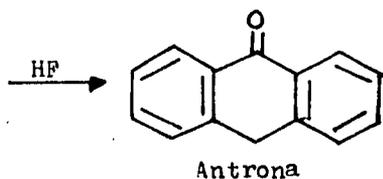
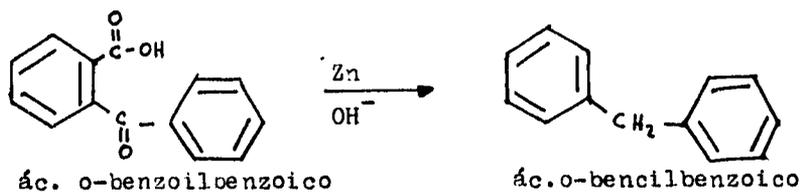
En solución alcohólica muestra un color azul.

Preparación. (58,62)

a) Por reducción.



b) Por ciclización.



Propiedades Químicas.(58,62)

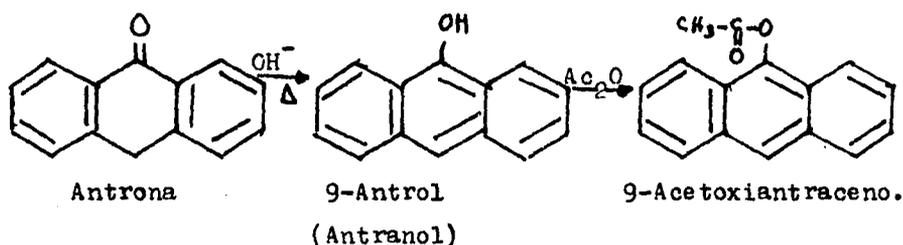
No se oxida con $\text{FeCl}_3, \text{Br}_2$, etc.

No se condensa con p-nitrosodimetilanilina.

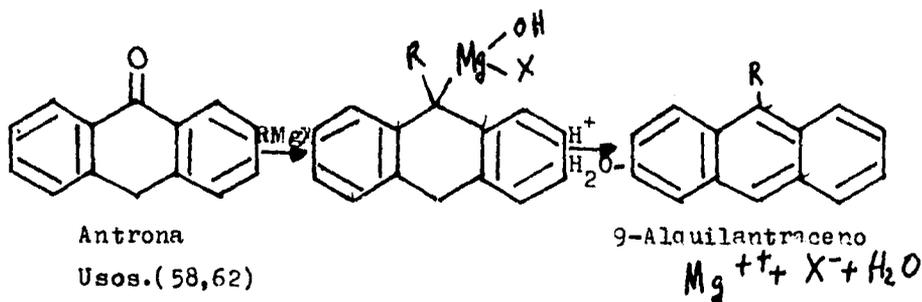
No copula con compuestos diazo.

Forma un compuesto de adición con 4 moléculas de ácido Desoxicólico $\text{C}_{110}\text{H}_{170}\text{O}_{17}$. P.f. 179°C .

Reacciona en presencia de una base por calentamiento, para dar como producto el antranol, el cual en presencia de anhidrido acético da como producto el 9-acetoxiantraceno.



En presencia del reactivo de Grignard, forma un intermedio que por deshidratación da como producto el 9 -alquilantraceno.



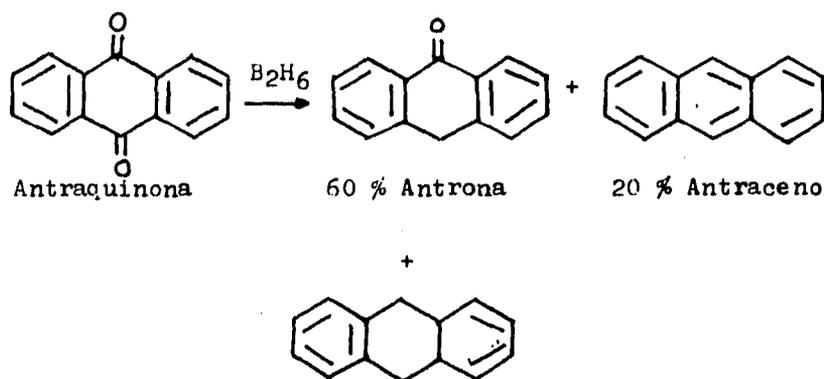
En síntesis orgánica, en la determinación colorimétrica de azúcar y almidón animal en fluidos del cuerpo.

En la actualidad se reporta un nuevo uso, en la determinación de carbohidratos totales en los alimentos.

Antrona en Sintesis Orgánica.
(1957 - 1974)

A) Obtención de la Antrona. (15)

Cuando en forma gaseosa se hace pasar B_2H_6 , a una disolución de antraquinona en diglima durante 2 horas a temperatura ambiente; se obtiene 60 % de antrona, 20 % de antraceno y trazas de 9,10-dihidroantraceno.



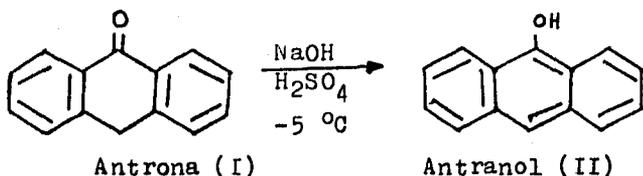
+
trazas de 9,10-dihidroantraceno

B) Tautomerización de la Antrona. (20)

El equilibrio entre antrona (I) y antranol (II) fue investigado por los autores:

5 g. de (I) fueron disueltos en 250 cc de NaOH (5 - 10 %) en ebullición, se añade gota a gota una disolución de H_2SO_4 al 5 % a $-5^\circ C$. El precipitado fue filtrado, lavado y secado.

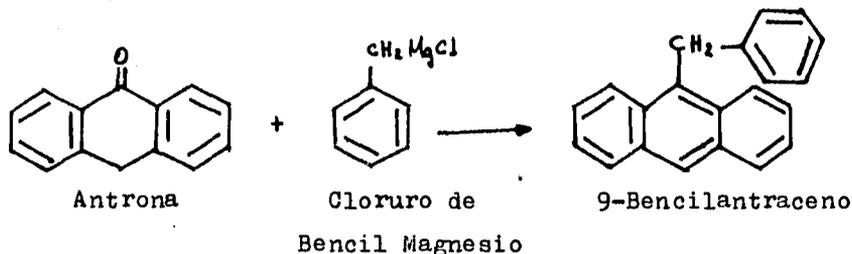
En el filtrado no hay presencia de (II), mientras que en el precipitado se encontraron 2 sustancias una con P.f. $155^\circ C$ y otra con P. f. $244^\circ C$ que corresponde a los susodichos compuestos.



C) Antrona con reactivos organometálicos.

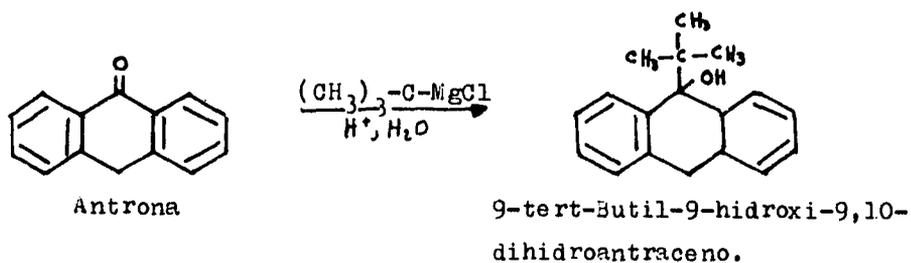
1) Formación del 9-bencilantraceno. (2)

7.0 g. de antrona en 150 ml. de benceno se agitan vigorosamente con PhCH_2MgCl (10 g. de PhCH_2MgCl en 100 ml. de éter etílico; el residuo se trata con HCl al 20 %, dando 89 % de 9-bencilantraceno, P.f. 136 °C.



2) Antrona con tert-BuMgCl. (22)

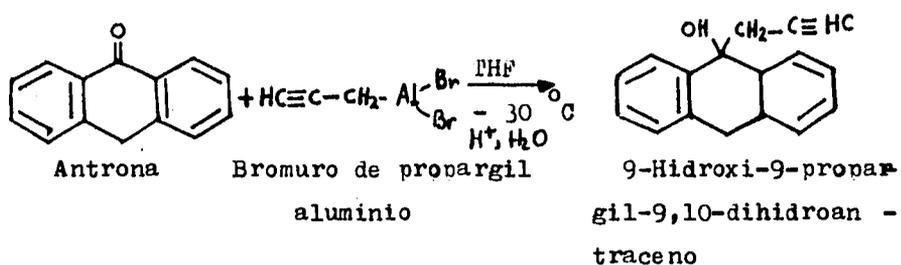
La reacción de antrona con exceso de tert-BuMgCl, muestra la formación del 9-tert-butil-9-hidroxi-9,10-dihidroantraceno con 28 % de rendimiento.



3) Condensación de bromuro de propargilaluminio con antrona.

(8)

A - 30 °C el bromuro de propargil aluminio reacciona con antrona en presencia de THF, dando como producto el 9-hidroxi-9-propargil-9,10-dihidroantraceno, P.f. 85 °C con el 91 % de rendimiento.

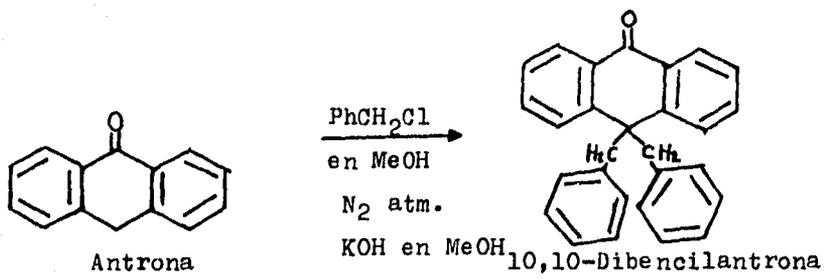


D) Antrona con un halogenuro de bencilo.

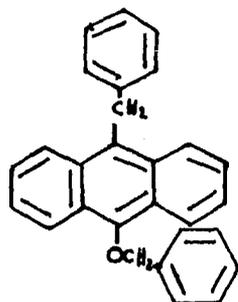
1) Obtención de la 10,10-dibencilantrona. (2)

A 10 g. de antrona y 20 g. de PhCH_2Cl en 70 ml. de MeOH, se le agregan gota a gota y con agitación durante 30 minutos 9.5 g. de KOH en 50 ml. de MeOH, junto con N_2 atmosférico. La mezcla se refluxa 15 minutos, se enfría y se filtra, el residuo sólido es cristalizado de benceno y da un rendimiento de 12.2 g. de 10,10-dibencilantrona, P.f. 229 °C.

El filtrado es diluido con agua y el precipitado obtenido se cristaliza de etanol y da 3.2 g. de 9-bencil-10-benciloxiantraceno.



Filtrado

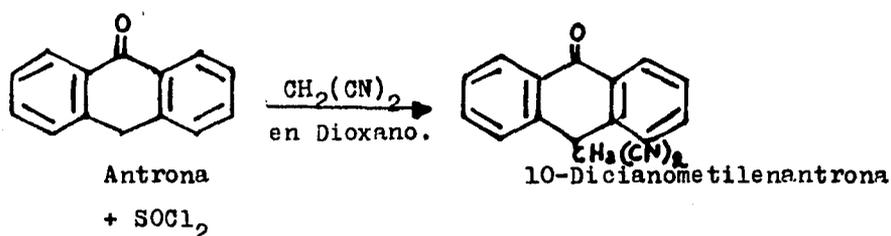


9-Bencil-10-benciloxiantraceno

E) Formación de diversos compuestos a partir de antrona.

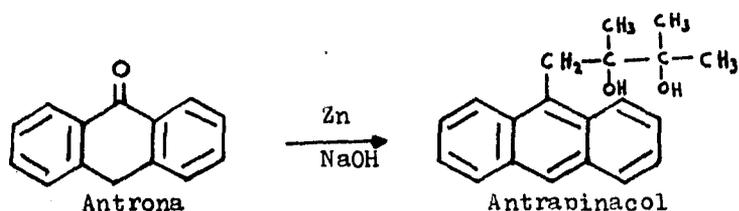
1) Obtención de la 10-Dicianometilenantrona. (14)

Se refluja 4 g. de antrona con 25 g. de SOCl_2 durante 3 horas, después se calientan en una disolución de 60 ml. de dioxano con 6 g. de $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, se remueven 30 ml. del destilado después de el tiempo de reacción. La mezcla se refluja durante 2 horas, se evapora a presión reducida, el sólido obtenido se purifica en un extractor Soxhlet, el rendimiento es de 4.65 g. de 10-dicianometilenantrona.



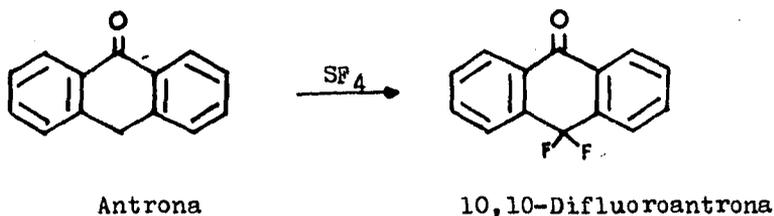
2) Obtención del antrapinacol a partir de antrona. (16)

0.01 mol de antrona en 200 ml. de etanol al 95 % se enfriaron a 5°C , después se añaden 8 g. de polvo de zinc y una disolución de 1.75 g. de NaOH en 40 ml. de agua, gota a gota y a una temperatura de 5 a 10°C . La disolución se agita durante 1 hora a esta temperatura, se acidifica con HCl, se filtra para remover el Zn que no reaccionó, se precipita el antrapinacol por la adición de agua, el rendimiento obtenido es del 72 %.



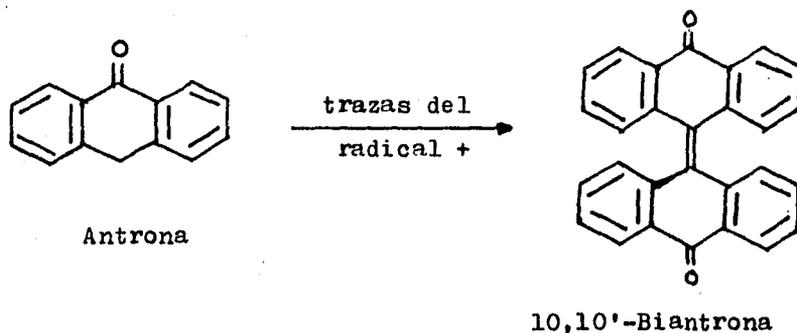
3) Fluoración de la antrona con SF_4 . (19)

El tratamiento de antrona con SF_4 proporciona la formación de la 10,10-difluoroantrona, la hidrólisis de este compuesto proporciona la formación de antraquinona.



4) Obtención de la 10,10'-biantrona a partir de la antrona. (19)

La antrona en presencia de pequeñas cantidades del radical $^+$ 2,6-di-tert-butil-(3,5-di-tert-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)p-toliloxi y un antioxidante generan la formación de la 10,10'-biantrona con 47 % de rendimiento.



5) Formación de complejos de antrona con cloruros de metal Sn(IV) y Zr(IV). (23)

Complejos coloridos forma la antrona con los cloruros de metal.

El estudio de los espectros de IR de estos complejos, revelan que la formación del complejo es a través del C=O de la antrona y el cloruro de metal.

6) Formación de complejos de antrona con haluros de metal. (24)

La antrona forma complejos (1:1) con algunos haluros de I(I), Zn, Hg(II), B y Al.

La formación de estos complejos es a través del O del grupo C=O con el haluro del metal.

**Antrona en la Determinación de
Carbohidratos.
(1957-1974)**

A) Antrona como reactivo para determinar carbohidratos en fluidos del cuerpo humano y de animales.

1) Determinación de azúcar en sangre por el método de la antrona.(5)

A 1.5 cc de agua se añaden 0.5 cc de sangre venosa.

Para desproteinizar la mezcla se centrifuga a 3000 rpm durante 15 minutos, después se añaden 2 cc de Ba(OH)_2 0.3 N y 1 cc de disolución de ZnSO_4 .

A 1 cc del sobrenadante se le agregan 10 cc de una disolución que contenga 500 mg. de antrona, 10 g. de tiourea y H_2SO_4 (1.66 %); se hierve durante 15 minutos, se enfría durante 30 minutos y se almacena en la oscuridad.

Las mejores lecturas se logran con un fotómetro Pulfrich y se obtienen a 610 nm.

2) Determinación de azúcar en sangre por la reacción de antrona.(13)

Un método sensible y específico para la microdeterminación de azúcar en la sangre con el reactivo antrona es descrito.

0.2 ml. de sangre se hemolizaron con 0.7 ml. de agua, la proteína se precipita con 0.18 ml. de tungstato de sodio al 1 % y H_2SO_4 0.08 N; 0.5 ml. de el filtrado se mezclan con 4 ml. de H_2SO_4 concentrado ($d=1.84$), se calientan a ebullición en un baño de agua por 5 minutos, se enfrían y se mezclan con 0.5 ml. de ácido acético y 1 ml. de disolución de antrona 0.2 % en ácido acético, se llevan a una temperatura de 37 °C durante 25 minutos y otros 25 minutos a temperatura ambiente.

Un color azul es desarrollado y la formación del 1,2,5- o 1,3,5-triantronilideno pentano, el cual es medido colorimétricamente y el porcentaje de glucosa es calculado frente a una curva estándar de glucosa simultáneamente.

El mecanismo de reacción de la formación del compuesto fue explicado: la glucosa fue deshidratada con H_2SO_4 , para formar el 5-hidroximetil furfural el cual reacciona con la antrona para formar el 1,2,5- o 1,3,5-triantronolidenopentano.

3) Determinación de inulina y azúcar en sangre por el método de la antrona. (18)

0.2 ml. de suero son mezclados con 1.8 ml. de (CCl_3-COOH al 4 %) y después centrifugados durante 10 minutos.

0.5 ml. del filtrado (proteína libre) se le añaden 5 ml. de antrona (I), se calienta a $55^\circ C$ durante 10 minutos, y se determina fotométricamente con un filtro rojo.

Para determinar inulina en la orina, la muestra se prepara similarmente al filtrado de proteína libre, solo que el filtrado de orina es diluido de 300 a 500 veces.

Para la determinación de azúcar en la sangre, 0.1 ml. de sangre es mezclada con 0.9 ml. de agua destilada y 1 ml. de CCl_3-COOH y después centrifugados; 0.5 ml. del filtrado se calientan con 5 ml. de (I) durante 10 minutos a $100^\circ C$ y se analizan fotométricamente con un filtro rojo.

B) Reacción de antrona con carbohidratos.

1) Reacción de antrona con azúcares.(3)

Se hacen las reacciones de glucosa(I) con antrona(II) en diferentes condiciones: para observar los efectos del % de H_2SO_4 , el tiempo de calentamiento y la concentración de antrona.

a) 0.25 mg. de (I), se calientan 20 minutos de 85 a 90 °C con 12 mg. de (II) en: 15 cc, 60 cc, 65 cc, 70 cc de H_2SO_4 al 75 %.

b) 0.25 mg. de (I) y 12 mg. de (II) en 15 cc de H_2SO_4 al 65 %, se calientan de 85 a 90 °C: 10, 20, 30 y 40 minutos.

c) 18 mg. de (I) en 7 cc de H_2SO_4 al 68.5 %, se calientan durante 20 minutos con : 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mg. de (II).

Se concluyó, que las condiciones de preparación más apropiadas fueron:

3 moles de (II) y 1 mol de (I), que se calientan 20 minutos de 85 a 90 °C en H_2SO_4 al 70 %.

Para aislar el producto de reacción de antrona con glucosa:

Se usaron 20 g. de (I) en 100 cc. de agua, se añadieron 20 g. de (II) en 600 cc de H_2SO_4 al 80 % y 300 cc de ácido acético glacial, se calentó 20 minutos de 85 a 90 °C. La mezcla se vacía en 2 litros de agua, el precipitado seco es refluado 1 hora en un litro de benceno, se filtra en caliente, se concentra a 100 cc, se cromatografía sobre Al_2O_3 y se eluye con benceno para dar 5 fracciones.

Al hacer el experimento otras 4 veces: 4 fracciones concentradas y guardadas varios días dieron un rendimiento de

0.3 g. de (III), cristales rojos, P.f. 290 °C, P.M. 530, su fórmula de acuerdo al análisis elemental es $C_{47}H_{30}O_3$.

El IR muestra que 3 grupos CO están dentro de la molécula.

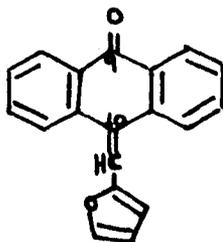
El compuesto formado es el 1,2,5-triantronilidenopentano o 1,3,5-triantronilidenopentano.

2) Reacción de antrona con pentosas. (7)

El posible curso de la reacción de antrona-pentosas es: en H_2SO_4 caliente, la pentosa se convierte a furfural, después 2 moléculas de furfural reaccionan con 1 molécula de antrona, con la pérdida de 1 molécula de agua. El producto son cristales amarillos que se convierten a color verde en presencia de H_2SO_4 .

3) Reacción de antrona con furfural y pentosas. (17)

El reporte de un compuesto de color azul (I), producido cuando antrona (II) se trata con furfural o con una pento- sa precalentada, fue aislado por cromatografía y su estructura propuesta, se trata de un jarabe amarillo que presenta un color azul en presencia de H_2SO_4 concentrado, la fórmula propuesta es $C_{19}H_{12}O_2$.



(I)

R=furfurilideno, $=NC$ 

A partir de antrona se obtuvo un jarabe amarillo que tiene

la misma absorción en el IR y el UV que el compuesto aislado por cromatografía, por lo que se deduce que el compuesto es el 10-furfurilideno-9-antrona (I).

C) Antrona como reactivo para determinar otros compuestos.

1) Determinación de colesterol con antrona. (9)

Los esteroides totales son extraídos de los tejidos con 25 volúmenes de acetona-etanol (1:1).

Los esteroides son hidrolizados con álcali, en el caso de la determinación de los esteroides libres.

Los esteroides son precipitados como digitonida en 15 minutos a 45 °C en presencia de $AlCl_3$ y HCl.

La digitonida es recristalizada de metanol 10 %- $AlCl_3$ (1:1) y la porción de digitonida es determinada colorimétricamente con antrona.

El método es preciso, rápido y sensible.

D) Antrona en las determinaciones de rutina.

1) Determinación de carbohidratos en tabletas. (11)

El presente procedimiento ha sido ideado para determinar carbohidratos en tabletas comprimidas.

Se extrae con isopropanol la tableta, se evapora a sequedad el extracto de 110 a 120 °C, se disuelve el residuo en 500 ml. de etanol al 50 %, se toma una alícuota de 3-5 ml. (que contenga 0.15 mg. de la tableta), se agrega la solución de antrona (50 mg. % en H_2SO_4), se calienta a ebullición en un baño de agua por 2 minutos y se determina ópticamente a 625 nm después de 1.5 horas.

La influencia del talco y el almidón en la determinación de rutina es menor de 1 %, mientras que el porcentaje de lac

tosa es de 16 % el peso total del comprimido.

2) Preparación de suero de bovino como un control para determinar glucosa en sangre.(12)

El suero es preparado de sangre fresca. La glucosa es removida completamente por incubación en matraces que contienen levadura. El NaF es añadido para inactivar alguna enzima glicolítica presente.

La glucosa se mezcla con el suero libre de glucosa para preparar una solución de glucosa estandar de 100 mg/ml.

Para almacenar las soluciones estandar, se enfrían a una temperatura de -20 a -50 °C; estas disoluciones pueden ser usadas por lo menos 10 meses.

Para preparar el reactivo antrona (se disuelven 0.2 % de este reactivo y 1 % de tiourea en H_2SO_4 32N).

El suero de proteína a analizar es precipitado con $ZnSO_4$ y NaOH, el precipitado es separado a través de un filtro de lana de vidrio.

El contenido de glucosa en el suero y en el estandar son determinados al mismo tiempo con el reactivo antrona; el tiempo de ebullición para ambos es de 12 minutos.

E) Antrona en la determinación de líquidos.

1) Determinación de carbohidratos en diversas muestras de agua.(1)

El reactivo utilizado es una disolución de antrona (0.2 % disuelta en H_2SO_4 al 70 %).

Se toma una alícuota de 5 ml. y se coloca en un tubo de ensayo; se añade 1 ml. de la disolución a analizar, se agita, se calienta en un baño de agua en ebullición por 10 minutos y se enfría a temperatura ambiente.

La absorbancia se determina en un Absorciometro Spekker (de filtro naranja).

Para cada determinación o grupo de determinaciones: se utiliza un blanco que se elabora con 1 ml. de agua y una alícuota de 5 ml. de la disolución de antrona, anteriormente mencionada.

Para elaborar la disolución estándar de glucosa, se añade 1 ml. de disolución de glucosa que contenga 100 μ de glucosa/ml. y una alícuota de 5 ml. de la disolución de antrona.

La cantidad de carbohidratos se calcula de acuerdo a la fórmula:

$$\mu \text{ Carbohidratos (como glucosa/ml)} = \frac{100(\text{Abs. de la soln. prueba} - \text{Abs. blanco})}{(\text{Abs. de la soln. estándar de glucosa} - \text{Abs. blanco})}$$

La relación del color es lineal de 0 a 100 μ glucosa/ml.; mientras que arriba de 125 μ presenta una desviación que produce un error apreciable.

2) Determinación de azúcares fermentables. (10)

La reacción de antrona con azúcares en H_2SO_4 fue estudiada se obtiene un color definido con fructosa, glucosa, galactosa y sacarosa cuyo pico máximo de absorción es a 620 nm.

Este pico de máxima absorción, se obtiene calentando la muestra a 100 °C para formar el 5-hidroximetil-furfural, el cual reacciona con la antrona.

El primer azúcar en obtener su máximo es la fructosa , después de 10 minutos de calentamiento a 100 °C, cantidades equivalentes de fructuosa y glucosa dan la misma intensidad.

El análisis de fructuosa + glucosa por el método de la antrona a 100 °C y de fructuosa a 25 °C (se obtiene la glucosa por diferencia), este método puede ser aplicado para determinar azúcares en vinos después de la clarificación.

El contenido de polisacáridos en vinos, fue estudiado usando el método de la antrona, diluyendo el precipitado 4 o 5 veces el volumen inicial con etanol.

F) Antrona con diversos carbohidratos.

1) Antrona con otros azúcares. (4)

Mezclas de ramnosa, galactosa y ácido galacturónico fueron cuantitativamente resueltas.

El color producido por la reacción de antrona y un carbohidrato en H_2SO_4 27.5N, obedece a la ley de Lambert-Beer.

La relación entre absorbancia y concentración es lineal con el ácido di-, tri- y tetra-galacturónico. Las cantidades de color son relativamente altas.

2) Antrona con hexosas y disacáridos. (6)

Cuando se hacen reaccionar hexosas y disacáridos con el reactivo antrona, un color verde es desarrollado para: glucosa, fructuosa, manosa, sacarosa y lactosa. Y la máxima absorción característica se presenta a 625 nm.

Mientras que, cuando se hace reaccionar el reactivo antrona con pentosas un color verde oscuro o amarillento es producido.

El reactivo se agrega gota a gota y se agita de 3 a 5 mi

nutos. La absorción máxima para la L-arabinosa y la ribosa es a 620 nm y para la xilosa es a 600 nm.

CAPÍTULO II
INFORMACIÓN SOBRE LAS APLICACIONES
MÁS IMPORTANTES DE LA ANTRONA.

A) Antrona como reactivo para determinar carbohidratos en agua.

1) Determinación de carbohidratos en 3 muestras de agua. (25)

El resultado del análisis de 3 muestras de agua: muestran que el contenido de carbohidratos fue considerablemente más alto con el método de la antrona, que con la cromatografía de gas-líquido: los altos resultados fueron causados por la interferencia de fenoles.

La solución de polivinil puede ser usada para remover parte de las interferencias.

2) Determinación de carbohidratos dentro del agua de suelos. (34)

La presencia de nitratos, interfiere en la determinación de carbohidratos, dentro del agua de suelos.

Esta interferencia puede disminuir de inmediato al enfriar las muestras en un baño de agua a 15 °C. La interferencia se elimina totalmente para las concentraciones \leq 30 ppm, mientras que para las más altas concentraciones los blancos son usados para corrección.

3) Determinación de biopolisacáridos en agua salada. (54)

El efecto de envejecimiento de la disolución de antrona- H_2SO_4 concentrado, el grado de sustitución, la concentración de antrona y el tiempo de calentamiento en el desarrollo del complejo colorido, para la determinación fotométrica de derivados de goma de xantano en disoluciones salinas es decisivo.

La disolución de antrona tiene que ser preparada con 4 horas de anticipación, puede ser usada hasta 20 horas después de preparada.

Es notable, que con el incremento de H_2SO_4 concentrado la intensidad de color del complejo se incrementa, mientras que el tiempo para desarrollar el color decrece.

El tiempo de calentamiento requerido para el desarrollo completo del color, decrece con el incremento de la concentración de antrona en la disolución ácida.

Usando el método fotométrico, las concentraciones de goma de xantano en disoluciones salinas (100 g/l) pueden ser determinadas desde 1 mg/l con una exactitud de $\geq 96\%$.

B) Antronas en cromatografía.

1) Mezclas derivadas de la antrona, determinadas por cromatografía. (26)

Las mezclas de derivados de la antrona fueron determinadas por cromatografía, elaborando una placa de Al con sílica-gel usando una disolución de $CHCl_3$ y sílica-gel.

La película se desarrolla dentro de la mezcla de solventes combinados: tolueno-ác. acético 80:20, tolueno-ác. acético 97:3, tolueno-acetona-ác. acético 94:4:2; en la obscuridad visualizando las manchas bajo la luz U.V.

Los valores de R_f fueron dados para los 9 derivados de la antrona.

2) Uso de la antrona para determinar carbohidratos por cromatografía. (28)

La cromatografía en capa fina ha sido usada para determinar carbohidratos, ya que el reactivo antrona en presencia de varios carbohidratos da una reacción colorida en las manchas formadas sobre la placa de sílica-gel.

Para la determinación de carbohidratos por espectrofo -

tometría, las muestras fueron centrifugadas a 10,000 rpm y la absorbancia del líquido fue medida a 620 nm.

C) Antrona como reactivo para determinar otras sustancias.

1) Determinación de almidón en los efluentes de una fábrica de papel. (27)

La determinación por colorimetría de derivados de almidón: oxidados, aniónicos y catiónicos comunes dentro del mercado de papel, presentan coloraciones que van desde el verde al azul con el reactivo antrona, después de efectuar una hidrólisis.

2) Antrona. Reactivo analítico de la carboximetilcelulosa. (29)

La carboximetilcelulosa fue determinada dentro de algunos electrólitos y materiales catódicos: por descomposición con H_2SO_4 y fotometría de los productos de antrona con glucosa. Muestras \leq a 2 g. fueron disueltas en H_2SO_4 .

Para elaborar los blancos se tomaron alícuotas que contienen 0.1 a 1.0 mg. de carboximetilcelulosa, fueron hervidas con una disolución de antrona en H_2SO_4 al 60 % durante 15 minutos y la absorbancia fue medida a 620 nm (filtro rojo).

La cantidad de carboximetilcelulosa determinada en los electrólitos fue de 0.26-51.5 mg..

3) Antrona con nitrazepam, metaqualon y trimetronin. (31)

Nitrazepam, metaqualon y trimetronin combinadas con ácido fosfomolibdico en las siguientes proporciones estequiométricas 4:1, 2:1, 6:1 respectivamente, formaron un complejo en presencia de acetona.

El complejo fue reducido con antrona y HCl al 10 %, dando un color azul producto de la reacción, el cual es deter -

minado espectrofotometricamente a 715 nm.

La ley de Beer fue obedecida en el intervalo de 5 - 40 $\mu\text{g/ml}$. La estabilidad de la coloración fue arriba de 3 horas

4) Determinación de almidones en arenas arcillosas y de bentonita. (32)

Para la determinación de almidones se efectúa una hidrólisis con H_2SO_4 , después se calienta la muestra en un baño de agua en ebullición, la reacción colorida que presenta con antrona indica la presencia de carbohidratos.

La exactitud de la determinación es incrementada:

a) Usando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3 - 0.5 % con respecto al peso de la disolución de H_2SO_4 (3 a 6 %).

b) Calentar a baño maria de 20 a 30 minutos.

5) Reacción de color de antrona con glicerol y otros lípidos. (38)

El método de la antrona para determinar hexosas, está basado en la formación de un complejo entre antrona y el hidroximetilfurfural (Producto de deshidratación de los azúcares en presencia de H_2SO_4).

La determinación de hexosas en tejidos exteriores, fue imposible debido a la formación de un color naranja intenso dentro de la muestra.

El color de la reacción de antrona con glicerol fue estudiado, así como sus efectos en la determinación de hexosas en conclusión el color naranja no se debió exclusivamente a la presencia de glicerol, sino que también a los compuestos que contienen glicerol como el tributirato de glicerol, tripalmitato de glicerol, aceite de oliva y suero de sangre.

El mecanismo de reacción puede involucrar la conversión de glicerol a acroleína. Los derivados del furfural también producen color con la antrona.

6) Comparación de 3 métodos para analizar glicógeno en el hígado de pollo. (40)

El método de la antrona y 2 métodos enzimáticos fueron comparados en la determinación de glicógeno en el hígado de pollo. Simplicidad, rapidez y precisión se encontraron en los 3 métodos comparados. Los 3 métodos pueden ser usados para analizar muestras $\geq 5\%$ de glicógeno.

D) Antrona en la determinación de carbohidratos totales.

1) Determinación simultánea de carbohidratos totales y glicerol en muestras biológicas. (30)

Un método para determinar el glicerol y el contenido total de carbohidratos en muestras biológicas es descrito:

a) La muestra es desproteínizada con acetona fría o ácido tricloroacético.

b) Se trata en frío con 10 volúmenes de una disolución de 0.75 g. de antrona en H_2SO_4 al 84 %.

c) Se calienta por 10 minutos a 100 °C.

d) La absorbancia a 590 nm, se lee para determinar el contenido total de carbohidratos.

e) La absorbancia a 510 nm, se lee para determinar el contenido de carbohidratos combinados con gliceroles.

La interferencia de los carbohidratos es conocida por los datos que se leen a 590 nm.

Este método sirve para determinar glicerol y carbohidratos totales en la yema de huevo de pollo.

2) Determinación del contenido total de carbohidratos en los alimentos. (35)

Los carbohidratos totales fueron determinados en los alimentos: dentro de una disolución de HClO_4 , por medio del reactivo antrona (0.2%) en H_2SO_4 , reacción de color que usa la fotometría a 605 nm.

Después de adicionar los reactivos, las muestras fueron guardadas 5 minutos dentro de un baño de hielo, después 10 minutos en un baño de agua en ebullición y finalmente 2.5 minutos en un baño de hielo.

Una disolución de almidón fue usada como estándar.

El ácido málico, el ácido cítrico y el ácido tartárico libre interfirieron en la determinación.

3) Determinación de carbohidratos asimilables en plantas alimenticias. (39)

Muestras de diversos alimentos fueron pulverizadas y extraídas con etanol, para obtener así los azúcares aislados, después los residuos se tratan con etanol, se digieren con HClO_4 y se filtran.

Los filtrados son diluidos con etanol. Fueron analizados almidones y azúcares respectivamente: la suma del contenido de almidones y azúcares fue interpretado como carbohidratos asimilables en plantas comestibles para humanos.

Los autores concluyen que el método químico de la antrona es usado para determinar los carbohidratos asimilables en plantas alimenticias.

4) Determinación del contenido total de carbohidratos en jarabe de glucosa maltodextrina. (44)

Las condiciones óptimas para la determinación colorimétrica de carbohidratos totales por reacción con antrona, son descritas a continuación:

a) Adicionar 0.1 % peso/volumen de antrona en H_2SO_4 , a la muestra de glucosa maltodextrina en almidón diluido con un rendimiento aproximado de 0.5-2.0 mg de glucosa/ml.

b) Calentar, en un baño de agua en ebullición por 5 minutos.

c) Enfriar, en un baño de agua fría.

d) Medir la absorbancia a 630 nm, 15-35 minutos después de haber calentado.

e) Comparar los valores obtenidos con los de la curva estándar de glucosa 0-50 μg simultáneamente.

5) Determinación de carbohidratos en plantas. (51)

Existen varios métodos colorimétricos de la antrona para determinar carbohidratos, todos ellos necesitan un paso de calentamiento.

Un nuevo método colorimétrico de la antrona es estudiado.

Las muestras son tratadas con el reactivo antrona en H_2SO_4 concentrado, mezcladas y se dejan reposar 10 a 15 minutos a temperatura ambiente, después se miden las absorbancias a 620 nm.

Para determinar los carbohidratos, se elabora una gráfica de absorbancias y de concentraciones, el comportamiento es lineal dentro del rango de 20-100 μg , para el almidón, la sacarosa y la glucosa.

El método es más simple que los métodos que existen y puede ser usado para determinar carbohidratos en plantas

comestibles.

E) Antrona como reactivo para determinar azúcares específicos.

1) Determinación de hexosa. (36)

La antrona fue usada para cuantificar a la hexosa. El método Southgate es usado para el análisis de un carbohidrato (fibra disponible), fue modificado para perfeccionar la especificidad, midiendo la absorbancia a 2 diferentes longitudes de onda y usando la técnica de regresión lineal múltiple para corregir las interferencias que quedan al final de la reacción.

2) Determinación selectiva de D-fructosa. (49)

El método de la antrona para la determinación selectiva de D-fructosa es descrito.

La curva de calibración se obtiene por la incubación de D-fructosa ($10-100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$), dentro de una disolución de antrona-etanol, que tenga un tiempo de preparación ≤ 100 minutos, la determinación espectrofotométrica de la disolución se hace en el intervalo de 340 - 620 nm.

El método es sensible y preciso. La ley de Beer es aplicable de 0-100 μg de D-fructosa/ cm^3 ; los autores concluyen que el método puede ser aplicado para determinar D-fructosa en edulcorantes y tejidos biológicos.

3) Determinación de sacarosa en dulce. (52)

La sacarosa es determinada en el dulce por la mezcla de:
1 parte en peso del dulce.

100 -1000 partes en peso de agua.

10-100 partes en peso de NaOH o KOH.

Calentar 15 minutos de 80 - 100 °C.

Añadir 5 - 100 partes en peso del reactivo antrona(0.5 - 5 % en peso a una disolución de acetato de etilo, añadir como estabilizador de la disolución 1 - 20 % en volumen de ácido acético o ácido fórmico.

1000 - 15,000 partes en peso de H₂SO₄ concentrado.

La absorbancia de la muestra se lee a 620 nm.

El color es subjetivamente comparado a un estándar de dulce.

0.7 ml. de dulce fueron mezclados con 100 ml. de agua y 0.2 ml. de KOH al 30 % (peso/volumen), se calienta de 80 - 100 °C durante 10 minutos, se enfría; se mezcla con 0.5 ml. de antrona(0.1 g. en 5 ml. de acetato de etilo), se añade como estabilizador ácido acético glacial 5 % (volumen/volumen), en acetato de etilo y 3.5 ml. de H₂SO₄ concentrado, el color es comparado a un estándar.

F) Antrona como reactivo para determinar azúcares en fluidos del cuerpo humano.

1) Determinación de hidroxietil almidón en muestras de suero de sangre. (37)

Las muestras de suero de sangre que contienen hidroxietil almidón fueron tratadas de la siguiente manera: a 1 ml. de suero de sangre se le agregaron 8 ml. de H₂SO₄ 0.12 N y 1 ml. de tungstato de sodio 1 %.

Las muestras resultantes fueron sometidas a centrifugación y los filtrados fueron diluidos con agua destilada, hasta el almidón final cuya concentración es de 50 - 80 mg/ml.

A 1 ml. de la muestra fría, se le adicionaron 2 ml. de la

disolución de antrona(1 % en H₂SO₄ concentrado).

Al igual a las disoluciones estándar de glucosa se le adicionaron 2 ml. de la disolución de antrona usada anteriormente.

Al final las muestras fueron calentadas en un baño de agua durante 7 minutos, las disoluciones tomaron un color azul-verde.

Ambas disoluciones se determinaron por fotometría a 630 nm. Un error de \pm 5 % es reportado.

2) Determinación de inulina.(55)

Los autores han modificado el clásico método de la antrona y han ideado un método para determinar inulina dentro de pequeñas cantidades de un fluido biológico.

El espectrofotómetro fue instalado con una microcelda especial de 10 μ l.

La relación lineal entre la concentración de inulina y la absorbancia fue observado dentro del intervalo de concentración de inulina de 2 a 32 nl por cada 10 μ l de fluido biológico.

Dentro de la práctica actual el reactivo antrona puede añadirse directamente al fluido biológico en donde esta contenida la inulina.

3) Determinación de sacarosa en leche. (56)

El surfactante lauril polioxietileno eter (1 %), fue añadido a la muestra de leche para solubilizar la sacarosa. El reactivo antrona(0.2 % en H₂SO₄ concentrado), fue añadido para reaccionar con sacarosa para formar un complejo de color azul. El cual es cuantificado por espectrofotometría a 620

nm.

El contenido de sacarosa fue de 17.34 a 23.80 %.

G) Antrona como reactivo para determinar carbohidratos en heces fecales.

1) Determinación de carbohidratos en heces fecales. (42)

Un método polémico para la antrona fue descrito por V.A-meen y G.K.Powell.

El método no puede ser usado para determinar carbohidratos en heces humanas, debido a la interferencia de cromoforos y cromógenos, ya que los valores obtenidos en las muestras son altos en comparación con los blancos.

Las absorbancias de algunas muestras sobrepasaron el intervalo lineal de ensayo, existen discrepancias a nivel del colón en los rendimientos de los diferentes carbohidratos por lo que en este caso el método de la antrona no es recomendable.

2) Determinación de carbohidratos en heces fecales. (43)

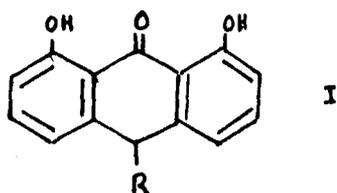
El método de la antrona es usado para determinar carbohidratos en heces fecales. El uso de blancos coincide con el intervalo lineal de las muestras analizadas, las absorbancias de las muestras analizadas coincidieron con los blancos debido a que la dilución de la muestra fue la adecuada, por lo tanto para que no haya discrepancias en la determinación de carbohidratos se aconseja preparar las diluciones con exactitud.

H) Derivados de la antrona de uso farmacéutico.

1) La 1,8-dihidroxi-9-antrona y sus derivados.

(33)(41)(46)(53)

Al hablar de la 1,8-dihidroxi-9-antrona y observar su estructura, nos damos cuenta de la existencia de un radical R; por lo que el compuesto derivado de la 1,8-dihidroxi-9-antrona, será nombrado de acuerdo al radical R que este presente en el compuesto I.



A continuación son enumerados los radicales R que fueron reportados en la literatura para el compuesto I :

R = 10 anhidrido succínico.

R = Ph-, tienil, tiazolil.

R = fenilo sustituido.

Estos compuestos tienen su uso en la preparación de cosméticos o pomadas para curar toda clase de afecciones de la piel y el cuero cabelludo como : psoriasis, dermatosis, eczema; además son antiartríticos, antiproliferativos, agentes antitumor, antiinflamatorios, antiácné, anticaspa, antiseborreicos y pueden ser usados en el tratamiento de quemaduras de ahí la importancia de estos compuestos.

No causan atrofia en la piel por lo que su uso es muy recomendable.

A continuación es explicada la preparación de una pomada: 0.5 % 1,8 - dihidroxi-9-antrona-10-anhidrido succínico, 2 % de ác. salicílico y 97.5 % de petrolato.

La 1,8-dihidroxi-9-antrona-10-anhidrido succínico fue

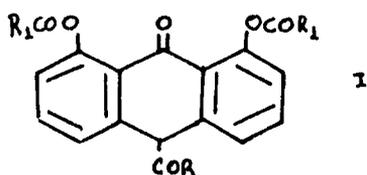
preparada por el tratamiento de antralina con anhídrido maleico en presencia de DMF.

La 1,8-dihidroxi-9-antrona-10-fenil es obtenida por la reacción entre 1,8-dihidroxi-antraquinona y PhI en presencia de un disolvente orgánico anhidro, dando como resultado la formación del 1,8,10-trihidroxi-9-antrona-10-fenil, el cual después de una reducción con sales de Sn, Zn o Sn(II) da el compuesto antes mencionado, por lo que este compuesto es incorporado a la lista de compuestos de uso farmacéutico y cosmético.

2) La 1,8-diaciloxi-10-acilantrona y sus derivados. (45)

El compuesto 1,8-diaciloxi-10-acilantrona(I) es preparada a partir de antralina, la cual es acetilada con cloruro de acetilo, en presencia de tolueno y piridina, para obtener la 1,8-dihidroxi-10-acetilantona, la cual es reflujaada con anhídrido acético para dar el compuesto deseado, que es usado para el tratamiento de verrugas, psoriasis y acné en humanos y algunas veces su uso es veterinario.

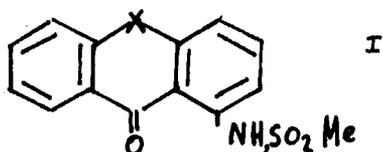
En el compuesto I, R=alquil, fenil, 2 o 3 furil y R₁=alquil, fenil, 2 o 3 furil y otros.



3) Preparación de un antiinflamatorio. (47)

A 3.4 g. de MeSO₂Cl se le adiciona gota a gota 4.5 g. de 1-aminoantraquinona en presencia de piridina y a temperatu-

ra ambiente, agitando durante 4 horas para dar un compuesto donde $R=Me, X=CO$ de acuerdo a la estructura de I.



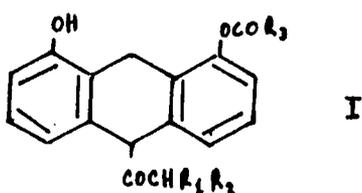
4) La 1-hidroxi-8-aciloxi-10-acilantrona. (48)

La antralina es tratada con cloruro de acetilo en presencia de piridina y tolueno anhidro para dar la 1,8-dihidroxi-10-acetilanttrona, la cual es tratada con anhídrido acético a $85 - 95^{\circ}C$ para dar el compuesto 1-hidroxi-8 acetoxi-10-acetilanttrona.

El compuesto I es preparado como droga para el tratamiento de psoriasis, verrugas, reumatismo, dermatosis, eczema y otras afecciones de la piel en humanos y animales.

La preparación de una pomada es : 1.0 g. de 1-hidroxi-8-propioniloxi-10-propionilanttrona, 49.0 g. de vaselina, 15.0 g de ceresina y 35.0 g. de aceite de vaselina.

En el compuesto I, $R_1=H$, alquil; $R_2=H$, alquil, alquenil; CHR_1-R_2 =cicloalquil, 2-, 3- o 4-iridil o 2-tienil.



5) Eliminación de tumores en la piel con derivados de la antrona. (50)

El uso de derivados de antrona para la eliminación de tumores es descrito.

Se estudiaron ratones, los cuales fueron sometidos a un tratamiento de 25 - 440 nmol/ratón 2 veces por semana, algunos derivados de la antrona fueron activos eliminadores de tumores en la piel, al mismo tiempo se observó que no eran tóxicos durante su administración.

Por lo que, de acuerdo a estos experimentos los autores concluyen, que los derivados de la antrona eliminan tumores en la piel de ratones sin efectos secundarios.

6) Detección y caracterización de radicales 9-antron-10-il, formados de 9-antronas en tampón acuoso. (57)

Ciertamente la 1,8-dihidroxi-9-antrona ha sido usada para el tratamiento de psoriasis por muchos años.

Su riqueza terapéutica radica en la curación de varias inflamaciones de la piel y manchas en la piel.

Las 9-antronas estudiadas son antipsoríaticas y eliminan tumores dentro de la piel del ratón.

Las propiedades biológicas son creíbles por suboner la generación de radicales libres o radicales con oxígeno y OH^\bullet .

Los autores usaron técnicas para demostrar la formación del radical 1,8-dihidroxi-9-antron-10-il.

De todas las 9-antronas estudiadas se formaron aductos con el ácido 3,5-dibromo-4-nitrosobencensulfónico en tampón acuoso, la formación de estos aductos dependió del PH.

Los resultados demostraron que la habilidad para formar radicales 9-antron-10-il es común en todas las 9-antronas estudiadas, pero no es el único factor que favorece los efectos biológicos de estos compuestos.

CAPÍTULO III
ANTRONA EN EL ANALISIS QUIMICO DE CARBOHIDRATOS
TOTALES EN ALIMENTOS.

Análisis Químico de Alimentos.(59)

En el caso de los alimentos se acostumbra como rutina de terminar el porcentaje de agua, proteínas, grasa o extracto etéreo, fibra cruda y cenizas. Los carbohidratos asimilables se determinan restando de 100 la suma de estos 5 componentes.

Los resultados obtenidos en la determinación de cenizas y contenido de agua están muy influenciados por la temperatura y el tiempo de calentamiento.

Cualquier variación por circunstancias que condicionan el método en cualquiera de las 5 determinaciones del Análisis Químico de Alimentos afecta directamente a lo que se conoce como carbohidratos asimilables.

Agua.(59)

Todos los alimentos contienen agua en mayor o menor grado, en los alimentos naturales varía entre un 60 a un 95 %.

El agua se presenta en 2 formas: agua libre y agua ligada.

El agua absorbida se libera con gran facilidad y se estima mediante los métodos de cálculo de contenido de agua; mientras que el agua ligada como su nombre lo dice se encuentra ligada a la proteína, a la molécula de sacárido o se encuentra como agua de cristalización.

Esta agua ligada requiere para su liberación de calentamiento a diferentes temperaturas; a veces el agua permanece ligada al alimento hasta altas temperaturas que lo carbonizan, por lo que el porcentaje de agua va de acuerdo al método de análisis que se haya usado para su determinación.

En general, para el análisis de agua en un alimento se op

ta por el secado en estufa, que es una forma muy sencilla para determinar el contenido de agua en un alimento.

Notas sobre las determinaciones en estufa:

1. Los productos con un elevado contenido de azúcares y las carnes con un alto contenido de grasa, deben deshidratarse a temperaturas que no excedan los 70 °C. Algunos azúcares como la levulosa se descomponen a 70 °C, liberando agua.

2. Los métodos de deshidratación en estufa, son inadecuados para productos como las especias, ricas en sustancias volátiles distintas al agua.

Algunas veces se usa el método de destilación (usando como disolvente el xileno), en este método la muestra se destila a la temperatura del disolvente, el agua se colecta junto con el disolvente inmiscible; de ahí que se pueda medir el agua liberada durante la destilación en la muestra.

Este método ofrece un inconveniente como los demás métodos, ya que mide el agua que se forma a la temperatura de destilación del disolvente (agua de descomposición de los constituyentes que analiza); por lo tanto esta determinación va a depender del disolvente utilizado. La temperatura de destilación es la del punto de ebullición del disolvente.

El primer disolvente utilizado fue el xileno, que destila a 137 °C; ya que se observó que su temperatura era suficiente para obtener casi el total de agua de los alimentos.

Este método, a pesar de sus limitaciones ofrece ventajas si se seleccionan bien los disolventes, dependiendo del alimento que se vaya a analizar.

Existen otros métodos para determinar el contenido de a

agua, como el método de Karl-fischer, hasta métodos más sofisticados en los que se determina el contenido de agua por medio de instrumentos especiales; como el Speedy Moisture Tester, que se basa en la reacción de carburo de calcio con el agua de la muestra, aquí el porcentaje de agua se lee directamente en una escala calibrada, en función de la presión desarrollada por el acetileno producido.

Al hablar de contenido de agua, se podrían describir innumerables métodos para medir el contenido de agua de diversas muestras; pero nuestro objetivo es solo dar una idea de la existencia de estos métodos de análisis de agua en los alimentos.

Nitrógeno.(59)

El contenido de N total o proteína ($N \times 6.25$), se determina por la combustión líquida, en la que se convierte el N_2 a sulfato amónico y después a amoníaco, el cual se destila y se titula con una disolución ácida normalizada. Este método ideado por Kjeldahl en 1883, ha tenido varias modificaciones, las más aceptadas han sido incorporadas al método Kjeldahl-Gunning-Arnold (KGA).

Kjeldahl, digería la muestra en H_2SO_4 fumante y pentóxido de fósforo, añadía $KMnO_4$ para completar la oxidación a sulfato amónico, añadía un exceso de NaOH y gránulos de Zn y destilaba el NH_3 así formado.

En 1885, Wilfarth, introdujo un catalizador metálico, para acortar el período de oxidación (óxido de Cu o de Hg). J.W. Gunning, sugirió el uso de K_2SO_4 , para acelerar la eliminación de agua, al objeto de facilitar la reacción.

Arnold, recomendó como catalizador el Hg, pues era más eficaz, más adelante sugirió la adición de ácido benzoico y azúcar, para digerir las sustancias aromáticas de análisis más difícil, y sugirió el uso de Cu y Hg juntos.

Paul y Berry, demostraron que el conjunto de ambos catalizadores, no aceleraba la digestión como el Hg sugerido por Arnold, haciendo mejoras a la técnica en base a numerosos datos analíticos.

Cuando en la determinaciones de nitrógeno total, se necesita tomar en consideración el nitrógeno de los nitratos; deben usarse algunas de las numerosas modificaciones del método Kjeldahl, la más conocida es la que emplea el ácido salicílico para fijar el nitrato, y para reducirlo se usa el tiosulfato de sodio o polvo de Zn.

Sin embargo, en las muestras ricas en cloruros, estos métodos dan resultados bajos, porque el ácido nítrico y el ácido clorhídrico reaccionan en la mezcla de reacción para dar cloruro de nitrosilo (NOCl), que se pierde por volatilización.

Se han ideado algunos métodos que eliminan este error, entre los que se encuentran los que emplean como reductores al Fe reducido y al Ni raney (40 % de Ni, 10 % de Co y 50 % de Al) ambos rinden excelentes resultados pero el que emplea Fe reducido es mucho más breve en tiempo y en reactivos.

El método del Fe es un método universal; ya que da resultados precisos para muestras que contienen altas relaciones cloruro/nitratos o para sustancias difícilmente digeribles como el ácido nicotínico y otros piridin derivados, así como para muestras más sencillas.

Cenizas.(59)

Todos los alimentos contienen elementos minerales y forman parte de compuestos orgánicos e inorgánicos, es difícil determinarlos tal y como se presentan en los alimentos, ya que al incinerarlos toda la materia orgánica cambia su naturaleza, las sales metálicas de los ácidos orgánicos se convierten en óxidos o carbonatos, o bien reaccionan durante la incineración para formar fosfatos, sulfatos o haluros, algunos elementos como el S y los halógenos pueden no ser completamente retenidos en las cenizas perdiéndose por volatilización.

Como el contenido de cenizas se determina empíricamente al igual que otras determinaciones : es importante seguir al pie de la letra las indicaciones para la temperatura y el tiempo del método de incineración escogido, ya que al no hacerlo se incurre en fallas para la determinación final.

Wichman, en una serie de trabajos sobre técnicas de incineración, obtuvo curvas de descomposición de las cenizas de diversos productos, representando la pérdida de peso en función de la temperatura; como en los vegetales predominan los derivados de potasio y en las cenizas animales los de sodio; el carbonato potásico se volatiliza a 700 °C, pero sufre pérdidas considerables a 900 °C, los fosfatos y los carbonatos reaccionan además entre sí.

Klemm, concluye que es difícil incorporar una técnica única que incluya todos los factores que gobiernan la incineración de los diferentes tipos de alimentos.

Fibra Cruda.(59)

La fibra cruda : constituye un índice de las sustancias presentes en los alimentos de origen vegetal, cuyo valor alimenticio es igual al del heno.

Esta está constituida de celulosa, lignina y pentosanas que constituyen junto con pequeñas cantidades de sustancias nitrogenadas, las estructuras celulares de los vegetales. La fibra cruda se pierde en la incineración del residuo seco, obtenido tras la digestión de las muestras con H_2SO_4 al 1.25 % y NaOH al 1.25 % bajo condiciones específicas (Definición de fibra cruda).

El método no ha sufrido modificaciones desde que fue introducido en 1864, por los Químicos Agrícolas Alemanes.

Se hace notar, que la clásica digestión ácido-alcalina utilizada para obtener la porción fibrosa de los vegetales, que se denomina fibra cruda la cual guarda una relación variable e incierta con el valor nutritivo de la fibra obtenida.

El método ideal debe aislar la lignina, la celulosa y la hemicelulosa con un mínimo de sustancias nitrogenadas; el residuo obtenido por la digestión ácido-alcalina, contiene cantidades considerables de proteína vegetal, perdiéndose en cambio, parte de la lignina que se gelatiniza o disuelve.

Soest, desarrolló un método que rinde un residuo constituido por celulosa, lignina de la pared celular que forma parte de las cenizas insolubles (fundamentalmente sílice); este método no puede considerarse como alternativa para el método general de la digestión ácido-alcalina, especialmente si los resultados obtenidos, se desean comparar con datos publicados

sobre el análisis de productos vegetales auténticos. Este método, proporciona en cambio una idea más precisa del valor nutritivo de los alimentos de origen vegetal para el hombre y otros animales monogástricos.

Extracto Etéreo.(59)

Se refiere al conjunto de sustancias extraídas con éter etílico, incluye además los esteres de ácidos grasos, el glicerol, los fosfolípidos, las lecitinas, los esteroides, las ceras, los ácidos grasos libres, los carotenoides, la clorofila y otros pigmentos.

Se han usado otros disolventes distintos al acostumbrado éter etílico, pero el rendimiento y la composición de los extractos resultantes, difiere algo de lo que se obtiene con éter etílico, por lo que siempre es conveniente señalar el disolvente utilizado en la extracción.

La determinación se lleva a cabo sobre una muestra previamente deshidratada y al final se extrae con un extractor, por citar alguno el Soxhlet o alguna de sus modificaciones, el cual utiliza cantidades considerables de disolvente.

Carbohidratos Asimilables. (59)

Este término se obtiene restando de 100 la suma de los porcentajes de agua, proteína, cenizas, extracto etéreo y fibra cruda.

Elementos Minerales.(59)

El número de elementos que se encuentran en los alimentos es muy considerable; están los que se encuentran en mayor porcentaje como el Si, Ca, Mg, Na, K, P, S y Cl; los hay que se encuentran en menor porcentaje como el Fe, Al, Mn, F, As, Co,

Cu, Hg, Mo, Pb, Se, Sn, Zn y I ; y se presentan los que son el resultado de la contaminación como el As, Hg, Pb y Sn.

Los métodos para determinar cada uno de estos minerales son específicos y exclusivos de las técnicas de laboratorio, por lo que el detalle de ellos no será tratado en este trabajo, solamente se mencionan para darle un enfoque adecuado al mismo.

Como se puede observar, en el análisis químico de alimentos no se introduce una técnica de análisis directa para determinar carbohidratos asimilables; únicamente se menciona que se obtienen por diferencia de 100 menos la suma de los porcentajes de agua, proteína, cenizas, extracto etéreo y fibra cruda, debido a que cada una de estas determinaciones tienen cierto margen de error, es obvia la variación de los carbohidratos asimilables; por lo que es proposición del presente, determinar carbohidratos totales en los alimentos por el método de la antrona.

Con este valor y el valor de la fibra cruda obtenido por el método general de la digestión ácido-alcalina es más fácil obtener el valor de los carbohidratos asimilables y más exacto.

Contenido de Carbohidratos en Alimentos. (60) (61)

En esta parte se hará un análisis de las características generales que tienen los alimentos, para ubicar la cantidad de carbohidratos que tienen los alimentos.

Nuestra alimentación está compuesta de proteínas, grasas (lípidos), carbohidratos, sales minerales, vitaminas y agua.

Para mantener la salud se debe mantener un equilibrio de entre los 3 principales grupos que son grasas, carbohidratos y proteínas.

Rose, define los aminoácidos esenciales diciendo que son aquellos que el organismo no puede sintetizar, partiendo de las sustancias de que puede disponer, son llamados así porque son necesarios para el crecimiento.

Los aminoácidos esenciales son: leucina, lisina, triptofano, valina, metionina, histidina, fenilalanina, isoleucina, treonina y arginina.

Si se toman en cuenta los trabajos de los investigadores Osborne, Mendel y Rose; se concluye que es necesario tomar alimentos que contengan proteínas, estas proteínas deben tomarse en cantidad suficiente de manera que suplan las necesidades del organismo.

Según Sherman y Rose opinan que para un adulto una ración de 70 a 75 g. de proteína es suficiente; estos 70 a 75 g. deben tomarse de las proteínas de origen animal (primera calidad): leche, huevos, queso, carne y pescado.

Las grasas y los carbohidratos se consideran alimentos energéticos.

Ingerir 75 g. de proteínas, equivale a 300 calorías (ya

que 1 g. de proteína equivale a 4 calorías), suponiendo que las necesidades de calorías en una persona fuera de 3000 calorías, el organismo necesitaría más de 2500 calorías en carbohidratos y grasas.

Es evidente, que aparte de las proteínas deben incluirse grasas y carbohidratos (Las grasas contienen vitaminas); ya que la carencia de estos 2 constituyentes produce acidosis.

Una dieta típica debe componerse de 75 g. de proteína ($4 \times 75 = 300$ calorías), 80 g. de grasa ($9 \times 80 = 720$ calorías) y 400 g. de carbohidratos ($4 \times 400 = 1600$ calorías) con un valor calórico de 2620 calorías.

También para el desarrollo normal del crecimiento se necesita la presencia de los elementos inorgánicos como son : Ca, Mg, Na, K, Cl, Fe, I y Cu que desempeñan diversas funciones en el organismo al ser ingeridos por medio de los alimentos

Leche. (60) (61)

La leche es un alimento natural, que puede defender en gran parte las deficiencias de la dieta, por lo que es recomendable su consumo.

Además de las proteínas, grasas y carbohidratos que contiene la leche, es rica en Ca, P y vitamina A; también contiene cantidades apreciables de otras vitaminas y minerales.

La composición media de este alimento (porcentajes) es: caseína 3.0, grasas 3.7, lactosa 4.7, albúmina 0.4, cenizas 0.7, otros componentes 0.6 y agua 87.3, indicios de otras vitaminas importantes.

Comercialmente el valor de la leche depende de su contenido de grasa; ya que ellas componen en gran parte la crema,

la mantequilla y el queso.

La leche contiene lactosa que disminuye los nocos deseados -
bles gérmenes de la putrefacción; por su riqueza nutricional
la leche previene la anemia, por lo que se le considera el a
limento ideal.

La leche que se consume suele tener una composición en -
tre los siguientes límites.

Agua.....	87 - 88 %
Proteínas.....	3 - 3.5 %
Grasas.....	3.5- 4.5 %
Carbohidratos.....	4.5- 5.0 %
Cenizas.....	0.7 %
Sólidos Totales.....	12 - 13 %

Composición Porcentual de la leche de Diferentes Especies

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Cenizas
Mujer.....	1.0	2.9	6.7	0.2
Burra.....	1.9	1.4	6.3	0.4
Yegua.....	2.6	1.6	6.1	0.5
Vaca.....	3.0	3.6	4.8	0.7
Cabra.....	4.3	4.8	4.7	0.8

Composición Porcentual de Algunos Quesos.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Cenizas
Cheddar.....	25.2	32.1	3.4	416
Cheshire.....	25.6	31.4	1.9	405
Holandés.....	26.0	15.3	1.8	256
Gorgonzola....	24.0	31.9	1.4	400

Composición Porcentual de Productos Lácteos.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c ₆₇ 100 g.)
Leche entera..	3.3	3.6	4.8	41
L.semidescr...	3.6	0.8	4.6	38
L.descremada..	3.5	0.3	5.1	469
L. en polvo...	24.5	24.2	35.1	341
L.en p/desc...	35.8	0.7	47.9	215
L.cond.s.azuc.	8.3	12.4	16.0	361
L.cond.c.azuc.	9.7	11.0	53.3	396
Crema(40 %)...	2.1	41.0	1.5	560
Crema(60 %)...	4.4	57.4	2.0	773
Mantequilla...	0.2	83.0	--	789
Margarina.....	0.2	84.8	--	

Huevos.(60)(61)

Deben su principal valor nutritivo a su contenido de lípidos y proteínas, las proteínas que se encuentran abundantemente en la clara, son la ovoalbúmina y la ovoglobulina; y en la yema se encuentra la ovovitelinina y la fosfoproteína; los lípidos que se encuentran sobre todo en la yema de huevo (grasa, lecitina y colesterol).

La composición del huevo (porcentajes) es : proteínas 13.4, grasas 10.5, cenizas 1, agua 73.7.

Composición Porcentual de los Huevos.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g.)
Total s/cáscara	12.3	11.3	1.6	162
Clara.....	10.7	0.1	1.4	51
Yema.....	15.5	33.3	2.1	381
Huevo desecado	45.8	42.0	3.2	574

Carne. (60) (61)

Por carne se define cualquier parte comestible, pura, limpia y debidamente cortada; procedente del músculo estriado de vacas, cerdos, ovejas, cabras u otros animales; su principal valor de la carne deriva de su alto porcentaje de proteínas y grasas. tiene bajo contenido de carbohidratos.

Cuando la carne es magra el contenido de proteína (porcentajes) es : 15 a 20, grasas 8 a 14, cenizas 1 y agua de 65 a 75.

Las sustancias características que le dan sabor a la carne son la creatina y los compuestos púricos (xantina e hipoxantina), tiene además un alto contenido de K y P.

Composición Porcentual de Carnes Cocinadas.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g.)
Tocino frito..	24.6	53.4	--	546
Carne enlatada	22.3	15.0	--	232
Carne sal. herv.	28.0	16.5	--	269
Carne fil. asado	26.8	12.3	--	224
Carne/res/parr.	25.2	21.6	--	305
Carne/res/estof.	30.8	8.6	--	206

FALTA PAGINA

No 52 a la 

Continuación de la tabla anterior.....

Sesos/cord/herv.	11.7	6.7	--	110
Pollo hervido...	26.2	10.3	--	203
Pollo asado.....	22.8	23.6	--	313
Riñon/cord/frito	28.0	9.1	--	200
Riñon estof.buey	25.7	5.8	--	160
Hig.res frito/har.	29.5	15.9	4.0	285
Pierna res herv..	25.8	16.6	--	260
Pierna res asada	25.0	20.4	--	293
Pierna cerd.asad.	24.6	23.2	--	317
Conejo estofado..	26.6	7.7	--	181
Salchicha de res	11.5	13.0	13.0	215
Salchicha cerdo.	10.5	18.0	13.0	256
Timo,páncreas,le-				
checillas/estof..	22.7	9.1	--	178
lengua res herv..	19.1	23.9	2.3	310
Menudo guisado...	18.0	3.0	--	102
Pavo asado.....	30.2	7.7	--	195
ternera,filete a-				
sado.....	30.5	11.5	--	232

Pescado. (60) (61)

El pescado, la carne y los huevos son alimentos reemplazables en la dieta.

La composición del pescado (porcentajes) es : proteínas 10.9, grasas 2.4, cenizas 0.7, agua 44.6, desechos 41.6; el pescado de mar tiene un alto contenido de yodo y vitaminas.

Composición Porcentual de Pescado Cocinado.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/82 ¹⁰⁰ g)
Bacalao/vapor	18.0	0.9	--	
Merluza/vapor	22.0	0.8	--	98
Hipogloso hali but al vapor.	22.7	4.0	--	130
Arenque frito	21.8	18.9	--	265
Arenque ahuma- do al horno..	23.2	11.4	--	201
Caballa frita	20.0	11.3	--	187
Platija vapor	18.1	1.9	--	92
Platija frita	18.0	14.4	7.0	236
Salmón vapor	19.1	13.0	--	199
Salmón enlat.	19.7	6.0	--	137
Sard.enlatada en aceite....	20.4	22.6	--	294
Lenguado al . vapor.....	17.6	1.3	--	84
Lenguado frit.	20.1	18.4	5.4	276

Cereales.(60) (61)

El grano es el fruto completamente maduro, limpio, puro y secado al aire de : trigo, maíz, arroz, avena, centeno, sarraceno, cebada, sorgo, mijo o esbelta.

Para la raza blanca, el trigo es el cereal más utilizado en su dieta.

La composición aproximada del trigo (porcentajes) es : proteínas 11.9, grasas 2.1, carbohidratos 71.9, fibra (celulosa

y otros) 1.8, cenizas 1.8, humedad 10.5.

El gluten de la harina está compuesto de gliadina y glutelina (proteínas).

La mayoría de la harina que se muele sirve para hacer pan; el valor nutritivo del pan depende de la harina utilizada en su preparación.

El proceso de la molienda produce escasos efectos sobre las proteínas y los carbohidratos, pero reduce la cantidad de grasas y cenizas.

En la manufactura de la harina blanca se separa el salvado y el germen, además se pierde la mitad de calcio y cantidades considerables de P y Fe.

La harina integral se muele de manera que contenga el 100 % del grano, el trigo integral es una magnífica fuente de hierro, pero 4/5 partes de este metal se pierden al convertirse en harina blanca.

Composición Porcentual de Cereales (Productos)

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/250 ^{100g})
Pan(harina 85%)	8.5	1.2	51.4	
Pan blanco.....	8.5	1.1	54.6	267
Pan moreno.....	6.3	1.1	50.2	239
Galletas crema	8.1	18.4	70.6	494
G.(mantequilla)	5.6	25.0	64.5	520
G.(agua).....	11.9	7.3	75.0	425
G.(Osborne)....	7.4	10.8	79.5	457
Pastas de té...	8.0	26.4	62.4	534
Harina 85 % extr.	11.7	1.6	71.0	345
Harina 70 % extr.	8.1	1.0	76.2	346

Continuación de la tabla anterior.....

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/g 100 g)
Macarrones.....	12.8	0.2	75.5	364
Hojuelas de avena	11.9	8.6	70.0	416
Cebada perlada..	8.0	1.4	77.8	365
Arroz.....	5.9	0.4	80.3	357
Pan centeno(int.)	11.6	1.3	74.8	366

Frutas y Verduras. (60) (61)

Contribuyen muy poco como fuentes de energía, pero son importantes por su contenido de vitaminas, minerales y hierro; las frutas cítricas y los tomates son excelentes fuentes de vitamina C. La celulosa que contienen frutas y verduras ayuda a favorecer el proceso de digestión.

La composición media de la col (porcentajes) es: proteínas 1.4, grasas 10.2, carbohidratos (incluye fibras) 5.6, cenizas 1.8, agua 77.7, desechos 15.0.

La composición media de ciertas frutas (porcentajes) es: proteínas 1.0, grasas 0.7, carbohidratos (incluye fibras) 13.0, cenizas 0.6, agua 63.0, residuos 22.0.

El conocimiento del contenido de proteínas, grasas y carbohidratos dentro de los alimentos, nos ubica desde el punto de vista químico, ya que podemos observar la importancia de cada uno de ellos desde el punto de vista nutricional.

Composición Porcentual de Legumbres.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g)
Frijoles anch.				
hervidos.....	4.1		7.1	46
Frij.mant.herv.	19.2	Menos	49.8	283
Alubias herv...	0.8	del	1.1	8
Alubias blancas				
hervidas.....	6.6	2 %	16.6	95
Alubias rojas..				
hervidas.....	0.8		0.9	7
Lentejas herv..	6.8		18.3	103
Harina de soja.	40.0	23.5	13.3	426

Composición Porcentual de Verduras.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g)
Espárragos herv.	1.1		3.4	18
Col hervida.....	0.8		1.3	9
Coliflor hervida	1.5		1.2	11
Apio crudo.....	0.9	Canti-	1.3	9
Apio hervido....	0.6	dades	0.7	5
Verduras herv...	1.7	muy	0.9	11
Puerros herv....	1.8	peque-	4.6	26
Lechuga cruda...	1.1	ñas.	1.8	12
Calabaza hervida	0.4		1.4	7
Espinacas herv..	5.1		1.4	27
Berros crudos...	2.9		0.7	14

Composición Porcentual de frutas secas.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g)
Albaricoques..	4.8		43.4	198
Pasas de corinto	1.7	Canti-	63.1	266
Dátiles.....	2.0	dades	63.9	270
Higos.....	3.6	muy	52.9	245
Ciruelas pasas.	2.4	peque-	40.3	175
Pasas.....	1.1	ñas.	64.4	269
Pasas de esmirna	1.7		64.7	272

Composición Porcentual de Frutas Frescas.

	Proteínas	Grasas	Carbohidratos	Calorías (p/c 100 g)
Manzanas.....	0.3		11.7	51
Albaricoques..	0.6		6.7	31
Plátanos.....	1.1		19.2	83
Moras.....	1.3	Canti-	6.4	32
Cerezas.....	0.6		11.9	50
Uvas.....	0.6	dades	15.5	66
Toronja.....	0.6		5.3	24
Jugo de limón.	0.3	muy	1.6	8
Melón cantaloup	1.0		5.2	26
Naranjas.....	0.8	peque-	8.5	38
Jugo de naranja	0.6	ñas.	9.4	41
Peras.....	0.2		10.4	44
Ciruelas.....	0.6		9.6	41

Porcentaje de Carbohidratos en Algunos Azúcares y otros
Productos.

	Carbohidratos	Calorías(p/c 100 g)
Azúcar blanco.....	100.0	410
Azúcar mascabado.....	98.0	402
Melaza.....	81.0	332
Piloncillo.....	59.9	252
Miel.....	71.4	294
Mermeladas.....	69.4	286

Discusión:

Como se ha planteado anteriormente, la forma de determinar carbohidratos asimilables mediante el análisis químico de alimentos es haciendo las determinaciones por separado de: agua, proteína, cenizas, fibra cruda y grasas; los porcentajes de estas 5 determinaciones se suman y el valor final se resta de 100, este valor es el que se considera como carbohidratos asimilables.

Al exponer el método de la antrona, se está proponiendo una alternativa rápida y eficaz, en la que es posible conocer los carbohidratos totales, sin recurrir al clásico análisis químico de alimentos que requiere de técnicas laboriosas, ya que tienen sus inconvenientes; por lo que los carbohidratos asimilables están sometidos a variación.

Se puede observar que en el capítulo III, existen técnicas que usan a la antrona para determinar los carbohidratos totales en los alimentos, esto puede ser de utilidad si se resta a este valor el valor de la fibra cruda, para obtener así los carbohidratos asimilables en los alimentos.

El valor de los carbohidratos asimilables tiene un uso práctico y actual en la elaboración de tablas nutricionales.

Las tablas nutricionales nos muestran el concepto de carbohidratos asimilables, que son los carbohidratos que puede absorber el cuerpo, sin incluir a la celulosa, la lignina y las pentosanas que son la fibra cruda.

La importancia de las tablas radica en el conocimiento del valor alimenticio de las diversas clases de alimentos.

En conclusión, el valor de carbohidratos asimilables se determina recurriendo a la diferencia entre carbohidratos totales (método de la antrona) - fibra cruda (análisis químico de alimentos).

El método de la antrona sirve para determinar carbohidratos específicos en alimentos como sacarosa en dulce, malto - dextrina en jarabe y otros; y que si observamos en libros de alimentos es muy laboriosa la técnica para determinar azúcares específicos, por lo que el método de la antrona puede ser de gran utilidad en estos casos.

Las técnicas más comunes por nombrar algunas para determinar un azúcar específico en un alimento son la que usa a la solución de rebling y que se usa únicamente para azúcares reductores; otro método de los más sencillos fue el método de Munson - Walker : que tiene complejidad en la preparación de los reactivos; y hay que recurrir a tablas que a veces no están completas por lo que el uso de estos métodos tiene sus limitaciones.

Por lo que el método de la antrona para determinar carbohidratos en alimentos puede ser de gran utilidad en el área de los alimentos, si se toma en cuenta el ahorro de tiempo y exactitud que tiene este método.

El comportamiento de la antrona con hexosas y con pentosas es diferente; ya que con las hexosas en presencia de H_2SO_4 forma el 1,2,5- o 1,3,5-triantronilidenopentano, mientras que con las pentosas en presencia de H_2SO_4 , forma la 10-furfurilideno antrona.

En el campo de la medicina los derivados de la antrona

han sido usados para curar enfermedades que están relacionadas con la piel y el cuero cabelludo como : psoriasis, reumatismo, á cne y otras; estos compuestos tienen una gama de propiedades inmejorables ya que son : antitumores, antiproliferativos, antiinflamatorios, analgésicos y otros, por lo que su aplicación es favorable.

CONCLUSIONES.

- 1.- La antrona se aplica en la determinación cuantitativa de colesterol libre y colesterol total en muestras biológicas.
- 2.- La antrona se aplica en la determinación cuantitativa de glucosa en la sangre.
- 3.- La antrona se aplica en la determinación cuantitativa de glicerol en muestras biológicas.
- 4.- La antrona se aplica en la determinación cuantitativa de sacarosa en dulces.
- 5.- La antrona se aplica en la determinación cuantitativa de carbohidratos totales en alimentos vegetales y animales.
- 6.- En forma indirecta, la antrona también se aplica en la determinación cuantitativa de carbohidratos asimilables en alimentos vegetales y animales.

- BIBLIOGRAFÍA -

- ARTÍCULOS -

- 1) Weeks K.J.; The microestimation of carbohydrate by anthrone; Soc.Chem.Ind.Victoria ; 54,1185-7 (1954).
- 2) Beckwith A.L.J., Waters William A. ; Reaction of anthracene with benzyl radicals ; J.Chem.Soc.; (Univ.Oxford Engl.) ; 1001-8 (1957).
- 3) Momose Tsutomu, Ueda Yo, Sawada Kei, Sugi Akayo; Organic analysis.VIII.Reaction mechanism of anthrone with sugars; Pharm.Bull;(Univ.Kyushu,Fukuoka;(Tokyo)5, 31-6(1957).
- 4) Helbert J.R., Brown K.D.; Color reaction of anthrone with monosaccharide mixtures and oligo and polysaccharides containing hexuronic acids.; Anal. Chem.; (Marquette Univ.School Med.,Milwaukee,Wis.) ; 29,1464-6 (1957).
- 5) Uezumi Nayao, Hasegawa Shinichi, Kaneko Kiyoyuki; Determination of blood sugar with anthrone; Siekagaku and Chem.Zenbu ; 29,51-4(1957).
- 6) Nakada T.; Anthrone reaction of monosaccharides; Jikeikai Med.J.; 72,464-70(1957).
- 7) Yakamoto Kenjiro ; The mechanism of the pentose-anthrone reaction; Osaka City Med.J. ; 4,213-19 (1958).
- 8) Skowronski Romuald, Chodkiewicz Wladyslav; Condensation of propargylaluminum bromide with quinones with anthrone; Compt.rend.; (École natl.supérieure chim.,Paris) ; 251,547-9 (1960).
- 8) Vahouny George V., Borja C.R., Mayer R.M., Treadwell C.R.; A rapid, quantitative determination of total and free cholesterol with anthrone reagent; Anal.Biochem. ; (George Washing

- ton Univ. School of Med., Washington, D.C.) 1, 371-81 (1960).
- 10) Guimberteau G.; The use of anthrone in the determination of fermentable sugars; Ann. inst. natl. recherche agron., Sér. E.; (Sta. agron. oenologique, Bordeaux France); 9, 67-78 (1960).
- 11) Sakagami Yoneji, Shiraishi Yoshiko; Colorimetric determination of rutin by anthrone reagent; Koshu Eiseiin Kenkyu Hokoku; 9, 67-71 (1960).
- 12) Rosolia O.G., Odom Ronald; A simple method for preparing bovine serum as a control for determination of blood glucose with anthrone; Am. J. Med. Technol.; (Children's Hosp., San Francisco, Calif.) ; 27, 92-7 (1961).
- 13) Wu Ch'eng-Wen, Fu Tseng-Hui, Ts'ai Kung-chu; The determination of blood sugar by anthrone reaction; Tai-wan i-hsueh hui tsa-chih; (Nat. Taiwan Univ.); 60, 50-7 (1961).
- 14) Hideyo Takimoto, Leroy Krbecek ; An unusual reaction of thionyl chloride leading to 10-dicyanomethylene anthrone; J. Org. Chem.; (Aerospace Corp., El segundo, Calif.) ; 27, 4688-9 (1962).
- 15) Sanchorawala C.J., Subba Rao B.C., Unni M.K., Venkataraman K.; Anthraquinone and anthrone series XXVIII. Reduction of anthraquinone to anthracene derivatives by sodium borohydride in the presence of aluminum chloride or boron fluoride; Indian J. Chem.; (Natl. Chem. Lab., Poona, India); 19-24 (1963).
- 16) Risinger G.E., Eddy C.W.; Studies in the reduction series a mechanism for the zinc and alkali reduction of aromatic ketones; Chem. Ind. (Louisiana Polytech. Inst., Ruston); London 570-1, 1963.
- 17) Sawamura Ryoji, Koyama Takashi; Mechanism of the new co -

- lor reaction of anthrone with furfural and pentoses ; Chem. Pharm. Bull.; (Nihon Univ., Tokyo); Tokyo 11, 274-5 (1963).
- 18) Vetischev Yu E., Mashkeev A.K., Mirzoev B.M., Bykova N.S.; For the determination of inulin and sugar in blood with the aid of anthrone ; Lab. Delo ; 9(3), 30-4 (1963).
- 19) Applequist Douglas E., Searle Roger ; An Abnormal fluorination with sulfur tetrafluoride; J. Org. Chem.; (Univ. of Illinois, Urbana) ; 29(4), 987-8 (1964).
- 20) Loeber G.; Phototautomerization of anthrone ; Z. Wiss. Phot. Photophysik Photochem.; (Inst. Microbiol. Exptl. therapy, Jena, Ger.) 59(1-4), 20-32, Ger., (1965).
- 21) Mittwoch Adele; Anthrone as a reagent for determining carbohydrate in rat milk and related materials ; Analyst ; (Human Nutr. Res. Unit., Natl. Inst. Med. Res., London); 90(1077), 759-62, Eng., (1965).
- 22) Parish Roger C., Stock Leon M.; 9-tert-Butylanthracene ; J. Org. Chem.; (Univ. of Chicago); 31(12), 4265-7, Eng., (1966).
- 23) Ram Ghand Paul, Ram Parkash, Sarjit Sing Sandhu; Studies in the complexes of anthrones with halides of tin (IV) and zirconium (IV); J. Inorg. Nucl. Chem.; (Panjab Univ., Chandigarh, India); 28(9), 1907-13, Eng., (1966).
- 24) Ram Chand Paul, Ram Parkash, Sargit Singh Sandhu ; Complexes of anthrones with the halides of iodine (I), zinc, mercury (II), boron and aluminum; J. Inorg. Nucl. Chem.; (Panjab Univ., Chandigarh, India); 29(8), 1915-20, Eng. (1967).
- 25) Stabel, Hans-Henning; The problem of the determination of dissolved carbohydrates by the anthrone method; Arch. Hydrobiol.; (Max-Planck-Inst. Limnol. Phoen., Ger.), 80(2), 216-26, Ger

(1977).

26) Retzow Angelika, Sahacublin Juerg, Wiegerebe Wolfgang; Densitometric determination of anthrones and anthraquinones; Pharm. Ztg.; (Pharm. Inst. Univ., Regensburg, Regensburg); Ger., 123 (41), 1808-10, 1978.

27) Boettger Boerg, Thi Phuong Chi, Krause Thomas; Investigations of colorimetric determination of starch and starch derivatives in papermill effluents; Papier (Darmstadt, Fed. Rep. Ger.); 33 (7), 285-9, Ger. (1979).

28) Elimer Ewaryst, Kwasnik Jerzy; Attempts at using the anthrone method for quantitative determination of carbohydrates separated by a thin layer chromatography method; Pr. Nauk Akad. Ekon. Lin. Oskara Langego Wroclaw; 167, 37, 47, 49, Pol., 1980.

29) Rushinov ya V., Vakalenko G.V.; Photometric determination of carboxymethyl cellulose in electrochemical production materials; Zavod. Lab.; (Nauchno Issled. Inst. Khim. Istoch. Toka, Saratov, USSR); 47 (2), 22-3, USSR, 1981.

30) Pons A., Roca P., Aguiló C., García F.J., Alemany M., Palou A.; A method for the simultaneous determination of total carbohydrate and glycerol in biological samples with the anthrone reagent; J. Biochem. Biophys. Methods; (Fac. Cienc., Univ. Ciutat Mallorca, Balears, Spain); 4 (3-4), 227-31, Eng. (1981).

31) Shangavi N.M., Bailur Y.V.; Use of anthrone reagent in colorimetric determination of soluble phosphomolybdic salts of some drugs; Indian Drugs; (Dep. Chem-Technol., Univ. Bombay, India); 1819, 330-2, Eng., 1981.

32) Rukhlyadeva A.P., Filatova T.G., Soroeva A.V.; Determina -

tion of the quantitative content of starch products in the composition of sand-bentonite and sand-clay mixtures used for producing foundry molds; Otkrytiy Izobiet., Prom. Obrazt-sy, Tovarnye Znaki; (Scientific Research Institute of the Technology of the Automobile Industry; All-Union Scientific Research Institute of Fermentation Products, USSR); SU(08,468 Cl.B 22 Cl/02), 28 feb.1982.

33) Shroot Braham, Maignam Jean, Lang Gerard; Psoriasis treat - ment with a 1,8-dihydroxy-9-anthrone substituted in posi - tion 10; (Centre International de Recherches Dermatologiques (CIRD); Fr.Demande FR.2,495,934(Cl.A61 K 31/34), 18 Jun.1982.

34) Katz Rachel, Haging J., Kurtz L.T.; Nitrate interference in the determination of carbohydrate by anthrone method; Soil. Sci. ; (Technion-Israel Inst.Technol., 32 000 Haifa, Israel); 136(2), 131-2, Eng., 1983.

35) Valas Gyorgy Mrs., Tekes Lajos Mr.; Determination of the total carbohydrate content in foods by the cooled anthrone method; Edesipar; (Orsz.Elelmez Taplalkozas Tudomangi; Intez; Hung.); 34(3), 80-1, Hung., 1983.

36) Kunerth W.H.; Young V.L.; Modification of the anthrone, car bazol y orcinol reactions for quantitative of monosacchari-des; Cereal Chem.; (Wheat Qual., Lab.Fargo, N.D.USA); 61(4), 344-9, Eng., 1984.

37) Prostakova T.M., Polushina T.V.; Application of anthrone me thod to analysis of the pharmacocinetics of hidroxi ethyla-ted starch; Lab. Delo.; (T sent N II Gematol. Pereliv. Krovi., Moscow, USSR); 6, 365-7, USSR, 1984.

38) Nosowad Romwald; Color reaction of anthrone with glycerol

and lipid compounds ; Zes.Nauk.Akad.Raln.Wroclaw Weter:(Akad,Raln.Wroclaw.,Pol.);N^o 148,233-9,Pol.,1984.

39)Wang Tieliang,Yang Guang ; An examination of the chemical method for the estimation of available carbohydrates in foods from plants;Ying Yang Xuebao ;(Inst.Health,China Natl.Cent.Prev.Med.Beijing,Peop.China);7(2),157-9,Ch.,1985.

40)Kamada Hachiro,Hamada Tatsuo;Comparison of anthrone and enzymic method for hepatic glycogen analysis;Chikusan Shi - kenjo Kenkyu Hokoku;(Natl.Inst.Anim.Ind.,Ibaraki,Japan);43,85-92,Japan,1985.

41)Shroot Braham,Lang Gerard,Maignam Jean,Restle Serge;10 - Aryl-1,8-dihydroxyanthrones;Ger.Offen.:(Centre International de Recherches Dermatologiques(CIRD) DE 3,521,074(Gl.CO 7C 49/755),19 Dec. 1985.

42)Sloan Howard R.,Seckel Constance;Spectrophotometric assay of fecal carbohydrate contents;Clin.Chim.Acta;(Sect . Biochem.Disord,Child.Hosp.Columbus,OH 43 205 USA);159(3) , 301,3,Eng.,1986.

43)Ameen Vanessa,Power Geraldine K.;Spectrophotometric assay of fecal carbohydrate;Clin.Chim.Acta;(Children's Hosp. Wisconsin,Milwaukee,W.I.53201 USA);159(3),303-4,Eng.,1986.

44)Brooks James R.,Griffin Virginia K.,Kattan Michael W. ; A modified method for total carbohydrates analysis of glucose syrup,maltodextrins and other starch hydrolysis products; Cereal Chem.:(Dep.Food Sci.,Univ.Arkansas,Fayetteville, A. R. 72 703 USA);63(5),465-6,Eng.,1986.

45)Shroot Braham;Lang Gerard,Maignam Jean;1,8-Diacyloxy-10-acetyl-anthrones ; Ger.Offen.:(Centre International de Recher-

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- ches Dermatologiques(CIRD);DE 3,523,231(Cl.CO 7C 69/017),
09 Jan 1986.
- 46)Shroot Braham,Lang Gerard,Maignam Jean;10-Phenyl-1,8-di-
hidroxy-9-anthrone as cytostatic and antiinflammatory agent;
Ger.Offen.:(Centre International de Recherches Dermatologi-
ques(CIRD);DE 3,524,801(Cl.CO.7C 49/747),16 Jan. 1986.
- 47)Shimosuga,Yasuhisa,Furuya Yoshiro,Tsuru Kazataka,Kawamo
Hinoshi,Kitano Tarashi,AWaya Akira,Nakano Takao;Sulfonami-
des;Jpn.Kokai,Tokyo Koho;Mitsui Pharmaceutical,INC.);JP 61-
10,549(8610,549)(Cl.CO.7C.143/75),18 Jan.1986.
- 48)Shroot Braham,Lang Gerard,Maignam Jean;1-Hidroxy-8-acylo
xy-10-acyl-anthrone pharmaceuticals and cosmetics;Ger.Offen
:(Centre International de Recherches Dermatologiques(CIRD);
DE 3612,861(Cl.CO.7(69-017),30 Oct.1986.
- 49)Jakovl Jevic Jovan,Boskov Zarko;Modified anthrone method
for selective D-fructosa determination;Hem.Ind.:(Jugoslo -
vensky Inst.Phehrambenog Inz.Technol.Iak.Novisad,Yugosla -
via);42(suppl.3-4)86-8(Serbo Croatian),1988.
- 50)Digiovanni John,Kruszewski Francis H.,Coombs Maurice M.,
Bhatt Tarlocham S.,Pezesk Abbas;Structure activity relatio
nship for epidermal ornithine de carboxylase induction and
skin tumor promotion by anthrones;carcinogenesis;(Cancer
Center Univ.Texas Syst.Smithville,TX 78957 USA);9(8),1437-3
Eng.,1988.
- 51)Lin Yan Kun;Comparison and improvement of several common
anthrone-colorimetric methods for sugar content in plants;
Zhiwu Shenglixue Tongxun;(Dep.Agron.Guangxi Agric.Coll.,Na
nning,People Rep.China 53005);4,53-5,Ch.,1989.

52) Bacilek, Jaromir, Marek, Miroslav, Jary, Jiri; Determination of sucrose in Honey; Gaech. CS 257, 566(Cl. GO IN 33/02), 15 Mar 1989.

53) Shroot Braham, Lang Gerard, Maignam Jean; Restle Serge, Heng by Christopher, Colin Michel; 10-Aryl(-1,8-dihydroxy-9-anthrones and their esters, process for preparing same and use same in human veterinary medicine and in cosmetics; Ger. Offen; (Centre International de Recherches Dermatologiques (CIRD); US 4,843,097 Cl. 514-680; A 61 K 31(12), 27 Jun. 1989.

54) Ranjbar Hamghawandi M.; Photometric determination of biopolisaccharides in brine; Fresenius J. Anal. Chem.; (Inst. Tiefbohrtech, Erdoel-Erdgasgewinnung, Tech., Univ. Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Fed. Rep. Ger.); 336(1).41-2, Ger., 1990

55) Scalette Xiaouri, Yao Tai; A modified microanthrone method for the determination of inulin on nanogram; Sengli Xuebao; (Dep. Physiol., Shanghai Med. Univ.; Shanghai, Peop. Rep. China 20-0032); 44(1), 102-7(Ch.), 1992.

56) Yang Yu, Li Brofen, Wang Rumping; Yao Zherwe, Han Yuzhen; Direct assay of sucrose content in powdered milk by surfactant-anthrone spectrophotometry; Zhonghua Yu feng, Yixue Zazhi; (Yinzhou Epidemic Prev. Stn., Jin. Zhou. Rep. China 121004); 26(2), 97-9(Ch.), 1992.

57) Hayden Patrick J., Chignell Colin F.; Detection and Characterization of 9-anthron-10-yl radicals for med. by antipso-riatic and tumor promoting 9-anthrones in aqueous buffers; Chem. Res. Toxicol.; (Lab. Mol. Biophys., Natl. Inst. Environ. Health Sci., Research Triangle Park, NC 27709 USA); 6(2), 231-7(Eng), 1993.

- BIBLIOGRAFÍA -

- LIBROS -

- 58) Heilbron, Ian. Dictionary of Organic Compounds. Volumen I. New York. Oxford University Press. 1965.
- 59) Hart, Leslie F. Análisis Moderno de los alimentos. la edición. Zaragoza España. Editorial Acribia. 1984.
- 60) Thorpe William V. Bioquímica. 2a. edición. México. Compañía Editorial Continental, S.A. 1976.
- 61) Harrow, Benjamín. Manual y Prácticas de Bioquímica. 2a. edición. México, D.F. Editorial Atlante. 1950.
- 62) Stetcher, Paul. The Merck Index. 8a. edición. Rahway, N.J., USA. Merck & CO., Inc. 1968.