

# Identificación y aislamiento de compuestos de *Rumex lunaria* L. Endemismo canario con actividad farmacológica

Navarro, E.<sup>1</sup>; Rodríguez de Vera, B.C.<sup>2</sup>; Jiménez Díaz, J.F.<sup>2</sup>; Navarro, R.<sup>3</sup>; Alonso, S.J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Farmacología. Facultad de Medicina. Universidad de La Laguna. Tenerife.

<sup>2</sup>Departamento de Enfermería. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Gran Canaria.

<sup>3</sup>Departamento de Ciencias Médicas y Quirúrgicas. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Gran Canaria.

## Resumen

*Rumex lunaria* L. es un endemismo de las Islas Canarias caracterizado por su amplio uso a nivel de medicina popular por sus propiedades antiinflamatoria, depurativa y purgante. En el presente estudio se valoran las antraquinonas libres mediante diferentes métodos colorimétricos. También se valoran las antraquinonas combinadas siguiendo diferentes pasos como oxidación, hidrólisis y extracción de la genina libre, así mismo se valoran flavonoides, taninos y saponinas. Los extractos de cloroformo, acetato de etilo y etanol de hojas de *Rumex lunaria* fueron sometidos reacciones coloreadas para detectar la menor o mayor presencia (+; ++; ++++) o ausencia (-) de diferentes compuestos que puedan orientar cada uno de dichos extractos hacia el más adecuado estudio farmacológico. Detectándose los siguientes tipos de compuestos: esteroides, terpenos, antraquinonas libres, flavonoides, saponinas, antraquinonas combinadas y glúcidos. Finalmente se identificaron por cromatografía en capa fina y cromatografía líquida las siguientes antraquinonas del extracto etanólico de *Rumex lunaria*: Crisofanol, Rheina y Emodina. Estos compuestos fueron comparados con muestras auténticas y sus estructuras fueron elucidadas por sus constantes físicas y métodos espectroscópicos.

## Palabras clave

*Rumex lunaria* L., Polygonaceae, Endemismo de Canarias, crisofanol, rheina y emodina.

## Introducción

### Aspectos generales de heterósidos antra-cénicos

Son heterósidos cuya genina es un polifenol (OH en 1 y en 8) con

núcleo antracénico que se conocen como antraquinona, antrona y antranol. Estos glucósidos están definidos químicamente por ser derivados del núcleo antraquinónico. En este núcleo son introducidos diferentes grupos funcionales como:

--CH<sub>3</sub> (metilo); --OH (Hidroxi-lo); --OCH<sub>3</sub> (Metoxilo); --COOH (ácido), de cuyo número, función y posición derivan distintos tipos de metil antraquinonas.

En las plantas se pueden encontrar como antraquinonas libres o como antraquinonas combinadas. Siendo los azúcares que se liberan, generalmente, d-glucosa, rhamnosa y d-arabinosa. Este tipo de compuestos se encuentra, particularmente, en los Aloe, Frángula, Cáscara Sagrada, Ruibarbo, Sen y *Rumex* (Font Quer, 1993).

## Material y Métodos

### Valoración de antraquinonas libres

La apreciación del valor farmacológico de las drogas en este grupo se efectúa por la medida de la presencia las antraquinonas. Para ello existen varios métodos.

### Reacción en medio alcalino

En un tubo de ensayo se coloca 0.15 g de polvo de hojas de planta (Ej *Rumex lunaria*) y 2 ml de benceno. Agitar y dejar en contacto durante 15 minutos. Observar la coloración amarilla del benceno (antraquinonas). Decantar el benceno a otro tubo de ensayo y añadirle 1ml de OHNH<sub>4</sub> diluido a la mitad. Agitar. Dejar reposar y la

## Correspondencia:

Dr. E. Navarro García  
Departamento de Farmacología. Unidad de Hidrología Médica.  
Facultad de Medicina. Universidad de La Laguna.  
38071. La Laguna. S/C de Tenerife.  
E-mail: enavarro@ull.es.

capa acuosa aparecerá coloreada en rosa. (San Martín, 1977).

#### *Método colorimétrico de Tschirch y Cristofaleti*

Hidrolizar en caliente con refrigerante a reflujo, con sulfúrico al 5%. Separar con éter las antraquinonas liberadas y remover con éter después de una nueva ebullición del líquido acuoso. Reunir los líquidos etéreos y tratarlos con suficiente cantidad de solución de potasa al 5%, mientras que las adiciones del líquido alcalino se colorean de rosa. Reunir estas soluciones coloreadas. Comparar por colorimetría la solución alcalina coloreada en rojo con una solución titulada de emodina. Este método tiene el gran inconveniente de provocar la alteración parcial de las oximetilantraquinonas, manteniéndolas a una temperatura elevada en presencia del ácido. (San Martín, 1977).

#### *Método de Daels*

Por este método se efectúa el desdoblamiento de los glucósidos por ebullición de la droga con el ácido sulfúrico en presencia del cloroformo. Este último evita una gran elevación de la temperatura de la mezcla, y disolviendo las oximetilantraquinonas a medida que se liberan y las sustraen a la acción de la solución ácida, protegiéndolas contra las alteraciones y facilita la hidrólisis de los glucósidos.

La solución clorofórmica contiene diversas impurezas que se pueden separar por agitación con una solución de bisulfito sódico y se obtiene finalmente un líquido que no contiene más que los principios activos buscados. Entonces se destila el cloroformo en un matraz aforado y se pesa el residuo para que contenga la cantidad de oximetilantraquinona correspondiente al ensayo. (San Martín, 1977).

#### *Método de Maurín*

Extrae las quinonas por el procedimiento de Daels y en el

líquido clorofórmico obtenido sustituye la pesada por el método colorimétrico de Tschirch. (San Martín, 1977).

#### Valoración de antraquinonas combinadas

Por ebullición con  $H_2SO_4$  se hidrolizan los heterósidos de antraquinonas. Las geninas liberadas se caracterizan por la reacción de Bornträger.

El residuo de polvo que antes se ha utilizado para la extracción de las antraquinonas libres se coloca en un tubo de ensayo grande. Se añade al mismo 5 ml de  $H_2SO_4$  N. Se hierve con precaución, al baño maría, durante 3 minutos, se filtra en caliente y sobre el líquido filtrado se añade, después de enfriar, igual volumen de benceno. Agitar. Dejar en reposo y pasar la fase orgánica a un pequeño tubo de ensayo al que se le añade 1 ml de  $OHNH_4$  diluido a la mitad. Se agita y se observa la coloración rosa de la capa acuosa inferior.

Las antraquinonas libres (geninas) dan en medio alcalino, una coloración roja (Reactivo de Bornträger). Las formas reducidas y los heterósidos dan una coloración mucho más débil o nula. Para valorar las antraquinonas totales hace falta realizar una hidrólisis, siguiendo los siguientes pasos: Extracción, oxidación, hidrólisis y extracción de la genina.

*Extracción:* Dentro de un matraz redondo de 100 cc pesar exactamente una muestra de hoja de planta (ej. *Rumex lunaria*) pulverizada, muy próxima a 150 g. Añadir 30 cc de agua, medidos exactamente con pipeta, mezclar bien y colocar el matraz en baño maría de tal forma que el nivel del agua del mismo quede por encima del nivel del agua del matraz. Colocar un refrigerante de reflujo y calentar durante 15 minutos. Dejar enfriar, pesar y completar el peso con agua destilada. Filtrar.

Pesar 20 cc de este líquido filtrado a una ampolla de decantación y añadir a la misma una gota de ácido clorhídrico al 25%. Agitar

con 2 veces 15 cc de cloroformo.

Dejar separar las dos capas, desechando la clorofórmica y tomar 10 cc de la capa acuosa que se coloca dentro de otro matraz redondo de 100 cc. Se ajusta el pH de esta solución de manera que esté entre 7-8, con 2 cc aproximadamente de una solución de carbonato sódico al 5% p/v.

*Oxidación:* Añadir a continuación 20 cc de solución de cloruro cloruro férrico al 10% y mezclar bien. Calentar a reflujo en baño maría durante 20 minutos. (San Martín, 1977).

*Hidrólisis:* Añadir al matraz que hemos usado, 1 cc de ácido clorhídrico al 25% y continuar calentando durante 20 minutos más, agitando con frecuencia hasta conseguir la disolución total del precipitado de hidróxido de hierro.

*Extracción de la genina:* Después de enfriar, traspasar cuantitativamente la mezcla a una ampolla de decantación. Extraer con 3 porciones sucesivas de 25 cc de éter etílico. Reunir los 3 extractos etéreos y lavarlos en la misma ampolla de decantación con 2 porciones sucesivas de 15 cc de agua. Pasar las porciones etéreas ya lavadas, cuantitativamente a un matraz aforado de 100 cc y completar con éter hasta el enrase. Evaporar 10 cc de esta solución etérea en una cápsula. Disolver el residuo en 10 cc de hidróxido potásico N filtrar si hace falta.

Disolver por separado en 250 cc de éter, 0.100g de 1.8 dihidroxiantraquinona. Tomar 5cc de esta solución y completar con éter. Evaporar a sequedad 5cc de esta solución y disolver el residuo en 10cc de hidróxido potásico N. Medir la extinción de las dos soluciones a 500nm.

#### Valoración de flavonoides

Se colocan en un tubo de ensayo 2 ml de extracto etanólico de *Rumex lunaria* L., algunos fragmentos de magnesio, y se agrega por las paredes del tubo, unas gotas de HCl diluido. Se observa la colo-

ración que varía para las diferentes estructuras (San Martín, 1977).

#### *Valoración de taninos*

Se evaporan 5ml del extracto etanólico de *Rumex lunaria L.* y se disuelve el residuo en 10 ml de agua destilada. Se filtra, y a 3 ml del extracto acuoso, se le añaden 16 2 gotas de solución de cloruro férrico al 10%. La coloración azul indica posible presencia de taninos hidrolizables, y coloración verde de taninos condensados (San Martín, 1977).

Para la confirmación se divide el resto del extracto acuoso en tres partes iguales y se le añade a cada una solución de gelatina, solución de gelatina y sal, y solución salina respectivamente. La aparición de precipitado blanco en los tubos con gelatina y de gelatina-sal son resultado positivo. Si también aparece en la solución salina se considera negativo (San Martín, 1977).

#### *Valoración de saponinas*

Se evaporan 5ml de extracto etanólico de *Rumex lunaria L.* A continuación se le añaden 5ml de agua hirviendo. Se deja enfriar, se agita vigorosamente y se deja reposar 15-20 minutos. Se clasifican la presencia de saponinas por la altura del líquido y la altura de la espuma (San Martín, 1977).

#### *Métodos cromatográficos*

Las cromatografías en capa fina (TLC) fueron realizadas sobre cromatofolios de gel de sílice Schlicher y Schull, indicador de fluorescencia (60 F<sub>254</sub> nm).

Para el revelado general las placas fueron pulverizadas con solución de ácido sulfúrico, agua y ácido acético glacial (oleum) y a continuación calentadas a 110° C durante algunos minutos.

Las antraquinonas libres fueron estudiadas por cromatografía en capa fina utilizando los sistemas solventes: acetato de etilo-metanol-agua (100:17:13) y n-propanol-

acetato de etilo- agua (40:40:30). La detección sin tratamiento químico se realizó con luz UV-365 nm. Todas las antraquinonas dan fluorescencia amarilla o roja. La detección con tratamiento químico, revelando con solución de hidróxido potásico (Reacción de Bornträger), da lugar a que las antraquinonas den color rojo en el visible.

Los flavonoides fueron estudiados mediante TLC con los sistemas de elusión: acetato de etilo-isopropanol (65:25); acetato de etilo-ácido fórmico-ácido acético glacial-agua (100:11:11:27); acetato de etilo-ácido fórmico-ácido acético glacial-etimetilcetona:agua (50:7:3:30:10) y cloroformo acetato de etilo (60:40), utilizada para el caso de las geninas o agliconas de los flavonoides. Las flavonas también se revelaron con vapores de amoníaco y pulverizadas con solución diluida de hidróxido sódico, calentándose a 110 °C.

Las saponinas fueron estudiadas mediante TLC usando los sistemas de elusión: cloroformo-metanol-agua (64:50:10), n-butanol-ácido acético glacial-agua (50:10:40) y cloroformo-metanol-agua (70:30:4). La detección se realizó con el reactivo Vainillina-ácido sulfúrico. Dando coloración azul o azul violeta, algunas pueden dar coloración amarilla. Con el reactivo tricloruro de antimonio aparece coloración rojo violeta al visible. Con luz UV-365 nm., la fluorescencia puede ser rojo-violeta, azul o verde.

#### *Métodos instrumentales*

Los puntos de fusión (p.f.) fueron determinados mediante un aparato tipo Kofler y están sin corregir.

Los espectros infrarrojos (IR) se realizaron en un espectrofotómetro, modelo 681 de la firma Perkin-Elmer. Se emplearon células de 0.1 mm. de espesor, utilizando cloroformo o metanol como disolvente.

Los espectros ultravioleta (UV) se registraron en un espectrofotó-

metro Perkin- Elmer modelo 402, se usaron células de 0.1 mm. de espesor y alcohol etílico como disolvente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón, fueron realizados en un espectrofotómetro Bruker WP-200 SY (200 MHz). En la exposición de los datos, el número entre paréntesis indica valores de J o de W/2 según los casos, expresados en Herz. Los desplazamientos químicos se dan en unidades. Los acoplamientos se describen como: s, singlete; d, doblete; t, triplete; c, cuartete y m, multiplete.

Los espectros de masas (EM) fueron realizados en un aparato V.G. Micromass modelo ZAB-2F. La temperatura de la fuente fue de 180°C, la energía de ionización 70/15 e.v. La muestra se introdujo directamente.

Las rotaciones específicas se efectuaron en un polarímetro Perkin-Elmer modelo 141, en cloroformo, utilizando células de 1 dm. de longitud.

Las cromatografías líquidas se realizaron en un cromatógrafo Jasco PW 980 equipado con un detector UV de onda variable Jasco UV 975. La fase móvil fue realizada con cloroformo, ácido acético 96% (95:5) 1 ml/min.

## **Resultados**

### *Estudio fitoquímico de compuestos antraquinónicos de un extracto etanólico de Rumex lunaria*

#### *Recolección e identificación de Rumex lunaria*

Las hojas de *Rumex lunaria L.* (Poligonaceae) fueron recolectadas en el mes de Mayo de 2004 en Barranco Hondo (Tenerife) y secadas a temperatura ambiente. La planta fue identificada por el Dr. Marcelino del Arco y ejemplares de la misma, con número de referencia Tf 32428 depositados en el Herbario del Departamento de Botánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de La Laguna.

*Preparación de extractos de hojas de Rumex lunaria*

Hojas secas y molidas de *Rumex lunaria L.*, con un peso de 1800 g, fueron sometidas a extracción continua en un soxhlet a temperatura constante. Para dicho proceso, se utilizó primero cloroformo, a continuación acetato de etilo y finalmente etanol. En todos los casos la extracción se realizó hasta agotamiento, obteniéndose en todos los casos soluciones verde – oscuras.

La solución clorofórmica fue llevada a sequedad, aportando una masa viscosa de peso 56g lo que equivale a un 3.11% del peso de material seco. Este extracto es soluble en hexano, benceno y cloroformo, parcialmente soluble en acetato de etilo e insoluble en etanol, metanol y agua.

La solución de acetato de etilo al llevarla a sequedad en rotavapor arroja un peso de 67g lo que equivale a un 3.72% (peso/peso) de una masa viscosa. Este extracto es soluble en metanol, etanol, acetona, acetato de etilo. Moderadamente soluble en etanol e insoluble en éter de petróleo y benceno. Este porcentaje es similar al obtenido por Litvinenko y col. Para el extracto de acetato de etilo de *Rumex thyrsoiflorus F.* (Litvinenko, 2003).

La solución etanólica llevada a sequedad aportó un peso de 96 g, lo que equivale 5.33% del peso de hojas secas. Este extracto es soluble en agua-metanol, metanol-acetato de etilo, parcialmente soluble en acetato de etilo y cloroformo e insoluble en éter, benceno, y hexano. Este porcentaje es similar al obtenido por Litvinenko y col. Para el extracto etanólico de *Rumex pseudo-natronatus Borb.* (Litvinenko, 2003).

*Screenig fitoquímico de los extractos clorofórmico, acetato de etilo y etanol de hojas de Rumex lunaria L.*

Los extractos de cloroformo, acetato de etilo y etanol de hojas de *Rumex lunaria* fueron sometidos reacciones coloreadas para de-

tectar la menor o mayor presencia (+; ++; +++) o ausencia (-) de diferentes compuestos que puedan orientar cada uno de dichos extractos hacia el más adecuado estudio farmacológico. La tabla I muestra los resultados del screening realizado para los tres extractos.

*Detección de compuestos antraquinónicos en el extracto etanólico de hojas de Rumex lunaria*

Para detectar compuestos antracénicos (antraquinonas y glucósidos de antraquinonas) en el extracto etanólico se utilizaron las reacciones de coloración debidas al medio alcalino.

*Reacciones del medio alcalino*

Se colocó en un tubo de ensayo 0.50 g de extracto etanólico hojas de *Rumex lunaria* y se adicionó 5 ml de cloroformo, se agitó y dejó 15 min en reposo. Se recoge la fase clorofórmica y se divide en dos tubos. Al 1º tubo de ensayo se agregó 1ml de solución de NaOH al 5% en agua, apareciendo una coloración rojiza en la fase acuosa. Esto

indicó la presencia de antraquinonas. Al 2º tubo se le añadió 1 ml de solución de acetato de magnesio al 0.5% en metanol, apareciendo una coloración roja. Esto indicó la presencia de antraquinonas libres.

*Análisis por cromatografía en capa fina (TLC)*

Se utilizó como sistema adsorbente Sílica gel 60F254 y los sistemas de elusión 1) acetato de etilo: metanol: agua (100:17:13) y 2) n-propanol: acetato de etilo: agua (40:40:30).

Se detectaron, sin tratamiento químico y con UV-365 nm, al menos 7 manchas con fluorescencia amarilla o rojo marrón indicando la presencia de antraquinonas. Mientras que con tratamiento químico, utilizando solución de hidróxido potásico KOH (Ractivo de Bornträger) aparecieron al menos 5 manchas rojas en el visible, indicando la presencia de antraquinonas libres. Las dos manchas más polares dieron coloración roja débil indicando la posible presencia de heterósidos de antraquinonas.

Compuesto	Extracto clorofórmico	Extracto Acto.etilo	Extracto etanólico
Cuerpos grasos	+	-	-
Resinas	-	-	-
Esteroles, terpenos	++	++	++
Antraquinonas libres	++	+++	+++
Lactonas pentag. Insat.	-	-	-
Antocianos	-	-	-
Leucoantocianos	-	-	-
Pigmentos carotenoides	-	-	-
Taninos	-	+	++
Flavonoides	+	++	-
Cumarinas	-	-	-
Alcaloides	-	-	-
Saponinas	++	++	++
Antraquinonas combinadas	++	++	+++
Glúcidos	-	++	++

**Tabla 1**  
Presencia o ausencia de fitocompuestos en *Rumex lunaria L.*  
(+ = trazas; ++ = abundante; +++ = muy abundante) (- = ausencia).

*Caracterización del extracto etanólico de Rumex lunaria por cromatografía en capa fina*

Diversas muestras del extracto etanólico de Rumex lunaria L. fueron disueltas en etanol, sometidas a cromatografía en capa fina y a su revelado posterior con reactivos específicos, con el fin de detectar antraquinonas o cualquier otro tipo de compuesto, que resultase de interés con fines farmacológicos. Se utilizaron sistemas de elución de polaridad creciente en el siguiente orden: hexano, hexano-acetato de etilo (50:50) y (20:80), acetato de etilo, acetato de etilo-metanol (95:5), (90:10) y (80:20). Con estos sistemas de elución y al revelar con reactivo de Bornträger, se pudo observar al menos 5 compuestos.

Al utilizar los mismos sistemas de elución descritos anteriormente y revelar con oleum (ácido sulfúrico al 84%) la mayor parte de las manchas tomaron coloración rojo fuerte a excepción de tres que se tornaron de color amarillo. Al observar con luz ultravioleta (UV) se pudieron apreciar diferentes fluorescencia de color amarillo y rojo marrón, siendo las menos polares de color amarillo. Al observar la

capa fina con luz normal la mayor parte de las manchas son de coloración marrón y las menos polares de amarillo, antes de revelar.

*Valores relativos de "Rf" de antraquinonas del extracto etanólico de Rumex lunaria*

La tabla II muestra los resultados de los valores de Rf en orden de polaridad creciente de Crisofanol, Rheina y Emodina expresado en forma de porcentaje de avance y utilizando los sistemas de elución: Benceno -Acetato de etilo-Ácido acético (75:24:1); Benceno-Acetato de etilo-Ácido acético (75:20:5) y Metanol-Benceno (80:20)

*Identificación por cromatográfica líquida de compuestos antraquinónicos de un extracto etanólico de Rumex lunaria*

En la tabla III se muestran los tiempos de retención (min) de un extracto etanólico de Rumex Lunaria L., utilizando como fase estacionaria nucleosil CN 250x4.6 de 5µ.

Al comparar con muestras auténticas de crisofanol, rheina y emodina se puede observar que los tiempos de retención son similares.

Resultados similares, utilizando las mismas condiciones para la fase estacionaria y fase móvil fueron obtenidos por Djozan y Assadi en 1995 para identificación de antraquinonas obtenidas de raíces de Ruibarbo y tallos y hojas de Sena (Djozan y Assadi, 1995).

**Discusión**

*Descripción de los productos aislados del extracto etanólico de Rumex lunaria*

- *Compuesto 1: Crisofanol*  
Conocido también como ácido crisofánico o como la 3 -metilcrisazina. Es el 1,8 dihidroxi-3-metil 9,10- antracenodiona. De fórmula empírica C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> y PM=254.23. Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; C=70.88%; H=3.93%; O=25.20%. Se encuentra presente en forma libre o como glucósido en la Cáscara sagrada, Senna, Ruibarbo y varias especies de Rumex. Fue aislado por primera vez de las raíces de Ruibarbo en 1911 por Tutin y cols (1911). Cristaliza de alcohol o benceno con un P.F= 195-197°C. Su espectro UV(nm) en metanol presenta bandas de absorción a 224, 255, 273, 289 y 438 nm. Su espectro IR (cm<sup>-1</sup>) presenta una banda ancha y profunda a 3420 indicativa de grupos hidroxilo. A 2980 una banda propia del grupo -CH- y a 1565 enlace aromático C=C. Mientras que a 1640 y 1680 bandas típicas de grupo carbonilo C=O conjugado y grupo C=O libre respectivamente.

Compuesto	Rf (x100)	Rf (x100)	Rf (x100)
	Benc-EtOAc-HOAc 75:24:1	Benc-EtOAc-HOAc 75:20:5	MeOH-Benc 80:20
Crisofanol/Muestra auténtica	74/75	81/80	50/51
Rheina/Muestra auténtica	51/53	60/60	43/41
Emodina/Muestra auténtica	26/25	43/42	5/5

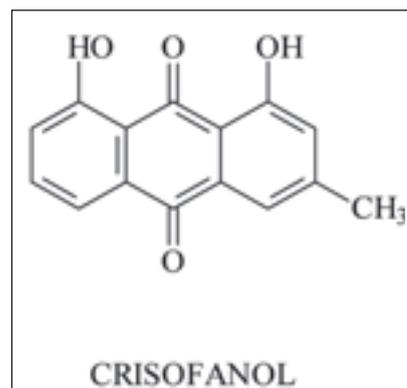
**Tabla 2**

Compuestos identificados, por cromatografía en capa fina, de un extracto etanólico de Rumex lunaria L. y su comparación con muestras auténticas.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Tiempo de retención (min)
	Extracto Rumex lunaria L	Muestra auténtica
Crisofanol	3.79	3.77
Rheina	4.06	4.03
Emodina	4.81	4.82

**Tabla 3**

Tiempos de retención de Crisofanol, Rheina y Emodina por cromatografía líquida, de un extracto etanólico de Rumex lunaria L.

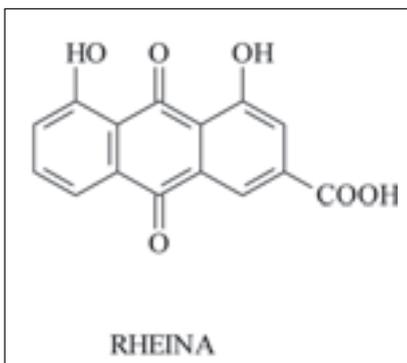


El crisofanol es prácticamente insoluble en agua, ligeramente soluble en agua caliente. Soluble en benceno, cloroformo, éter, ácido acético glacial, acetona, soluciones acuosas de álcalis y ligeramente soluble en éter de petróleo.

• **Compuesto 2: Rheina**

Conocida también como ácido rheico, ácido cáscico, ácido pariético, monorheina y ruibarbo amarillo. Es el 9,10-dihidro-4,5-diohidroxi-9-10-dioxo-2-ácido antracenocarboxílico. También es 4,5 - dihidroxiantraquinona -2- ácido carboxílico. También es el ácido crisazin-3-carboxílico. De fórmula empírica  $C_{15}H_8O_6$  con un PM= 284.48. Calculado para  $C_{15}H_8O_6$ : C= 63.41%; H= 2.82%; O= 33.76%. Encontrado en estado libre y como glucósido en *Rheum ssp* de Cassia. Aislado por primera vez del Ruibarbo de la China por Tutin y cols (1911). Cantidades significantes de Rehina también han sido encontradas *Rumex conglomeratus* Mur. y *Rumex palustris* Sm. por Fairbairn y col. en 1972.

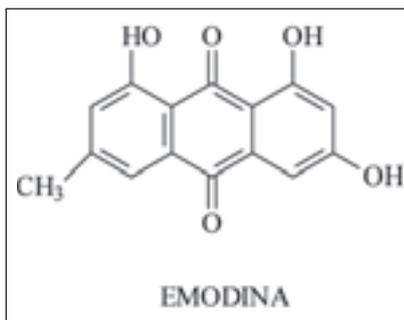
Cristaliza por sublimación en forma de cristales amarillos de PF=328-330°C. Su espectro UV(nm) en metanol presenta bandas de absorción a 228, 257 y 433 nm. Su espectro IR (cm<sup>-1</sup>) presenta una banda ancha y profunda a 3420 indicativa de grupos hidroxilo. A 1710 una banda propia del grupo -COOH y a 1565 enlace aromático C=C. Mientras que a 1625 y 1670 bandas típicas de grupo carbonilo C=O conjugado y grupo C=O libre respectivamente. Es



soluble en soluciones alcalinas, piridina. Ligeramente soluble en benceno cloroformo, éter y éter de petróleo.

• **Compuesto 3: Emodina**

Conocida también como Emodina frángula, Emodina Rheum, Archina y Ácido frangúlico. Es el 1,3,8-trihidroxi-6-metil-9,10-antracenodiona; el 1,3,8 trihidroxi-6-metil-antraquinona y el 4,5,7 - trihidroxi-2-metil-antraquinona. De fórmula empírica  $C_{15}H_{10}O_5$ . Con un PM= 270.56 Calculado para  $C_{15}H_{10}O_5$ : C=66.71; H=3.64; O=29.54. Se encuentra mayormente como rhamnósido en raíces de Ruibarbo (*Rheum*), en el arraclán (*Rhamnus frangula* L.), en la Cascara sagrada (*Rhamnus purshiana* DC) y también en diversos *Rumex* y otras poligonaceas. Fue aislada por primera vez por Tutin y col en 1911. Cristaliza de soluciones alcalinas o por sublimación en forma de cristales color naranja. Su espectro UV(nm) en metanol presenta bandas de absorción a 220, 256, 265, 288 y 442nm. Su espectro IR (cm<sup>-1</sup>) presenta una banda ancha y profunda a 3420 indicativa de grupos hidroxilo. A 2980 una banda propia del grupo -CH- y a 1565 enlace aromático C=C. Mientras que a 1625 y 1675 bandas típicas de grupo carbonilo C=O conjugado y grupo C=O libre respectivamente.



Para valorar las antraquinonas totales, como heterósidos, se realizó la hidrólisis de 150g de extracto etanólico de *Rumex*

lunaria, siguiendo los siguientes pasos: Extracción con agua en refrigerante a reflujo, oxidación con cloruro férrico al 10%, hidrólisis con clorhídrico al 25% y extracción de la genina con éter etílico. Se identificaron las geninas que resultaron ser crisofanol, rehina y emodina. Mientras que en la solución que contenía los azúcares se identificaron: glucosa y rhamnosa.

• **Compuesto 4: Glucosa**

Es la D-glucosa conocida también como dextrosa. Presenta una fórmula empírica de  $C_6H_{12}O_6$ . Posee un peso molecular de 180.16. Siendo su análisis elemental: C= 40.00%; H= 6.72%; O= 53.29%. Es la mayor fuente de energía de los organismos vivos. Aparece en la naturaleza en estado libre en las frutas y otras partes de las plantas. Por debajo de 50 °C la forma estable cristalizada es la  $\alpha$ -D-glucosa hidratada y por encima de 50 °C se obtiene la forma anhidra, sin embargo a altas temperaturas se forma la  $\beta$ -D glucosa. A partir de una solución acuosa se obtienen cristales monohidratados de la forma  $\alpha$  con un Pf. = 83 °C y  $[\alpha]_D = +47.9^\circ$  Un gramo se disuelve en alrededor de 1 ml de agua y alrededor de 60 ml de alcohol. A partir de una solución de alcohol o agua caliente, se obtiene la forma cristalizada anhidra con un Pf = 146 °C y  $[\alpha]_D = +112.2^\circ$  (c = 10 en agua). Siendo muy poco soluble en alcohol absoluto, éter, acetona y soluble en ácido acético glacial, piridina y anilina en caliente.

• **Compuesto 5: Rhamnosa**

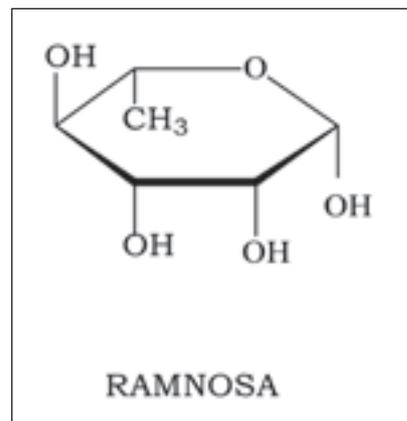
Es la 6-doxi-L-mannosa; la L-rhamnosa o también L-mannometilosa. Su fórmula empírica es  $C_6H_{12}O_5$  y su peso molecular 164.16. Siendo su análisis elemental: C= 43.90%; H= 7.37%; O= 48.73%. Se encuentra libre en hojas de zumaque (*Rhus toxicodendron* L., Anacardiaceae). Se encuentra combinada en forma de heterósidos en muchas plan-

tas como por ej. *Rumex lunaria* L. Ha sido aislada de una planta de la familia *Rutaceae* conocida como *Afraegle paniculada* Engl. También de las hojas de *Solanum chacoense*, *Solanaceae*.

La forma  $\alpha$ -rhamnosa ha sido siempre obtenida en forma de cristales a partir de agua o etanol. A partir de agua en forma de barras monohidratadas haloédricas. A partir de etanol en forma de columnas hemiédricas monoclinicas. De gusto muy

dulce. Su punto de fusión (p.f.) es 83-90°C. Sublima a 105°C y 2 mm de Hg.

La forma  $\beta$ -rhamnosa se prepara por calentamiento de  $\alpha$ -rhamnosa monohidrato en un baño de vapor. Cristaliza de una mezcla de acetona anhidra y alcohol. Se obtienen cristales con un punto de fusión (p.f.) de 120-127°C. La forma  $\beta$ -rhamnosa es higroscópica y cambia a la forma  $\alpha$ -rhamnosa por exposición al aire húmedo.



#### BIBLIOGRAFIA

1. **Litvinenko Yu. A., Muzychkina R.A.:** Phytochemical investigation of biologically active substances in certain Kazakhstan *Rumex* species.
2. **Font Quer P.:** Plantas Medicinales. El Dioscórides Renovado. Editorial Labor. S.A. Barcelona. 1993.
3. **Djozan D., Assadi Y.:** Determination of anthraquinones in Rhubarb roots, dock flowers and Senna leaves by normal-phase high performance liquid chromatography. *Talanta*. 42:6; 861-865. 1995.
4. **Tutin F., Clewer Hwb.:** Constituents of *Rumex ecklonianus*. *J. Chem. Soc.* 97:1. 1911.
5. **Fairbairn J.W., El-Mutadi F.J.:** Chemotaxonomy of anthraquinones in *Rumex*. *Phytochemistry*. 11: 263-268. 1972.