

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS E INDUSTRIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE UNA DE LAS
DAMIANAS DEL PAÍS
(Turnera Pringlei.)

TESIS

Que presenta para su examen profesional
de Químico-Farmacéutico la Alumna
MARGARITA ALCÁNTARA

MEXICO, D. F.

1933



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A mis queridos padres,
Sr. Francisco A. Alcántara
y
Sra. Elisa B. de Alcántara,
con gratitud y cariño.

A mis hermanos.

A mis maestros.

Con estimación
al Sr. Químico
Don Juan Manuel Noriega.

A la Srita. profesora
Helia Bravo
por su bondadosa ayuda.

Al Sr. Prof. Maximino Martínez
Con agradecimiento.

SUMARIO

Para el desarrollo de la presente Tesis,
seguí el siguiente orden

CAPITULO I.—HISTORIA

CAPITULO II.—ESTUDIO BOTANICO:

Clasificación botánica

Descripción botánica.

CAPITULO III.—ESTUDIO QUIMICO:

Análisis cualitativo.

Análisis cuatitativo.

CAPITULO IV.—ENSAYO FARMACODINAMICO.

CAPITULO V.—CONCLUSIONES.

CAPITULO I

HISTORIA.—Sobre las Damianas en general

Como se sabe, sucede que una misma planta recibe varios nombres vulgares o bien que con un mismo nombre se designen vegetales muy distintos, lo que trae confusiones; ésto acontece entre nosotros con la Damiana, pues este nombre se emplea en muchos puntos de la República, aplicado a plantas distintas, a vegetales que no pertenecen al mismo género ni aún a la misma familia.

Están catalogadas con el nombre de Damiana, plantas pertenecientes a tres familias: Compuestas, comprendiendo los géneros: *Bigelovia*, *Cineraria*, *Chrysactinia* y *Senecio*; *Turneráceas*, con un solo género: *Turnera* y *Verbenáceas*, con el género *Lippia*. Según Standley también se aplica dicho nombre a las plantas de especie *Ysocoma*, de la familia de las *Asteráceas*.

A la *Turnera diffusa*, además de damiana se le añade comúnmente "de California", a la *Chrysactinia mexicana*, cuyo análisis consta en la *Materia Médica* de 1907, se le llama "Mariola o Falsa Damiana".

Además del nombre vulgar, Damiana, aplicado en Sinaloa, Nayarit, Baja California y Tamaulipas, se aplican otros nombres vulgares, como son: pastorcita o hierba de la pastora en Querétaro; hierba del venado, en San Luis Potosí y algunos lugares de Tamaulipas; hierba de San Nicolás en Coahuila, Durango, San Luis Potosí; damianita, en Texas, Durango, Chihuahua; garañona, romerillo en Coahuila y en Hidalgo, xmisicob en Yucatán, oreganillo en Santo Domingo, etc., pero como ya se dijo pertenecen a plantas de caracteres muy distintos.

La *turnera diffusa* ha sido ya estudiada y tiene caracteres muy conocidos en la *Terapéutica moderna*. Esta especie "es una planta que se produce con abundancia en la República, sobre todo en la región occidental, y que los indios, especialmente los del noroeste, emplea-

ban desde tiempo inmemorial contra la debilidad muscular y nerviosa, macerando al efecto en agua las hojas y tomándola a manera de thé. También la recomendaban como afrodisíaco. Algunos misioneros del siglo XVI, por ejemplo José María de Salvatierra, en su crónica de 1699, publicaron noticias sobre la mencionada planta. En los Estados Unidos desde 1874 a la fecha, es considerada como excelente tónico y como afrodisíaco de justa fama”.

Se utilizan las hojas mezcladas con las flores y fragmentos de tallos, pero los principios activos existen principalmente en las hojas, las cuales son olorosas sobre todo cuando están frescas; su olor se ha comparado al de limón mezclado a la manzanilla. Según Standley tiene gusto alcanforado, agradable; secas tienen un olor más débil, perceptible sólo cuando se les restrega. Es usada, como se dijo, en Estados Unidos, en preparaciones medicinales, pero no como droga oficial. En México se usa como sustituto del thé chino y como condimento de licores.

Fué introducida en Europa en 1874, bajo el nombre de Damiana y era recomendada contra las enfermedades renales y vesicales.

Siendo regla general que las plantas de un mismo género y a veces hasta de una misma familia tienen propiedades análogas, me pareció conveniente estudiar la *Turnera pringlei* conocida vulgarmente con el nombre de Damiana o Damianilla.

CAPITULO II

Descripción y clasificación botánica

La Damianilla pertenece a la familia de las Turneráceas, que en México comprende dos géneros que son: Erblechia y Turnera, siendo este último el que incluye plantas de propiedad medicinal, como lo es la bien conocida Turnera diffusa.

Caracteres de la familia de las Turneráceas

Las Turneráceas son arbustos, sub-arbustos o plantas herbáceas, de hojas alternas, pecioladas y dentadas, obtusas o agudas, comúnmente cuneiformes y glandulares en la base; tomentosas o solamente vellosas en el envés, frecuentemente desnudas en el haz. Son alternas; flores axilares, solitarias, con cáliz tomentoso 5 lobado, sépalos unidos; corola de 5 pétalos, androceo de 5 estambres alternando con los pétalos e insertados bajo ellos; gineceo con 3 estilos libres y fruto capsular con 3 placentaciones parietales y semillas numerosas.

El género Turnera comprende especies que no sobrepasan las dimensiones de un sub-arbusto; sus hojas son aserradas y sus flores amarillas, blancas o rosadas; con cáliz tubuloso y 5 lobado.

Este género comprende la Turnera ulmifolia, la Turnera diffusa según Standley. Hay que agregar la Turnera pringlei incluida por el citado autor como sinónima de la Turnera diffusa pero que difiere de ella en varios caracteres morfológicos por lo cual, según el profesor Maximino Martínez, debe admitirse como especie distinta.

En efecto, las hojas son constantemente más grandes y vellosas, en ocasiones casi tomentosas y de color glauco, en tanto que la Turnera diffusa tiene las hojas mucho más angostas, pequeñas y delgadas, casi sin vello y de color verde claro. El olor es más pronunciado en la Turnera diffusa.

En cuanto a la *Turnera ulmifolia* se distingue desde luego por sus hojas mucho mayores.

La *Turnera pringlei* que he examinado, procede de la región de Chilpancingo, Gro. Es una planta herbácea; sus hojas son de color verde glauco, vellosas sobre todo en el envés, pecioladas, algunas con peciolo muy corto, casi nulo; miden de 2 a 4 centímetros de largo por 0.4 a 1 de ancho y sus bordes son aserrados con 23 dientes, término medio.

Las flores son de color amarillo naranjado y las capsulitas de unos 3 a 4 milímetros.

En el Herbario nacional, donde figura también la *Turnera pringlei* como especie distinta de la *diffusa*, hay ejemplares procedentes de Puebla y Guerrero.

En virtud de lo expuesto la planta a que me refiero se incluye en esta clasificación:

División.—Embryophyta Siphonogama (Fanerógamas).

Sub-división.—Angiospermas.

Clase.—Dicotiledóneas.

Sub-clase.—Archichlamydeae (polipétalas).

Serie.—Parietales.

Familia.—Turneráceas.

Género.—*Turnera*.

Especie.—*Pringlei*.

La *Damiana* crece en Méjico, principalmente en las laderas áridas, en Texas, las Antillas, América Central y Sudamérica.

CAPITULO III

ANALISIS QUIMICO

Operaciones Preliminares

Antes de empezar una marcha cualesquiera, es necesario, bien estabilizar la planta o sea coagular los enzimas con objeto de evitar alteración (y esto en caso de que la droga se encuentre fresca), o bien desecarla en lugar fresco pues el calor altera los principios constitutivos. Después se procede a pulverizar la droga, a tamizar con objeto de homogeneizar y a guardarla en frascos secos y tapados.

Determinación de la humedad

En una cápsula de fondo plano, tarada previamente, se colocan 5 gramos de droga reducida a polvo y se lleva a la estufa a 100-110° hasta peso constante. La pérdida de peso relacionada a 100 gramos de droga, indica no sólo la humedad, sino en mi caso el aceite esencial, la cual cifra hay que restar para obtener humedad real.

Pérdida de peso.....	10.54%
Aceite esencial.....	0.52 „
Humedad real	10.02 „

CENIZAS TOTALES.—Se procede sobre la droga en la que se ha determinado la humedad, incinerando en crisol tarado, hasta cenizas lo más blanco posible.—Se lleva a %.

Cenizas totales.....	7.07%
----------------------	-------

CENIZAS INSOLUBLES EN EL ACIDO.—Seguí el método de

la U. S. P. X edición. Se opera sobre las cenizas totales, a las que se agrega porciones de 5 cc. de HCl al 10%. Se filtra en filtro tarado y de cenizas conocidas, se lava el residuo hasta que el agua de loción no dé reacción de cloruros. Se deseca el filtro, se calcina y se pesa.

C. I. A. 0.09%

ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS.—Se pesa una cantidad determinada de cenizas, se agregan, por ejemplo, 20 cc. de solución de H Cl N/10, se agita, se añade fenoftaleina y se reticula el exceso de ácido no combinado con Na OH N/10. La diferencia dá los c. c. de ácido combinados al álcali, que multiplicados por 0.0053, factor del Na₂ CO₃ y llevados a % de la alcalinidad en la droga.

Alcalinidad en carbonato de sodio.. 5.73%

DETERMINACION DE CLORUROS.—Determinada cantidad de cenizas se hierva con agua destilada. Se filtra y se lava el residuo y en el filtrado, unido a las aguas de lavado, se añade cromato de potasio, como indicador y se titula con Ag NO₃ N/10. El número de c. c. gastados, se multiplica por 0.00585 (factor del Na Cl N/10) y se lleva a %.

Cloruros en Na Cl. 0.5664%

FOSFATOS.—Una cantidad pesada de cenizas la traté con agua acidulada con ácido nítrico, filtré, lavé y el líquido filtrado, más aguas de lavado lo llevé a ebullición, neutralicé con amoníaco, añadí licor aceta-acético, y titulé con licor de uranilo y ferrocianuro de K como indicador.

w

Fosfatos en P₂ O₅ 0.363 % en droga.

ANHIDRIDO CARBONICO.—Utilicé el alcalímetro, el cual se funda en la pérdida de peso producida al desalojar el CO₂ por medio de un ácido. La diferencia de peso antes y después del desalojamiento total del CO₂, se refiere a la cantidad de cenizas en 100 gr. de droga.

CO₂ 1.204%

ANALISIS CUALITATIVO DE LAS CENIZAS.—Seguí la mar-

cha general de análisis sobre las cenizas, investigando cloruros cuando éstas aún están grises, pues se volatilizan, encontré:

Cationes: Fe, Mn, Al, Ca, Mg y Na.

Aniones: Clorhídrico, sulfúrico, carbónico, silíceo y fosfórico.

NITROGENO TOTAL.—Seguí el método de Kjeldahl Gunning, usando anaranjado de metilo como indicador, que en solución alcalina vira al amarillo.

Nitrógeno total..... 2.72%

Para obtenerlo en materia proteica, se multiplica por el factor 6.25.

2.72 por 6.25 = 17% en materia proteica.

Ensayos Preliminares

Se someten al calor por 30 minutos, 5 gr. de la droga pulverizada toscamente, con 100 c. c. de agua destilada. Se filtra en probeta graduada y se completa a 150 c. c. con agua destilada. Se filtra, y con la solución que debe ser límpida, y que en mi caso es mucilaginosa, se hacen los siguientes ensayos:

1).—Se toma la reacción al tornasol: reacción ácida, que puede ser debida a ácidos orgánicos, sales orgánicas ácidas, taninos, o sustancias fenólicas.

2).—A una porción se le añade Fe Cl₃. Obtuve coloración verdinegra, que puede ser debida a taninos. Algunos precipitados son debidos a sustancias fenólicas.

3).—Otra porción es tratada por acetato neutro de Pb. Obtuve un precipitado abundante amarillo gelatinoso. Puede ser debido a taninos ácidos vegetales, materias colorantes, glucósidos y mucilagos vegetales.

Filtré y traté el líquido filtrado con subacetato de plomo. No obtuve precipitado.

4).—Se investiga la presencia de reductores directos e indirectos por medio del Fehling.

En ambos casos hubo reducción en muy pequeña cantidad.

5).—Si al agitar parte de la solución en tubo de ensaye por dos minutos se forma espuma persistente de forma alveolar, es probable la existencia de saponinas. En mi caso se formó espuma permanente.

pero no alveolar que quizá se debe a materia albuminoide, gomas o mucílagos vegetales.

6).—Se agrega tintura de yodo: la aparición de color azul indica substancias amiláceas.

No apareció ninguna coloración.

7).—Al agregar oxalato de amonio, y amoníaco, se formó un precipitado blanco abundante lo cual indica substancias cálcicas, o bien substancias pécticas, puesto que el Ca generalmente está combinado con la arabina, formando arbinatos.

8).—Añadiendo a otra porción, dos volúmenes de alcohol a 95° obtuve precipitado gelatinoso, blanco ó amarillento que indica gomas o mucílagos.

9).—En caso de sospechar que la droga tiene cianoglucósidos se investiga el HCN: en un tubo de ensaye se ponen 3 gotas de solución de Cu SO₄, un c. c. de solución de resina de guayaco y agua destilada. A esta mezcla, que debe quedar límpida, se añade la substancia problema: coloración azul indica HCN. Resultado negativo.

ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO.—El análisis de las drogas vegetales es una aplicación del análisis inmediato, es decir, requiere el empleo de disolventes de carácter neutro, que obrando directamente sobre la planta extraen sus principios. Dichos disolventes son, en orden sucesivo en la marcha de Draguendorff, los siguientes: éter de petróleo, éter sulfúrico, alcohol absoluto, agua, agua alcalizada y agua acidulada. Se trata, pues, de identificar las substancias solubles en dichos disolventes, y en segundo lugar proceder al cuantitativo; el cuantitativo, en la marcha a que me refiero, no es muy exacto, por lo que es necesario, a veces, operar por separado.

Para obtener las soluciones extractivas, se puede operar, bien por maceración a frío, en frasco cerrado con tapón esmerilado bien a caliente en extractor Soxhlet, hasta agotación completa. Operando en la primera forma, hay el inconveniente de necesitar algún tiempo el tratamiento de la droga por los disolventes, pero en el Soxhlet a caliente hay peligro de alterar los principios activos.

Seguí la marcha de Draguendorff porque creí la más sencilla. El éter de petróleo utilizado en esta marcha, tiene las siguientes ventajas: 1a., permite la separación de los aceites esenciales y grasos; 2a., no coagula las substancias albuminoideas; 3a., no disuelve los taninos, los cuales se buscan hasta el tercer tiempo de la marcha; 4a., en general, no disuelve las resinas.

El éter sulfúrico anhidro permite la separación de las resinas sin disolver los taninos.

I. SOLUCIÓN EXTRACTIVA EN ÉTER DE PETRÓLEO.—El éter de petróleo debe reunir ciertos requisitos como son: ser anhidro, no dejar más de 2-3 miligramos de residuo por evaporación; no tener impurezas, como son el benzol, productos nitrogenados y sulfurados, etc.

Para purificar el éter de petróleo se sigue el siguiente método, inscrito en la U. S. P. 8a. edición.

A 550 c. c. de agua se añaden 60 c. c. de H_2SO_4 lentamente y agitando. Cuando la disolución sulfúrica esté fría, se pasa a un frasco de 2 litros de capacidad y tapa de esmeril. Se adicionan 8 gr. de permanganato de K, reducido a polvo. Se tapa y agita hasta que se disuelva. Después se procede a verter el éter de petróleo sobre esta solución sulfúrica, dividido en cuatro porciones de 250 c. c. que se van agregando sucesivamente. Se deja en contacto 24 horas agitando en ocasiones.

En otro frasco de la misma capacidad se ponen 250 c. c. de agua destilada, 2 gr. de $KMnO_4$, y 2 gr. de sosa procurando que todo quede disuelto. A esta solución se agrega el éter que tiene 24 horas de contacto. La decantación se hace fraccionadamente por medio de sifón o embudo de separación. Se deja de nuevo 24 horas en reposo y por último se decanta para destilarlo, recogiendo las porciones que pasan entre 40 y 60°.

Para preparar el extracto partí de 100 gr. de droga para un litro de éter de petróleo rectificado, en frasco de maceración por 8 días, agitando con frecuencia, restableciendo el volumen al cabo de ese tiempo y filtrando por filtro sin pliegues. Dividí la solución en dos porciones, destinadas una al cualitativo y otra al cuantitativo.

ANÁLISIS CUALITATIVO.—La solución extractiva es límpida, de color amarillo verdoso por transparencia y rojo por reflexión; el extracto, o sea el residuo de la evaporación, es de color verde seco, aspecto granuloso en parte, y en parte grasoso y untuoso al tacto, de olor penetrante, análogo al de la esencia, de sabor ligeramente amargo primero y después a esencia.

El análisis cualitativo comprende: la porción fija y la porción volátil. El éter de petróleo disuelve directamente las sustancias grasas y aceites esenciales; además, pasan por acción de las esencias, las resinas formando óleo-resinas y el caucho; las sustancias grasas arrastran mecánicamente algunos alcaloides y clorofila.

ACEITE ESENCIAL.—El simple olor al frotar las hojas, lo denuncia; este olor que también lo presenta el extracto, se hace menos intenso, a medida que se calienta.

Para la extracción del aceite esencial, seguí el método siguiente: puse en maceración, durante ocho días, 200 grs. de planta lo más fresca posible, con dos litros de éter de petróleo, al cabo de los cuales separé la solución extractiva por filtración, lavando después la droga varias veces con éter de petróleo que reuní a la solución. Después destilé con objeto de recoger el éter; sobre el residuo sobrante procedí a extraer la esencia, por corriente de vapor de agua.

El destilado pasa al principio en forma de gotas aceitosas de color amarillo, pasando después la esencia disuelta en el agua. Se suspende la operación cuando la solución por destilar sea casi inodora (pues es difícil que el olor desaparezca por completo).

El destilado es de olor aromático penetrante, presenta opalinidad debida al aceite emulsionado; con el tiempo queda la esencia, en parte flotando en la superficie y en parte disuelta en el agua. Se pasa el destilado a un embudo de separación y se va extrayendo la esencia con éter de petróleo, agitando, dejando reposar y separando dicho éter, el cual se recibe en un erlenmeyer o vaso tarados.

El peso del residuo seco obtenido por diferencia, indica el aceite esencial, que es llevado a $\frac{1}{2}$ de droga.

Aceite esencial 0.58%

La reacción del destilado es neutra, lo cual indica la ausencia de ácidos volátiles. En caso de haberlos, al neutralizar con un álcali para salificar, el residuo dará la reacción de acetatos, formiatos, etc.

Para el análisis cualitativo puede operarse sobre el residuo anterior previamente pesado o bien obtener un destilado y separar las gotas aceitosas, que como dije, se forman.

Observando el aceite al microscopio, se presenta en forma de gotitas análogas a las de los aceites fijos, pero dotadas de gran refringencia y solubles en alcohol frío. Impregnando una tira de papel filtro queda una mancha translúcida, que desaparece espontáneamente o por el calor.

Con el aceite esencial hice las siguientes reacciones de coloración:

H Cl alcoholizado.—Agregando 15 gotas del reactivo a una de aceite, se emulsiona en frío, dando coloración amarilla, que por calentamiento pasa al violeta.

Reactivo de Frohde.—(Disolución de 0.01 de molibdato de sodio en 1 c. c. de H_2SO_4) produce con la esencia coloración amarilla intensa en frío.

Bromo y yodo.—Agregando a 1 c. c. de cloroformo, unas gotas de bromo y agitando, hay decoloración en frío; también decolora la solución yodo-yodurada, con menor intensidad. Como se ve, hay fijación de Br y I₂ por el aceite esencial.

H_2SO_4 conc. y $CHCl_3$.—Una gota disuelta en 1 c. c. de cloroformo y agitando, hay decoloración en frío; también decolora la

Alcaloides.—Para investigarlos, hay que eliminar el aceite esencial, para lo cual, el extracto se somete al calor a 110° en estufa hasta ausencia de olor; hecho esto, se trata por solución sulfúrica al 1% y se deja en maceración algún tiempo. Se filtra, y el filtrado se investigan estos cuerpos por los reactivos generales Bouchardat, Mayer, Dragendorff, etc.

Resultado negativo

El residuo, que es de color verde negruzco granuloso, lo disolví en alcohol frío y agité. Como las grasas son en general insolubles en alcohol, excepto la de las Euforbiáceas, no las disolverá, lo cual comprobé porque impregnaba una tira de papel filtro en esta solución alcohólica no dejó mancha translúcida y fija; además, al tratar el residuo que queda al evaporar el alcohol, con agua caliente que es un disolvente de las grasas y evaporándola, no dejó ningún residuo. Pasarán, pues, en solución al alcohol; resinas, ácidos orgánicos, si los hay y aceites esenciales, que en mi caso ya están eliminados.

La resina queda delatada al precipitar por el agua la solución en alcohol; un precipitado blanco, amorfo, en estado coloide, me indicó su presencia. Dicho precipitado fué soluble por completo en solución de KOH en todas proporciones, insoluble en éter de petróleo, cloroformo y éter sulfúrico y soluble en alcohol de cualquier concentración.

La clorofila se encuentra en este extracto en pequeña proporción. Su presencia la indica el color verde que tiene la parte soluble en alcohol, decolorable por carbón animal. La solución alcohólica agitada con HCl y benzol, produce dos capas la superior, amarilla, de filoxantina, y la inferior más densa, azul verdosa de filocianina. Al espectroscopio la clorofila tiene bandas de absorción características.

Poniendo en embudo de separación, la mezcla tratada por alcohol, las grasas y ceras se irán al fondo, en algunos casos, o bien se filtra.

y el residuo insoluble en alcohol frío, se trata por alcohol absoluto hirviente, en el cual son solubles las ceras y del cual, precipitan por enfriamiento.

El caucho se adhiere al agitador, en forma de masa blanca y obscura, al separar del extracto la parte soluble en alcohol y al quemarlo da olor característico a hule.

.. El residuo obtenido de separar las ceras, lo redisolví en éter de petróleo, con objeto de identificar la grasa. El éter de petróleo, es el disolvente por excelencia de las grasas (a excepción del aceite de castor). Evaporado sobre un papel, deja una mancha translúcida, que no desaparece por el calor, mancha que es soluble en cloroformo, éter sulfúrico, etc. Uno de los caracteres que nos indica que hay grasa, cuando está en muy pequeña cantidad, es la consistencia del extracto, si este es granuloso solamente, está constituido por resinas, pero si además es untuoso, hay grasa.

Las grasas se ven al microscopio, en forma de gotas refringentes, humedeciendo el porta-objetos con agua; las ceras, en cambio, se ven como masas informes, voluminosas, opacas, empapando el porta-objetos con sulfuro de carbono. La cantidad de grasa que hay en este extracto es muy pequeña, por lo que no pude determinar ninguna de sus constantes.

.. Según el análisis anterior, el éter de petróleo, arrastró:

Aceite esencial, resina ácida, cera, caucho, clorofila y grasa en pequeña cantidad.

Análisis cuantitativo del I extracto

Tomé 100 c. c. de la solución extractiva, que corresponden a 10 gr. de droga, los coloqué en un vaso previamente tarado con un agitador y dejé evaporar a la temperatura ambiente; después, con objeto de quitar la humedad se deseca en estufa a una temperatura baja (80°) y se deja en desecador. Se pesa y lleva al %.

Extracto patrónico total.. 4.6875%

Con objeto de determinar la porción fija del extracto, sometí el residuo anterior a 110° de temperatura en estufa, hasta completa eliminación del olor y peso constante. Se lleva a %.

Porción fija a 110°.. 4.1675%.

La porción volátil será dada por la diferencia entre el extracto

total soluble en éter de petróleo, y el extracto a 110%, y corresponde a los aceites esenciales.

Porción volátil..... 0.52%

Resina.—La porción fija, o sea el residuo que queda al separar el aceite esencial, lo disolví en alcohol frío de 96%, el líquido alcohólico concentrado a B. M. lo precipité bruscamente por adición de agua, obteniendo precipitado color blanco lechoso, que no pude filtrar, por lo que evaporé a sequedad en un cristizador tarado y sequé a baja temperatura.

Puesto que se trata de una resina ácida puede también dosificarse tratando una parte alícuota del extracto en embudo de separación por solución de KOH al 1%, separando el resinato de K formado, o sea la capa inferior, neutralizando con H Cl al 1% y extrayendo el ácido resinoso con éter sulfúrico que evaporado, deja un residuo correspondiente a la resina.

Resina 0.915%

Cera.—El residuo obtenido de separar la resina mediante alcohol frío, lo traté por alcohol absoluto hirviendo, líquido que precipitó por enfriamiento y al que añadí agua hasta precipitación total; filtré por filtro tarado, desequé y pesé.

Porción soluble en alcohol caliente.. 2.046%

Lo sobrante está constituido por caucho, y aceite fijo impurificado con algo de clorofila, que pesé y llevé a %.

Residuo final..... 1.184%.

Del cual corresponde al caucho 0.142%, dosificado de la siguiente manera: 5 gr. de la planta pulverizada se dejan en maceración por 2 días con C S2 rectificado, con 8% de cloroformo. Se filtra y al líquido filtrado se le agrega exceso de alcohol. El caucho precipitado se cuantea pesándolo en filtro tarado.

Extracto en éter sulfúrico

La droga sobre la cual se ha hecho obrar el éter de petróleo, una vez seca al aire ambiente, se deja macerar en frasco cerrado con éter sulfúrico deshidratado y sin impurezas (alcohol aldehidos, alcohol vinílico en gran cantidad, etc.) y en proporción del 10%, por 8 días con agitación frecuente. Se repone el éter evaporado, se filtra por el filtro utilizado anteriormente y se divide en dos porciones:

Análisis cualitativo.—La solución extractiva de color rojo oscuro por transparencia y verde por reflexión, por el exceso de clorofila que contiene. El extracto etéreo puede contener: ácidos orgánicos, materias colorantes, glucósidos, alcaloides resinas, etc.

Para este ensayo, evaporé a sequedad 250 c. c. de la solución extractiva; el residuo es de color verde oscuro, casi negro, de aspecto resinoso, chicloso, adherente a los dedos, de sabor algo amargo. Como las diferentes sustancias se encuentran fraccionadamente en varios extractos, como sucede con las sustancias grasas, traté dicho residuo por éter de petróleo, que disolvió una gran parte, arrastrando principalmente grasa, algo de clorofila, caucho, etc. A pesar de ser la grasa más soluble en éter de petróleo, pasa, en este caso, más cantidad al extracto en éter sulfúrico.

a). **Tratamiento con agua destilada.**—Al residuo, o sea el extracto ya sin grasa, evaporado a sequedad, agregué arena calcinada y lavada, agité perfectamente y dejé en maceración 24 horas con agua destilada. Filtré y procedí a investigar:

Ácidos de naturaleza orgánica.

Materias Fenólicas.

Materias colorantes.—La hematoxilina se colora en violeta en contacto con álcalis cáusticos. La brasilina se colora en rojo carmín con el amoníaco y dicho color desaparece al añadir polvo de zinc y calentar. Traté varias porciones de la solución acuosa por amoníaco, potasa, sosa, etc. Observé que del amarillo débil que tiene la solución pasa al amarillo oro. La droga parece tener una materia colorante amarilla.

El ácido gálico, la catequina y la pirocatequina, cristalizan cuando se evapora su solución en campana de H₂ SO₄. El gálico calentado entre dos vidrios de reloj se transforma en pirogalol y la catequina en pirocatequina; ésta es soluble en alcohol, es sublimable y reductora; con los álcalis se colora en verde que pasa al negro. La catequina

produce con ácido sulfúrico, coloración rojo-púrpura, que pasa al negro; da con trazas de Fe Cl_3 coloración verde y con acetato de sodio, coloración violeta.

El gálico produce con la potasa coloración moreno-rojiza el tanino, negra. El gálico reduce la solución de Ag NO_3 y da coloración azul con las sales férricas. No precipita con solución de alcaloides y gelatina, como el digálico.

La solución acuosa no reduce el Fehling ni el Ag NO_3 , ni produce ninguna coloración con el Fe Cl_3 lo cual denota la ausencia de estos cuerpos.

Acido benzoico.—Los ácidos, benzoico y salicílico son poco solubles en agua, sin embargo, pueden encontrarse. El benzoico es sublimable. Con Fe Cl_3 en solución neutra (porque si no precipita el hidróxido férrico) produce un precipitado color carne.

Salicílico.—Produce con Fe Cl_3 coloración violeta, que se destruye con los ácidos.

Cinámico.—Debe decolorar una solución diluida de KMn O_4 , cuando su solución se alcaliniza con $\text{Na}_2 \text{CO}_3$. Pero como dicha decoloración es producida por otras sustancias traté la solución con un ácido que debía producir olor a almendras amargas. En mi caso, se decolora la solución, pero al agregar un ácido se produce olor característico de fruta que no es el de almendras amargas.

Reacciones Negativas

Glucósidos.—Provoqué al formación de azúcares reductores, hidrolizando parte de la solución con HCl a ebullición; neutralicé con sosa y traté con Fehling, con resultado negativo.

b). **Tratamiento con agua acidulada.**—Su objeto es la investigación de alcaloides. Se deja secar el residuo más arena anterior y se pone en maceración con $\text{H}_2 \text{SO}_4$ al 1% por 24 horas, al cabo de las cuales filtré e hice diferentes reacciones en vidrio de reloj, con el Bouchardat, Mayer, Dragendorff, etc., obteniendo resultados negativos.

c). **Tratamiento con agua alcalizada.**—Operé sobre el residuo anterior previamente lavado y seco; traté por agua alcalizada con amoníaco al 5%, dejé en maceración y filtré. Los cuerpos que se pueden encontrar son: antraglucósidos, derivados de la antraquinona, que producen al contacto con el amoníaco, fluorescencia roja. El amoníaco no disolvió absolutamente nada.

d). **Tratamiento con alcohol.**—Se lava la masa del extracto más arena, hasta reacción neutra, se seca y se hace actuar alcohol absoluto. Filtré por carbón animal para decolorar, pues este extracto es rico en clorofila, reconocible por su dicroísmo y por la siguiente reacción del Sr. Graff; tratar la solución por unas gotas de solución de KOH al 10% en alcohol metílico, aparece una coloración café que pasa al verde nuevamente. Este líquido alcohólico precipitó por el agua en edo coloide a pesar de haber concentrado la solución en alcohol y agregar el agua bruscamente. Este precipitado es insoluble en éter de petróleo y cloroformo, soluble en éter sulfúrico y alcohol y parcialmente soluble en álcalis; es blanco lechoso y observado al microscopio presenta el llamado movimiento browniano, que es otro carácter de las resinas. Con ahidrido acético en solución sulfúrica produce color verde azulado.

La resina es en parte absorbida por el Animal, pues el líquido alcohólico precipitaba por el agua en menor cantidad después de decolorado.

Al tratar por alcohol, queda una parte soluble y otra insoluble; en la soluble pasan ácidos resinas, y resinas éteres y en la insoluble, puede haber aún resinas ácidas insolubles en alcohol, pero solubles en KOH alcohólica, por lo tanto esta porción se trata por este reactivo: si todo se disuelve, se trata de resinas ácidas; si algo queda insoluble son resenos.

En resumen, en el extracto etéreo, encontré: grasa, algo de caucho, clorofila y resinas.

ANALISIS CUANTITATIVO

Comprende: Extracto total soluble en éter sulfúrico: tomé 100 c. c. del extracto, los coloqué en un vaso de precipitados tarado previamente con un agitador, evaporé primero a B. M. y después a la estufa a $100^{\circ} C.$ y una vez frío, pesé.

Extracto total. 2.75%

Agoté el extracto total con éter de petróleo, el cual disuelve grasa, clorofila, caucho, etc., que no fueron solubles en el primer extracto. Reunidos los líquidos etéreos, se evaporan a sequedad en cápsula tarada, se deseca y se pesa.

Parte soluble en éter de petróleo. 0.86%

El residuo de color verde oscuro, granuloso, adherente a los dedos y de sabor amargo no intenso, está constituido únicamente por resinas, de lo cual corresponde a clorofila, dosificada mediante absorción con carbón animal. 0.185%

Resinas totales. 1.7%

Este residuo lo traté por alcohol, quedando:

Parte soluble en alcohol. 1.080%

Parte insoluble en alcohol. 0.62 %

La parte soluble en alcohol, previa evaporación, la traté por KOH alcohólica.

Parte soluble en la potasa. 1.028 %

Parte insoluble. 0.0526%

De igual manera traté la parte insoluble en alcohol:

Parte soluble en la KOH alcohólica. 0.46%

Parte insoluble. 0.16%

Resinas.—Definición y clasificación.—Las resinas son mezclas variables e impuras de substancias en su mayor parte desconocida. Son productos de secreción de las plantas, excretadas en el curso de su metabolismo, bien como fenómeno natural, bien patológicamente. Se consideran en la actualidad como producto de oxidación, de los aceites etéreos, según Wallach, los terpenos particularmente parecen mantener relación determinada con estas secreciones, desempeñando gran papel los procesos de oxidación. Las resinas deben considerarse como productos de oxidación y condensación y en realidad como productos de degradación de compuestos de P. M. elevado. Generalmente presentan una estructura amorfa (rara vez cristalina), son viscosas y fusibles, arden con llama fuliginosa, son casi o por completo insolubles en agua y al contrario de lo que sucede con grasas y aceites, no dejan mancha sobre el papel. Son saponificables. Como son mezclas de grupos diferentes, las reacciones de coloración son inconstantes y no propias.

Químicamente, y siguiendo la clasificación de Tschirch, se dividen en tres grupos:

- 1).—Resinas ácidas.
- 2).—Resinas ésteres.
- 3).—Resinas indiferentes o resenos.

Las resinas ácidas están caracterizadas por la presencia de ácidos resinosos, capaces de entrar en combinación con las bases para dar resinosatos, que tratados por un ácido mineral fuerte verifican la reacción contraria, poniendo el ácido resinoso en libertad.

Las resinas ésteres se forman por la combinación de los ácidos resinosos con los alcoholes. Estos pueden ser incoloros, "resinoles", en cuyo caso no responden a la reacción del tanino, o bien coloridos, y responden a dicha reacción "resinotanoles".

Las resinas ésteres son saponificables, es decir, se desdoblan en el ácido que les dió origen en forma de resinato y el alcohol correspondiente.

Las resinas indiferentes o resenos no tienen composición química definida, resisten a la mayor parte de los reactivos, todos son insolubles en KOH. No son ni hidrocarburos, ni alcoholes, ácidos, ésteres, quetonas, ni aldehidos, pero parecen pertenecer a la serie de los aromáticos.

METODO DE TSCHIRCH PARA CUANTEO DE RESINAS

Este método se basa en las propiedades anteriores de las resinas. Se obtiene una solución extractiva etérea al 10%, ya sea por maceración o lixiviación, partiendo de la droga.

Este método emplea los siguientes reactivos:

- 1).—Solución de carbonato de amonio al 1%.
- 2).—Solución de carbonato de sodio al 1%.
- 3).—Solución de potasa al 0.1%.
- 4).—Solución de potasa al 1%.

Primero se determina el extracto total soluble en éter sulfúrico, en una parte alícuota de la solución extractiva.

Extracto total obtenido por maceración. . . . 4.70%

El extracto total se rectifica con éter de petróleo.

Parte soluble en éter de petróleo.	3.17%
Resinas.	1.52%

El extracto ya rectificado se redisuelve en éter sulfúrico, se pasa a un embudo de separación y se procede a extraer sucesivamente con las soluciones dichas. Al agregar $\text{NH}_4 \cdot 2 \text{CO}_3$ por ejemplo y agitar las resinas pasan a la capa inferior acuosa auroniacal bajo la forma de resinosos de amonio. Separada la capa alcalina en un vaso de precipitados se agrega HCl al 1% hasta reacción ácida, con lo que habrá formación de $\text{NH}_4 \text{Cl}$ (vapores blancos) y precipitación del ácido resinoso. Una vez precipitado, se agita en embudo de separación con éter, se deja reposar, se decanta la capa etérea, se evapora en cápsula tarada, se deseca y se pesa. De manera análoga se procede con los demás disolventes. Sumando los residuos se tiene

Resinas ácidas.	0.82%
-------------------------	-------

Separadas las resinas ácidas quedan en el líquido etéreo las resinas alcohólicas, los ésteres y los resenos.

Para dosificar las resinas ésteres traté el líquido en que dosifiqué resinas ácidas, por 20 c. c. de KOH alcohólica N. 10 y puse a reflujar durante media hora. Verificada la saponificación y una vez fría la solución, dosifiqué la KOH no combinada con sulfúrico N. 10. Los c. c. combinados indican que hay resinas ésteres pues si la cantidad de ácido empleada es equivalente a la de KOH puesta, no hay ésteres en el problema. Estos c. c. combinados se expresan en miligramos de KOH referidos a 100 gramos de droga.

Resinas ésteres en mgrs. de KOH	193%
--	------

Resinas alcohólicas.—Se dosifican por acetilación; el líquido resultante de dosificar las resinas ésteres, se pone a reflujar con 10 c. c. de anhídrido acético y 1 gr. de acetato de sodio anhidro, por hora y media. Se deja enfriar. Los alcohólicos se han transformado en ésteres que se dosifican como anteriormente, es decir, por saponificación con KOH alcohólica N. 10 y retitulación de la KOH no combinada con sulfúrico N. 10 teniendo en cuenta que la solución debe estar neutra antes de agregarle la potasa.

Resins alcoholes en mgs. de KOH 557%

Determinadas inicialmente por pesada las resinas totales, y mediante el método de Tschirch las resinas ácidas, alcoholes y ésteres, se sabe por diferencia la cantidad de resenos existentes, que también se pueden dosificar pesando la parte insoluble en la potasa de las resinas totales, con lo que obtuve:

Resenos 0.2126%

Si el extracto no se rectifica con éter de petróleo, los resultados son más altos.

III.—EXTRACTO EN ALCOHOL ABSOLUTO.

El resto de la droga sobre la cual se ha hecho obrar el éter de petróleo y el éter etílico, la desequé al aire ambiente y puse en maceración con alcohol absoluto por ocho días con agitación frecuente, repuse el alcohol evaporado, filtré por el filtro utilizado anteriormente, aforé a un volumen conocido y, dividí en dos partes.

Análisis cualitativo.—Una parte la evaporé a B. M. presentando el residuo, los siguientes caracteres: color verde, seco, consistencia blanda, untuoso al tacto, de sabor amargo algo astringente. Este residuo lo traté por agua destilada, fraccionadamente, agitando y filtrando sobre filtro nuevo. El filtrado acuoso, es de color amarillo.

El agua destilada, puede disolver:

- 1o.—Taninos.
- 2o.—Ácidos vegetales distintos del tanino.
- 3o.—Materias amargas.
- 4o.—Azúcares solubles en alcohol y agua.
- 5o.—Algunos glucósidos.

Tanines.—Una porción de la solución acuosa la dividí en varios tubos de ensaye y obtuve:

- Con Fe Cl₃.—Coloración verde negruzca.
- Con agua bromo.—Precipitado abundante amarillo
- Con acetato neutro de plomo.—Precipitado soluble en ácido acético.
- Con Cu SO₄ amoniacal.—Precipitado verde claro que se disuelve al agregar amoniaco, dando coloración verde oscura.

Por lo anterior deduje que se trataba de un tanino perteneciente al grupo de los Catéquicos o Flovataninos, también llamados taninos catecol. Para caracterizarlos mejor procedí a verificar:

1).—Hidrólisis con H_2SO_4 diluido e hirviendo, la cual se efectúa con la solución extractiva de la droga al 5 ó 10%, agregando un 5% de ácido sulfúrico y se pone a reflujo por 5 horas. A medida que avanza la hidrólisis hay formación de un cuerpo rojo amorfo, que es propiamente el flováfeno.

2).—Herví a reflujo durante 30 minutos, 50 c. c. de solución extractiva con 5 c. c. de HCl concentrado y 10 c. c. de formol (40%). El tanino se precipitó totalmente, lo cual se prueba porque el añadir una vez fría la solución alumbre de Fe al 1% y acetato de Na sólido, no hubo coloración en la capa inferior. Con los taninos de los grupos Dépsidos y Elagi-taninos, se obtiene coloración azul o violeta.

Los flovataninos tienen además otras reacciones inconstantes, pero especiales: con cloruro de diazobenzol, coloración roja, con la astilla de pino humedecida en HCl , coloración azul o violeta, producida por la resorcina.

Investigación de ácidos orgánicos.—Como reactivo de separación de la parte soluble en agua, se emplea el acetato neutro de plomo al 10% el cual se agrega asta precipitación total.

Precipitan: taninos, ácidos orgánicos, materias amargas y algunos glucósidos.

No precipitan: Azúcares.

En las drogas se investigan dos clases de ácidos orgánicos: los generales o comúnmente encontrados en todas las drogas vegetales, llamados citomálicos y los característicos, los cuales se investigan teniendo en cuenta la droga de que se trate.

Se observa si el precipitado plúmbico se vuelve con el tiempo cristalino, en cuyo caso puede tratarse de ácido málico o fumárico. Separado el precipitado, se suspende en agua caliente y se pasa corriente sulfhídrica para eliminar el plomo. Se filtra, se elimina el H_2S por calentamiento y se observa el olor de la solución. En mi caso tiene un olor particular, que no es el de almendras amargas.

Separado el tanino con gelatina (que en este caso no precipita) se agrega agua de cal, con objeto de precipitar los ácidos orgánicos como sales de Ca .

Si hubiere precipitado, se ensaya su solubilidad en acético diluido:

Si permanece insoluble, se trata de oxálico.

Si es soluble, se ensaya en otra porción, su solubilidad con cloruro de amonio:

Si es soluble, puede ser tártrico, el cual evaporado y calcinado, da olor a caramelo.

Si es insoluble, puede ser ácido racémico.

En el caso de que el agua de cal no precipite a frío, se hierve. En caso afirmativo, el compuesto insoluble puede ser de ácido cítrico. En mi caso dió un ligero precipitado, pero otras reacciones hechas para confirmar la presencia de este ácido, resultaron negativas.

Si al agregar acético al precipitado de agua de cal, queda insoluble el oxalato de calcio, se filtra y en el líquido filtrado pueden encontrarse, el tártrico, paratártrico y cítrico. A dicho filtrado se agrega agua de cal; por eposo prrecipitan los ácidos tártricos. Se filtra y se hierve: precipitado, indica citrato de cal.

El ácido málico no prrecipita por agua de cal, pero precipita con Ag NO₃ el malato respectivo. El málico puede ser separado de los ácidos oxálico y tártrico, agregando a la mezcla cloruro de calcio, con el que precipitan los dos últimos; se trata el licor filtrado por alcohol, que da nacimiento al malato cálcico.

El ácido succínico se investiga agregando a la solución cloruro de calcio, cloruro de amonio y amoníaco, se formarán cristales de succinato de cal, al agregar alcohol.

Siguiendo la anterior secuela no obtuve reacciones características de ninguno de los ácidos mencionados.

Materias amargas.—En caso de existir, la solución acuosa tiene sabor amargo. El éter de petróleo, benzol y cloroformo, arrastran en solución ácida las materias amargas, caracterizables por su sabor; traté la solución acuosa por dichos disolventes en ese orden, y los evaporé por separado. El residuo es de sabor graso, no amargo. Las materias amargas nunca tienen reacción alcalina, ni producen azúcares por hidrólisis.

Alcaloides y glucósidos.—Una parte de la solución acuosa acidulada, se pasa a un embudo de separación y se extrae con éter de petróleo, benzol y cloroformo, alcalinizando con amoníaco, (con lo cual la coloración amarilla de líquido se hace más intensa). Después de agitación y reposo se separan los disolventes neutros y evaporan por separado. Se tratan por agua acidulada y se divide en dos partes; en una se investigan alcaloides con los reactivos generales, y en la otra se hierve para hidrolizar, se neutraliza con sosa y se observa si hay

reducción con Fehling. Teniendo en cuenta que hay glucósidos que precipitan los reactivos de alcaloides, y cuyo precipitado es soluble también en alcohol, puede comprobarse la presencia de glucósidos, con la reacción de Keller: el residuo que dejen los disolventes neutros, se disuelve en acético glacial que contenga Fe Cl_2 , se agrega ácido sulfúrico con huellas de Fe Cl_3 ; en caso positivo, se produce color amarillo-rojizo.

Resultado negativo

Azúcares.—La parte no precipitada por el acetato neutro de plomo, puede contener glucosa o sacarosa. Para investigarlos, eliminé el plomo con oxalato de K y filtré. Dividí en dos porciones para investigar en una, reductoras directos y en la otra, invertido. El filtrado redujo el Fehling en ambos casos en pequeñísima proporción, debido al agua contenida en el alcohol.

II.—**DISOLVENTE SECUNDARIO.**—El residuo de la extracción con agua, es tratado por agua acidulada con $\text{H}_2 \text{SO}_4$ al 1% si se supone la presencia de un alcaloide soluble en alcohol.

III.—Se hace actuar agua alcalinizada con amoníaco al 2% cuando el residuo anterior es ha lavado hasta reacción neutra. Las sustancias que pasan en solución se llaman flováfenos, que son cuerpos de función tánica. En mi caso, todo el residuo insoluble en agua, se disolvió en agua amoniacal por lo que se supuso que se trataba de resinas ácidas, las cuales se disuelven formando resinosos de amonio, precipitables por un ácido. El extracto acuoso amoniacal, ligeramente acidificado con acético, evaporado a sequedad, al agregarse agua no obtuve la masa roja-morena, característica de los flováfenos. Además comprobé que eran resinas, porque el residuo insoluble en agua destilada, fué soluble por completo en alcohol y precipitable por agua. Por lo tanto, el extracto alcohólico, comprende: tanino catéquico, resina ácida, pequeña proporción de azúcares y algo de clorofila.

ANALISIS CUANTITATIVO

Comprende:

1).—Extracto total soluble en alcohol absoluto.

Tomé 20 c. c. de la solución extractiva y los evaporé a B. M. en crisol tarado. Después desequé a la estufa a 100° hasta peso constante, y llevé al %.

Extracto total... 4.487%

Se incinera el residuo anterior hasta obtener cenizas blancas, se deja enfriar el crisol, se pesa y se lleva al %.

2).—Cenizas del extracto alcohólico... 0.25%.

La diferencia corresponde a la materia orgánica, soluble en alcohol.

3).—Materia orgánica... 4.237%

4).—Substancias solubles en alcohol y agua: para esta determinación evaporé 100 c. c. de la solución extractiva y el residuo lo agoté por un volumen conocido de agua, del cual separé 20 c. c. desequé y pesé.

Parte soluble en agua... 2.76%

El residuo está constituido por resina ácida; la dosifiqué de la manera siguiente: Tomé 50 c. c. de extracto y evaporado con arena, hice una extracción con KOH alcohólica al 5%, operando en Soxhlet; se preipita la resina con acético al 10%, se deja en reposo 24 horas, se filtra por filtro tarado, se lava con solución acética, se seca y se pesa.

Resina del extracto alcohólico... 1.473%

Con objeto de saber si sólo hay tanino o también principios amargos, ácidos vegetales, etc., tomé 100 c. c. del extracto, que corresponden a 10 gramos de droga, los evaporé a sequedad y agoté con 100 c. c. de agua destilada, que dividí en dos partes iguales. Una la precipité con acetato de plomo al 25% y la otra con solución de acetato de Cu. Se deja reposar 48 horas. Se filtra, se lava con poca agua, se seca el precipitado y se pesa. Este peso lo llamaremos peso total. Después se incinera el residuo hasta cenizas homogéneas, con objeto de obtener el peso del PbO y CuO respectivamente. Por diferencia se obtiene la materia orgánica precipitada por el acetato de plomo y cobre.

	Acetato de Pb:	Acetato de Cu:
Peso total...	1.42	0.475
Cenizas...	0.95	0.35
Materia orgánica...	0.47%	0.125%
Diferencia...	0.47...0.125	— 0.345%

Si los pesos acusan la misma cantidad de substancia orgánica, no hay más que taninos, pero si el peso que corresponde al acetato de

plomo es mayor, hay otro u otros cuerpos, además del tanino; esto en virtud de que el acetato de Cu precipita sólo al tanino, en tanto que el de plomo precipita además, materias amargas, ácidos orgánicos, algunos glucósidos y generalmente arrastran consigo algunos azúcares y materia albuminoidea.

En mi caso, la diferencia de peso no corresponde a principios amargos, puesto que no obtuve ningún residuo de este sabor; parece corresponder a un éster, pues al agregar un ácido mineral a la solución acuosa y a la parte donde investigué ácidos orgánicos, se desarrolla un olor especial, parecido al del tamarindo quizá por quedar un ácido orgánico libre. Dicha diferencia corresponde también a una materia colorante amarilla que es precipitada en parte por el acetato neutro de plomo, y en parte no. Esta materia colorante se intensifica al agregar un álcali y se hace menor al agregar un ácido.

Por el método anterior podría dosificarse taninos, pero no es exacto, porque: 1o. no todos los taninos precipitan cuantitativamente por el acetato de Pb, sobre todo tratándose de flováfenos; 2o. los precipitados plúmbicos y cúpricos son variables en su composición; 3o. como se opera en filtros tarados los cuales se hidratan rápidamente hay error en la pesada.

Para dosificar taninos totales, no pude seguir el método de Schroeder, o sea el del polvo de piel, porque este método requiere cuando menos 5% de tanino, cantidad que no tiene la droga en estudio.

Método propuesto por el maestro Juan Manuel Noriega para conocer la cantidad de tanino en una planta.—Se toma un peso conocido de vegetales (corteza, hojas, etc., triturado en un mortero de cobre, sin llegar a polvo fino, se coloca en agua y se hace un cocimiento prolongado, se pasa por algodón y se vuelve al residuo con el algodón a la cápsula en que se hizo el primer cocimiento, se hace un segundo y después un tercero, hasta que el líquido filtrado no dé reacción con el percloruro de fierro; se reune los líquidos filtrados y se pasan por papel filtro cerrado, se lleva a un volumen conocido, se toma una porción, se añade una gota de Fe Cl₃ y según la intensidad de la reacción, se diluye en la proporción conveniente hasta obtener una reacción límite de sensibilidad, y semejante a la obtenida al diluir el tanino en la proporción de 1 para 160,000, y en seguida se establece una proporción que dará el % de tanino en la planta.

El cocimiento de la planta fué diluido en proporción a 2 gr. para 1 litro de agua y obtuve el límite de sensibilidad al tomar 100 c. c. de

estos 1060 y llevar a 500 c. c., lo cual equivale a haber diluido hasta 5,000, según la ecuación:

$$100 : 500 : 1000 : X.$$

En seguida se establece esta nueva proporción:

160,000 : 1 :: 5,000 : X, resultando X igual a 0.03125 o sea el tanino en 2 gr. de planta.

Taninos 1.5625%

IV.—EXTRACTO ACUOSO.

El polvo de la droga sobre la cual se ha hecho obrar los disolventes anteriores, una vez seca, se deja en maceración en agua destilada en proporción de 1 : 20. La maceración dura cuando más 48 horas (para evitar fermentaciones) agitando con frecuencia. Se filtra y se afora utilizando los líquidos de lavado.

Análisis cualitativo.—Este extracto es de color amarillo ámbar, de aspecto turbio y consistencia viscosa, de reacción ácida, filtra con dificultad; su olor es nulo. El residuo al evaporar es de color café y se hincha con el calor, al desecar a 100°

El agua puede disolver: principios pécticos, materia albuminoide, ácidos orgánicos, azúcares, etc. Entre las sustancias solubles en agua y precipitables directamente por alcohol, están gomas y mucilagos vegetales. Para investigarlas tomé 50 c. c. de la solución extractiva, agregué 100 c. c. de alcohol absoluto y dejé en reposo en lugar fresco por 24 horas. Se formó un precipitado voluminoso, blanco, amorfo, que puede ser debido a principios pécticos. Filtré y lavé con alcohol. El precipitado es fácilmente soluble en dos veces su volumen de agua, esta solución acuosa reduce el Fehling después de hidrólisis y a ebullición precipita por el acetato básico de plomo, reacciones que indican mucilagos vegetales.

Al tratar por agua el precipitado de materias pécticas, queda un ligero residuo insoluble que podría ser albúmina, pero que no da positiva la reacción xantoproteica o sea coloración amarilla al agregar ácido nítrico. Investigué también materias albuminoides directamente en la solución extractiva acuosa, con las siguientes reacciones:

Reacción del Biuret.—Alcalinizando primero con sosa o potasa y agregando después unas gotas de sulfato cúprico, producen coloración violeta.

Reacción de Millón.—Con nitrato mercúrico se colorean en amarillo; al añadir HNO_3 la coloración vira al rojo.

Con resultados negativos.

El alcohol precipita otras sustancias, cuando el extracto acuoso se concentra hasta la consistencia de jarabe entre ellas se encuentran algunos hidratos de carbono, congéneres de la dextrina, levulina, etc. Para investigarlos, el filtrado hidroalcohólico obtenido al separar las gomas, se concentra a B. M. Se agrega 4 veces su volumen de alcohol absoluto y se deja en reposo. Los hidratos de carbono se diferencian de los principios mucilaginosos, en que: son solubles en alcohol diluido, no precipitan por el sub-acetato de plomo y necesitan mayor tiempo para reducir el Fehling; pero el precipitado debe ser soluble en agua y en esta solución se puede investigar:

Dextrina.—Con agua de yodo produce coloración roja; el acetato neutro de plomo no la precipita, por hidrólisis reduce el Fehling. Resultado negativo.

Reductores directos.—Otra porción se trata en caliente por licor de Fehling; debe reducirse: negativo.

Carbohidratos de peso elevado.—Presenta reducción, después de hidrólisis con HCl y neutralización con sosa. Positivo.

Entre las sustancias no precipitables por el alcohol y que se investigan en el líquido filtrado, al separar los hidratos de carbono, tenemos:

1o.—**Saponinas.**—Son sustancias de función glucosídica, solubles en agua y en alcohol a 83° caliente, su sabor es ardiente, acre, agrio, sirven como agentes emulsivos de las sustancias grasas; precipitan de su solución acuosa y alcohólica por el agua de barita. Se caracterizan principalmente por la espuma persistente y alveolar que producen por agitación.

Resultado negativo.

2o.—**Ácidos orgánicos.**—Ácido tánico; precipita con Fe Cl_3 . Obtuvo precipitado verde obscuro.

Ácido oxálico.—Precipita por agua de cal y el pp. blanco cristalino, es insoluble en acético diluido, soluble en los ácidos minerales.

Ácidos cítrico y tártrico.—Precipitan con Ag NO_3 . Con el reactivo de Denigés (resorcina sulfúrica) el tártrico produce coloración violeta, el cítrico amarilla. Reacciones negativas.

3o.—**Glucosa y sacarosa.**—Para investigarlas, desequé el líquido con acetato de plomo, filtré, traté por oxalato de K para quitar el ex-

ceso de Pb e investigué reductores directos e indirectos con Fehling, resultando en ambos casos positiva.

Según lo anterior, el extracto acuoso contenía:

Principios mucilaginosos.

Carbohidratos de peso elevado.

Flovatanino.

Azúcares.

Análisis cuantitativo.—Tomé 20 c. c. de la solución extractiva y evaporé a sequedad en crisol tarado, desequé y pesé.

Substancias solubles en agua 8.11%

El residuo anterior se calcina hasta cenizas blancas y, una vez frío se pesa.

Materia mineral 1.26%

y por lo tanto, la materia orgánica, será:

$8.11 - 1.26 = 6.85\%$

Tomé 100 c. c. de la solución extractiva acuosa, y agregué el doble de su volumen de alcohol absoluto; dejé en reposo 24 horas, filtré por filtro tarado, lavé con alcohol, desequé y pesé.

Principios pécticos 3%

Este residuo se incinera hasta cenizas blancas y peso constante y se lleva a %.

Cenizas de los principios pécticos 0.39%

El filtrado anterior y líquido de lavado se llevan a consistencia siroposa, operando a B. M., se agregan 4 volúmenes de alcohol absoluto y se abandona al reposo 24 horas; se filtra sobre filtro tarado, se deseca y se pesa.

Hidratos de carbono 0.88%

El filtrado obtenido al separar hidratos de carbono, se evapora

casi a sequedad; se disuelve en agua y se afora a un volumen determinado, por ejemplo a 200 c. c. que dividí en porciones de 50 c. c.

Porción núm. 1.—Traté el líquido por acetato de plomo para defecar, filtré, agregué oxalato de K sin exceso para quitar el plomo, volví a filtrar, y en el filtrado titulé reductores directos con Fehling usando ferrocianuro de K como indicador externo.

Reductores directos en glucosa 0.84%

Porción núm. 2.—Hice lo mismo que en la porción núm. 1, pero titulé previa inversión.

Reductores totales 1.33%
La diferencia da reductores indirectos 0.69%

Porción núm. 3.—Dosifiqué en esta porción las substancias orgánicas precipitadas por el acetato de Pb, de manera análoga que en el extracto alcohólico.

Materia orgánica precipitable 0.56%

Porción núm. 4.—En estos 50 c. c. dosifiqué las substancias orgánicas precipitables por el acetato de Cu.

Parte precipitable 0.356%

La diferencia corresponde a la materia colorante amarilla, que también se encuentra en este extracto, y que es en parte precipitada por el acetato de plomo.

V.—PORCION SOLUBLE EN SOSA DILUIDA.

El polvo de la droga aún húmedo procedente de los extractos anteriores, lo puse en maceración con sosa diluida al 2 por mil y en proporción de 10 de disolvente por cada gramo de droga; dejé en maceración por 24 horas, al cabo de las cuales, filtré y aforé a 1000 c. c.

La solución extractiva es de color amarillo rojizo. El reactivo diferencial es el alcohol a 96°. Tomé 50 c. c. del extracto y agregué 3 volúmenes de alcohol, después de neutralizar exactamente con ácido acético. Se deja sedimentar 24 horas para que se colecte el precipitado. En la parte precipitada puede haber substancias pécticas y materia albuminoidea insoluble en agua, pero soluble en sosa diluida.

El precipitado obtenido es blanco, voluminoso y totalmente soluble en agua, lo cual indica que no hay sustancias albuminoides. Las materias pécticas guardan relación con las gomas puesto que el alcohol las precipita aún de las soluciones alcalinas, pero sobre todo con los mucílagos vegetales.

Precipitan con sub-acetato de plomo, con Fe Cl_3 y reducen el Fehling previa hidrólisis.

Reacciones positivas

En la parte no precipitable por el alcohol hay acetato de sodio y puede encontrarse además: materias albuminoidea y principalmente flováfenos.

El filtrado de las materias pécticas se evapora a sequedad y al residuo se agrega agua que precipita los flováfenos, como sustancias amorfas, de color rojo moreno obscuro. Una parte disuelta en alcohol precipita en verdinegro por el Fe Cl_3 y hervido con $\text{H}_2 \text{SO}_4$ deposita una sustancia amorfa, de color rojo.

Substancias encontradas en este extracto:

Mucílagos y flováfenos.

Análisis cuantitativo.—Extracto total alcalino: Tomé 50 c. c. que neutralicé al tornasol mediante acético diluido; evaporé a sequedad en B. M. sobre el crisol tarado, desequé y pesé.

Extracto en agua alcalina 7.84%

Principios mucilaginosos.—Evaporé a pequeño volumen 200 c. c. de la solución extractiva; una vez frío, neutralicé con acético y agregué 3 volúmenes de alcohol a 96°, dejé en reposo 24 horas filtré por filtro tarado, desequé en estufa a 100° y pesé. Incineré y tomé el peso de las cenizas. La diferencia representa la materia orgánica soluble en sosa diluida y precipitable por el alcohol.

Peso total 3.44%

Cenizas 0.85%

Materia orgánica correspondiente a mucílagos 2.59% . .

Los flováfenos pueden cuantearse de dos maneras:

1).—El filtrado de las sustancias pécticas se concentra a la mi-

tad de su volumen, y una frío, se añaden dos volúmenes de agua destilada. La materia flováfená precipitada, se filtra, deseca y pesa.

2).—Una parte alícuota de la solución extractiva se evapora a sequedad y se disuelve en agua amoniacal al 2%, se neutraliza con acético y se precipita por adición de agua.

El precipitado se recoge, se deseca y se pesa.

Flováfenos 3.396%

La diferencia en el cálculo puede ser debida a materia albuminoidea soluble que se toma en cuenta al cuantear N total y multiplicar por 6.25, o puede ser debida también a productos de modificación de las substancias pécticas, pues algunas modificaciones del ácido péctico son solubles.

VI.—PORCION SOLUBLE EN HCl DILUIDO.

La droga agotada por sosa diluída se lava con agua destilada hásta eliminar la reacción alcalina, y se deja en maceración 24 horas en agua clorhídrica al 1% en proporción de 1 : 10; se filtra y se afora.

La solución extractiva es de color amarillo débil, puede contener: oxalato de calcio, almidón, para-arabina. En la parte destinada al cualitativo hice la investigación:

Almidón.—Se caracteriza por dar coloración azul con el reactivo yodo-yodurado, que desaparece en caliente y reaparece por enfriamiento. Hice la reacción en una parte del extracto evaporado cuyo residuo no dió coloración ni precipitado alguno.

Oxalato de calcio.—Al añadir amoníaco a la solución ácida que lo contiene, precipita; se filtra este precipitado y se trata por H Cl, con lo que se disuelve convirtiéndose en ácido oxálico; este líquido decolora el K₂MnO₄ en solución ligeramente sulfúrica y precipita con cloruro de calcio en medio amoniacal. Al microscopio se observan cristales en forma de sobres de carta y al cerrar el diafragma en forma de cruz resplandeciente.

Reacciones positivas

Paraarabina y substancias análogas. La paraarabina es una modificación del ácido metapéctico, caracterizable por precipitar con alcohol de 90-96%, de sus soluciones previamente neutralizadas. Reacción positiva.

Análisis cuantitativo.

Substancias solubles en H Cl.

Tomé 50 c. c. que evaporé a sequedad en crisol tarado, primero a B. M. y después a la estufa a 100° hasta peso constante.

Extracto total soluble en H Cl.	3.05%
Por incineración hasta cenizas blancas, se obtiene la parte mineral.	0.945%

Oxalato de calcio.—Se puede cuantear de dos maneras: gravimétricamente, precipitándolo con amoníaco, y dejando en reposo algunas horas, recogiendo en filtro tarado el precipitado formado, desecando y pesando, o bien calcinando y pesando como: Ca O.

Vodumétricamente, se toma un volumen conocido de la solución extractiva, se precipita a ebullición y en presencia de cloruro amónico con solución hirviendo de oxalato de amonio. Después de reposo, se filtra, se lava con agua que contenga oxalato amónico. El precipitado se suspende en agua caliente, adicionada de sulfúrico diluido y se valora con K Mn O₄ N|10.

Oxalato de calcio.	0.215%
----------------------------	--------

Para-arabina.—Tomé 50 c. c. de la solución y neutralicé con amoníaco. Como al neutralizar con cualquier álcali se me precipita el hierro en forma de hidróxido de color café, filtré el precipitado formado y agregué al filtrado 100 c. c. de alcohol de 96°. Dejé en reposo y obtuve un precipitado blanco, coposo, adherente, que filtré por filtro tarado, desequé y pesé.

Paraarabina.	1.32%
----------------------	-------

FIBRA CRUDA.—Se entiende por fibra cruda, la celulosa, lignina, y en general todos los congéneres de la celulosa; toda parte no soluble en los disolventes neutros usados en el análisis elemental. La celulosa es insoluble en todos los disolventes, excepto en el reactivo de Schweitzer o hidrato, cupro-amónico.

Determinación de fibra cruda.—Se desengrasan mediante éter de petróleo 2 gramos de polvo de planta, operando en Soxhlet. La droga seca al aire ambiente se introduce en un matraz de 500, se añaden 250 c. c. de H₂ SO₄ al 1.25% y se hierve a reflujo durante media hora. Se filtra y lava hasta que las aguas de lavado no den reacción

ácida; se pasa de nuevo la droga al matraz y se añaden 250 de sosa al 1.25% y se calienta a ebullición a reflujo otra media hora. Una vez fría; se filtra en filtro tarado, se lava hasta reacción neutra, se deseca a 100-110° hasta peso constante y se pesa. Se incinera el residuo con lo que desaparece la parte orgánica y quedan las cenizas minerales. La diferencia es la fibra cruda en 2 gr. de droga.

Fibra cruda 50.265%

Resumen del análisis cualitativo y cuantitativo de la *Turnera pringlei*.

Humedad	10.02%
Cenizas	7.07%
Alcalinidad de las cenizas en Na ₂ CO ₃	5.73%
Anhidrido carbónico.	1.204%
Fosfatos	0.363%
Cloruros	0.5664%

EXTRACTOS

Extracto petrólico total	4.6875 %
que comprende:	
Resina ácida	0.915 %
Cera	2.046 "
Caucho	0.142 "
Grasa y Clorofila	1.184 "
Extracto en éter sulfúrico	2.75 "
Parte soluble en éter de petróleo	1.05 "
Resinas	1.70 "
Extracto alcohólico	4.487 "
Cenizas	0.25 "
Tanino	1.57 "
Resina ácida	1.473 "
Extracto acuoso	8.11 "
Cenizas	1.26 "
Principios pécticos	3 "
Glúcidos de peso elevado	0.88 "
Reductores totales	1.33 "
Extracto alcalino	2.84 "

Mueflagos	3.44	„
Flováfenos	3.396	„
Extracto ácido	3.05	„
Parte mineral	0.945	„
Oxalato de Calcio	0.215	„
Paraarabina	1.32	„
Principios indcterminados en los extractos,	2.225	„
Fibra cruda	50.26	„

CAPITULO IV

PARTE FARMACOLÓGICA

Se conoce de un modo parcial la acción fisiológica de la Damiana.

Respecto a la de California se han observado multitud de casos que permiten establecer como conclusión segura, que la Damiana produce diuresis abundante y aumento del poder sexual, creyéndose que obra sobre la médula espinal. Algunos médicos "utilizan su acción, principalmente sobre el cerebro al que tonifica, obrando como la estriénina y de ahí su acción tónica también general, lo que tiene por consecuencia la excitación de las funciones genitales", y todos están de acuerdo en que la planta tiene "una influencia favorable sobre los accidentes que dependen de una atonía del sistema nervioso".

No se duda de la acción energética de las substancias contenidas en la Damiana puesto que en ciertas condiciones se ha obtenido un efecto tóxico. El Dr. H. W. Bentley refiere el caso de un individuo alcohólico que ingirió ocho onzas de extracto fluido de Damiana y que en menos de media hora fué atacado de convulsiones tetaniformes, aumentando los paroxismos hasta llegar a producir un edo semejante al de la rabia, y con síntomas parecidos a los que se producen con el envenenamiento con la estriénina.

Como ya se ha dicho, la Damiana se recomienda como activa en los padecimientos originados por la debilidad nerviosa en las inflamaciones catarrales de la vejiga y sobre todo en los edos funcionales alterados de los órganos sexuales, especialmente en casos de impotencia producida por excesos. Se ha usado también con éxito en los casos de irritabilidad de la vejiga y de espermatorea, "en la orquitis con tendencia a la atrofia del testículo se ha logrado impedir ésta, restableciendo su función".

Se ha recomendado, además en la nefritis y en la diabetes, dolores de estómago, dispepsia, etc.

En los Estados Unidos se usan diversos preparados, por ejemplo: glicerolado de damiana, fósforo y nuez vómica; elixir de lamiana, hierro y . . . fósforo; píldoras de damiana, fósforo y nuez vómica; elixir de damiana, pepsina, fósforo y nuez vómica.

La F. M. (1925) se pronuncia excéptica en lo que se refiere a las propiedades afrodisíacas de la damiana, atribuyéndolas a la estricnina y al fósforo con que se asocia.

El ensayo biológico de la Turnera pringlei fué llevado a cabo en el Hospital General.

1o.—Se utilizó un extracto acuoso firme, suministrándolo en forma de cápsulas de diferentes dosis, y por vía digestiva a perros, llegando a darle en una sola dosis lo correspondiente a 30 gr. de droga, sin observar toxicidad.

2o.—Se hicieron experiencias sobre perros, en el aparato llamado quimógrafo, inyectando cocimiento, de la droga, tanto por vía intravenosa como intraperitoneal, sin observar resultados que pudieran dar alguna indicación.

3o.—Se hizo la misma prueba anterior, pero inyectando al perro los extractos etéreos.

4o.—En aparato especial se hicieron experiencias sobre intestino y útero de cuyas jóvenes y vírgenes, órganos que se separaron del animal en el momento de utilizarlos. El ensayo se efectúa a 37-38° y las contracciones producidas se van marcando en una gráfica. Se suspende el órgano en suero de Ringer-Luke que hace más sensibles las fibras lisas. Observé que al añadir el acetite esencial sobre el órgano se detienen las contracciones musculares del intestino. En cuanto a la gráfica producida por el útero, se observó que producían contracciones análogas a las que produjera el útero de una cuya en gestación, pero más disminuidas.

Como se vé, el estudio aún no está terminado, pues debido a las dificultades con que tropecé para llevarlo a cabo, no es posible aun dar conclusiones.

Lo que sí está comprobado por el Departamento de Salubridad Pública, es que la Damianilla es un tónico gástrico, estimulante y estomáquico; es un buen auxiliar de la digestión.

Manera de usarse: cocimiento de un gramo para 250 de agua, que se toma después de la comida. Es conveniente tomar una taza a manera de the, antes del desayuno.

NOTA:—En el curso de las investigaciones observé que la planta es ligeramente sedante, así como hipotensora. Obra como diurético.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1a.—La *Damianilla*, *Turnera pringlei* tiene caracteres afines a la *Turnera diffusa* en cuanto a morfología, y por lo tanto igual clasificación botánica, difiriendo en la especie.

2a.—Como se vé por el análisis químico, la *Damianilla* no contiene sustancias de función alcaloídica y glucosídica y sólo pueden considerarse como principios activos, las resinas y el aceite esencial. Según análisis de la *Turnera diffusa*, asentado en la farmacopea mexicana, la composición química es análoga a la anterior.

3a.—En los ensayos farmacológicos llevados a cabo para saber la acción terapéutica de la *Damianilla*, debido al corto tiempo de estudio y a las dificultades con que tropecé no es posible llegar aún a conclusión alguna.

BIBLIOGRAFIA

Draguendorff.—Analyse Chimique des végétaux.

Maximino Martínez.—Plantas útiles de la República Mexicana (1928).

Materia Médica Mexicana. (1907).

Standley.—Trees and shrubs of México.

Dieterich.—Analysis of Resins, Balsams, and Gum-Resins.

Farmacopea Mexicana.

Anales del Instituto Médico Nacional (1907).