تحضير الامجدالين من اللوز المر :
بعد أن نستخلص الزيوت الثابتة من بذور اللوز المر بالعصر ثم بالبزوليم اثر يعامل الفل بالكحول المغلي حتى يتخرب انزيم الاملسين (المستحلبين) و يستخلص الجلوكوسيد بالكحول ثم تعاد العملية مرتين ثم تكثف الخلاصة الكحولية الى اقل كمية ممكنة ثم يضاف اليها قدر نصف حجمها من الاثر فيترسب الأمجدالين .

الجلوكوسيدات الاستيرويدية Steroidal glycosides

و هي تشمل الجلوكوسيدات التي يكون الشق غير السكري يحتوي على نواة استيرويدية و اهم هذه المركبات ما يلي:

1- الجلوكوسيدات القلبية Cardiac glycosides
2- الجلوكوسيدات الصابونية Saponins glycosides
3- الجلوكوسيدات القلويدية Alkaloids glycosides

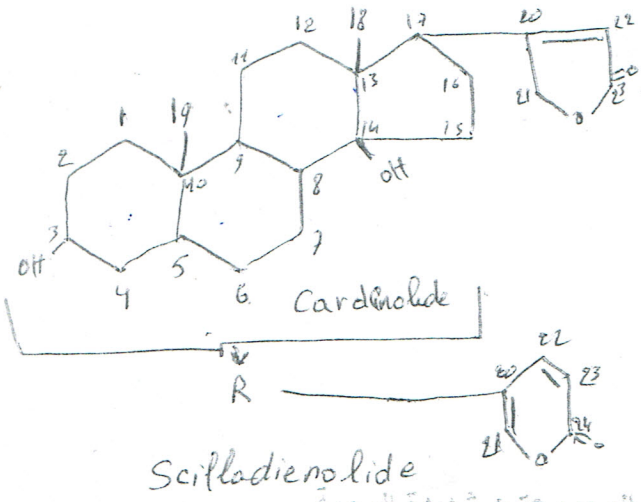
1- الجلوكوسيدات المقوية للقلب Cardioactive glycosides

سميت بهذا الاسم لما لها من تاثير مقو (منشط) للقلب الذي يعاني من تعب و قصور و خلل في نبضاته، اذ انها تعيد ضرباته و تزيد من انقباض عضلته و تقلل من سرعة دقاته، و اكثر هذه الجلوكوسيدات مدرة للبول لأنها تقوي الدورة الدموية في الجهاز البولي.
و هذه الجلوكوسيدات من حيث الصفات فانها تشبه عامة الجلوكوسيدات بانها تذوب في الماء و الكحولات و الجليسرين و الأسيتون و لكنها لا تذوب او تذوب بشح في المذيبات العضوية كالايثر، الكلوروفورم و البنزين.
و على اساس الشق غير السكري تنقسم الجلوكوسيدات القلبية الى قسمين :

- الكاردينوليدات Cardenolids
- السيلادينوليدات Scelladenolids

الشق غير السكري Aglycone (genin) في الجلوكوسيدات المقوية للقلب

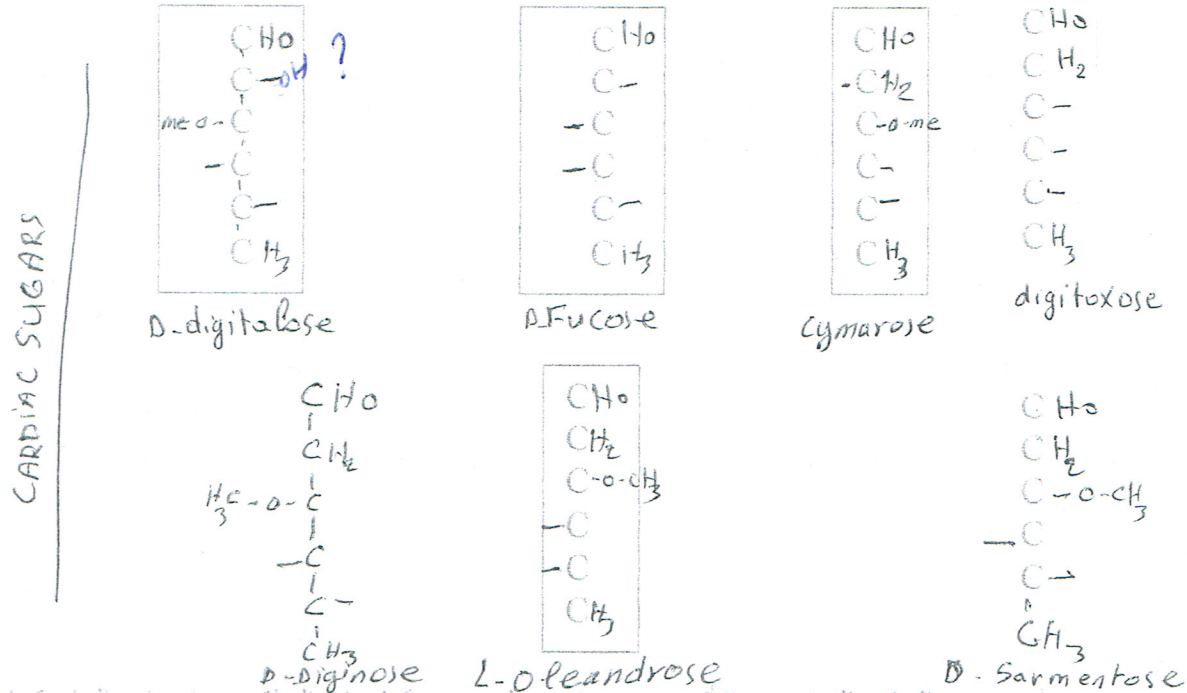
يتكون الاجليكون في الجلوكوسيدات القلبية من حلقة استيرويدية مشبعة مكونة من نواة واحدة هي نواة استيرويدية، هي نواة السيكلو بنتا نوبير هيدروفينانثرين Cyclopentanoperhydrophenanthrin مكونة من 4 حلقات و تحتوي هذه النواة على مجموعة هيدروكسيل OH على ذرة الكربون 03 و 14 و كذلك على حلقة لاكتونية غير مشبعة على ذرة الكربون رقم 17 و هذه الحلقة عندما تكون حمضية غير مشبعة بها رابطة مضاعفة بين ذرتي الكربون 20 و 22 تسمى هذه المجموعة بالكاردينوليدات كما في نبات الديجيتال و هذه تتكون من 23 ذرة كربون.
اما عندما تكون الحلقة اللاكتونية حمضية غير مشبعة لها رابطتين مضاعفتين بين ذرتي كربون رقم 20-21 و 22-23 فانها تسمى بالسيلادينوليدات كما في نبات بصل العنصل و هذه تتكون من 24 ذرة كربون.



تعتبر جميع هذه الجلوكوسيدات التي تتبع هذين المجموعتين شديدة السمية.

الشق السكري في الجلوكوسيدات المقوية للقلب

يتكون الجزء السكري من حلقة مفتوحة او سلسلة تحتوي على اكثر من وحدة سكرية و معظم هذه السكريات هو سكر الجلوكوز أو السكريات المنزوعة الاكسجين deoxy sugar حيث قد تنقص ذرة أكسجين عند ذرة الكربون رقم 06 كما في سكر الرامنوز او عند ذرة الكربون رقم 02 و 06 كما سكر الدجتوكسوز Digitoxose.



و ان وجود السكر المنقوص الاكسجين يساعد على سرعة ذوبان الجلكوسيدات في الماء كما انه سريع التحلل جدا في اضعف الأحماض.

الكشف عن الكردينوليدات

1- **كاشف ريمونك Raymond test**: يذاب الجلوكوسيد في الايثانول 50° ثم يضاف إليه قطرة من كحولي لمادة النتروبنزين ثم قطرتين من Na OH 20° فيظهر لون بنفسجي يتحول الى ازرق بعدة مدة.

2- **كاشف تولونس Tollens test**: يذاب الجلوكوسيد او الخلاصة الجافة في قليل من البريدين pyridin ثم يضاف اليه بضع قطرات من محلول نترات الفضة النشادري ثم يدفأ على نار هادئة فتظهر مراة لامعة على جدار الأنبوبة.

الكشف عن السيلاديوليدات

كاشف ليبرمان Liebermann test: و ذلك باذابة الجلوكوسيد النقي او الخلاصة النباتية الجافة في حمض الخليك الثلجي في انبوبة اختبار، فيظهر لون احمر يتحول الى اللون البنفسجي ثم الى اللون الأزرق و في الأخير الى اللون الأخضر .و هذا فقط مع الجلوكوسيدات القلبية التي تحمل حلقة لاكتونية سداسية على ذرة الكربون رقم 17.

الكاردينوليدات Cardenolids

و هي الجلوكوسيدات التي يكون الشق غير السكري فيها مكون من نواة استيرويدية متصلة بها حلقة لاكتونية خماسية لها رابطة مضاعفة بين ذرتي كربون رقم 20 و 22 عند ذرة الكربون رقم 17.

و من اهم النباتات التي تحتوي على هذه الجلوكوسيدات نباتات:

أ- العائلة الخنزيرية Scarphullariaceae و منها :

- نبات الديجيتالة القرمزية (إصبع العذراء) Digitalis purpurea
- نبات الديجيتالة الصوفية Digitalis lanata
- نبات الديجيتالة الأطلنتيكية Digitalis atlantica

و تحتوي الديجيتالة القرمزية على الجلوكوسيدات التالية:

أ- جلوكوسيدات أولية اهمها: Purpurea glycoside A و Purpurea glycoside B

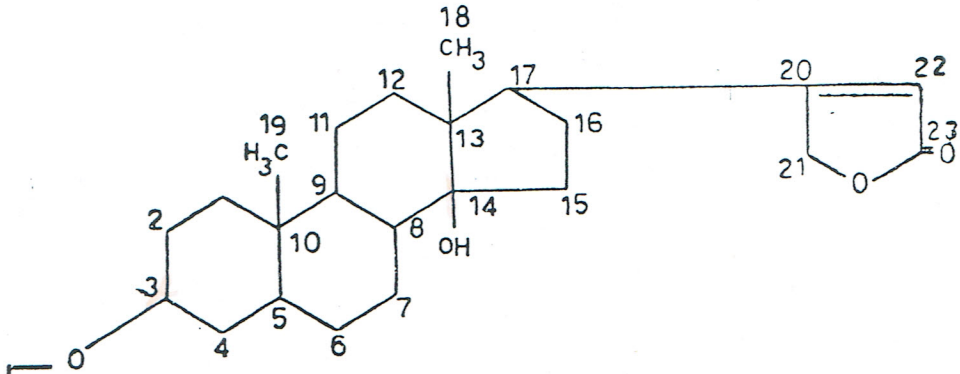
ب- جلوكوسيدات ثانوية اهمها: Digitoxin, gitoxin, gitalin و تنتج من تحلل الجلوكوسيدات الأولية.

أما الديجيتالة الصوفية فانها تحتوي على الجلوكوسيدات التالية:

أ- جلوكوسيدات أولية اهمها: لانتوزيد Lanatiside A و Lanatiside B

ب- بالإضافة جلوكوسيدات ثانوية تشبه مثيلتها في القرمزية.

و الفرق بين الجلوكوسيدات الأولية في الديجيتالة القرمزية و الديجيتالة الصوفية توضحها بالتراكيب الكيميائية التالية:



Digitoxigenin

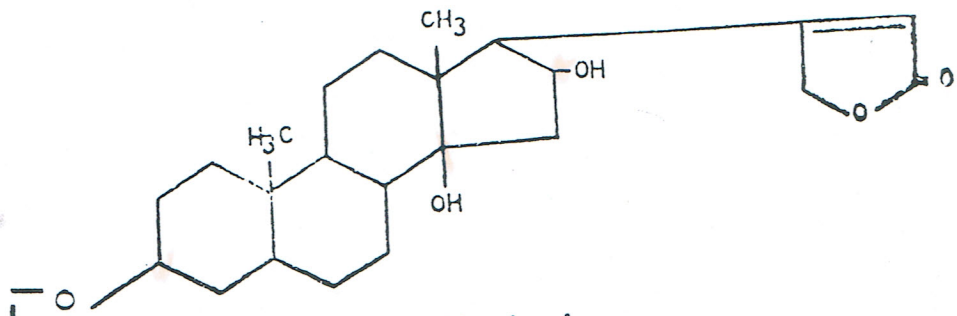
(—OH group at positions 3 and 14)

Digitoxose — Digitoxose — Digitoxose — β-D-Glucose

Purpurea Glycoside A

Digitoxose — Digitoxose — Acetyl digitoxose — β-D-Glucose

Lanatoside A



Gitoxigenin

(—OH groups at positions 3 , 14 and 16)

Digitoxose — Digitoxose — Digitoxose — β-D-Glucose

Purpurea Glycoside B

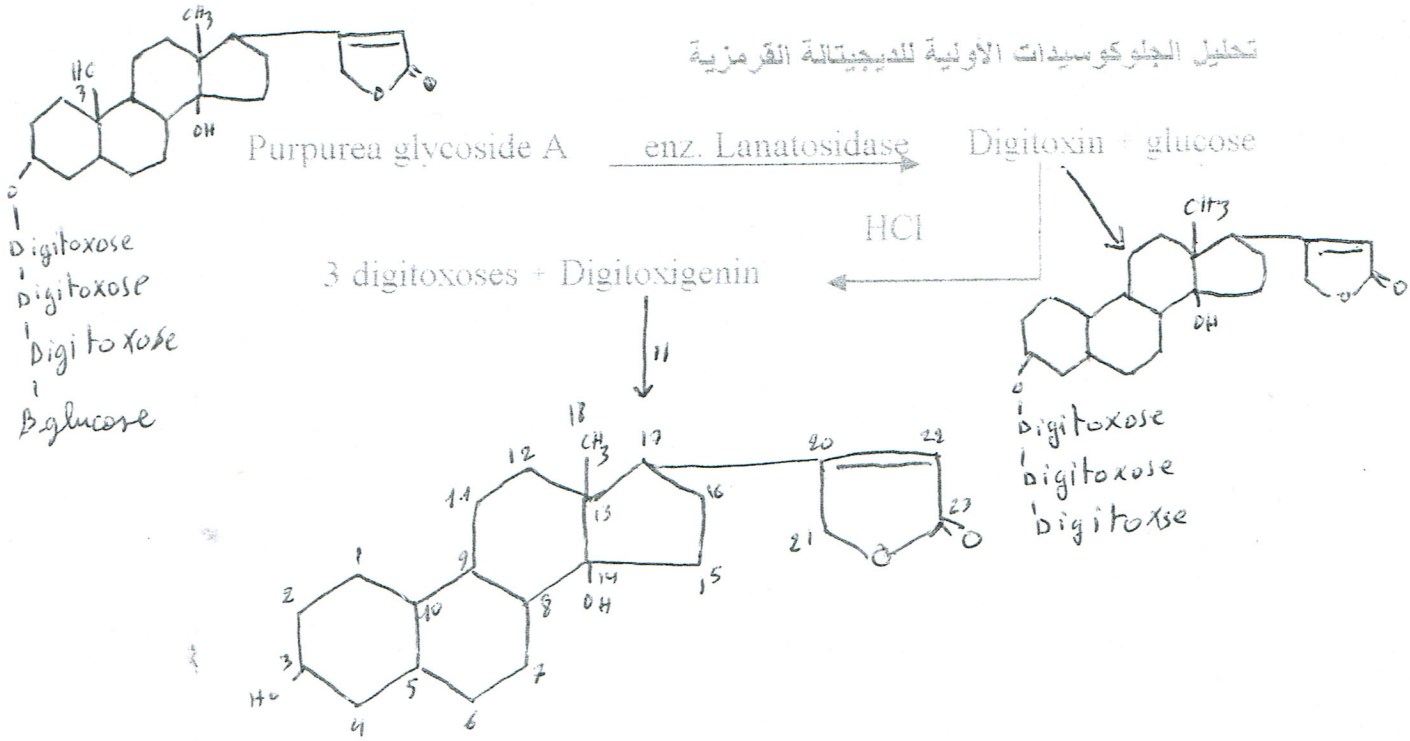
Digitoxose — Digitoxose — Acetyl Digitoxose — β.D.Glucose

Lanatoside B

وجه المقارنة	Purpurea glycoside A	Purpurea glycoside B
الشق غير السكري	Digitoxygenin فيه OH عند $C_{14}.C_3$	Gitoxygenin فيه OH عند $C_{16}.C_{14}.C_3$
الشق السكري	ثلاث وحدات Digitoxoses و وحدة glucose	ثلاث وحدات Digitoxoses و وحدة glucose

وجه المقارنة	Lanatoside A	Lanatoside B
الشق غير السكري	Digitoxygenin فيه OH عند $C_{14}.C_3$	Gitoxygenin فيه OH عند $C_{16}.C_{14}.C_3$
الشق السكري	وحدتين Digitoxoses ، وحدة Acetyl digitoxose ، وحدة glucose	وحدتين Digitoxoses ، وحدة Acetyl digitoxose ، وحدة glucose

تحليل الجلوكوسيدات الأولية للديجيتالة القرمزية

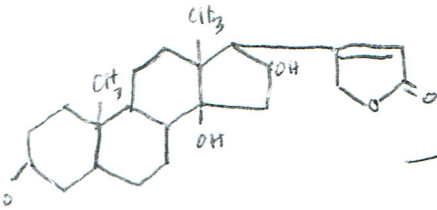


و يتحلل purpurea glycoside B بنفس الطريقة و لكنه يعطي عند انفصال الجلوكوز جلوكوسيد Gitoxin و أثناء انفصال وحدات Digitoxoses يعطي الشق غير السكري Gitixigenin و هذا بالتحليل بالإحماض.

تحليل الجلوكوسيدات الأولية للديجيتالة الصوفية

Lantoside A —enz. Lantosidase→ Acetyl digitoxin —NaOH→ Digitoxin

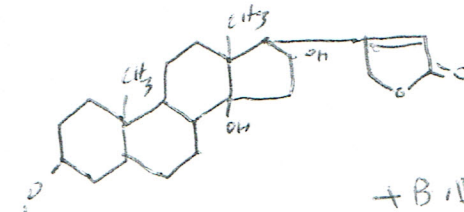
Lanatoside B —enz. Lanatosidase→ Acetyl gitoxin —NaOH→ gitoxin



enz Lanatosidase

Digitoxose
Digitoxose
Acetyl digitoxose
B-D.glucose

Lanatoside B

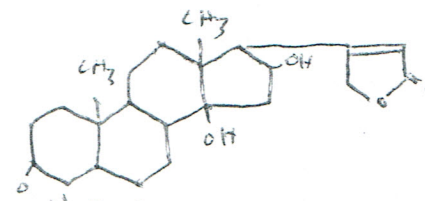


+ B D.glucose

Digitoxose
Digitoxose
Acetyl digitoxose

Acetyldigitoxin

ولوين
NaOH

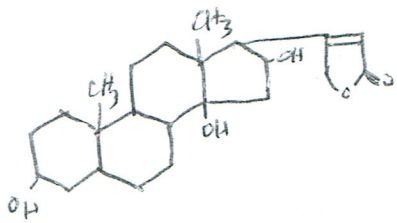


Digitoxose
Digitoxose

+ Acetyldigitoxose

gitoxin

Hcl



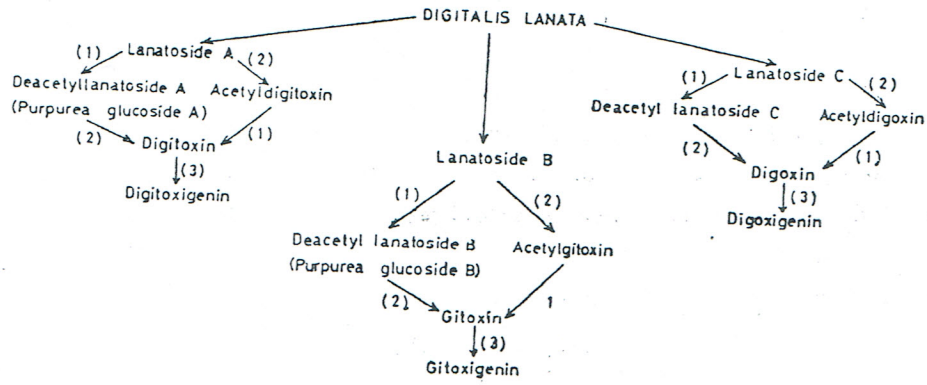
وحدتين
ديجيتوكسوز

+

Gitoxigenin

و ينحلل جلوكوسيد Lanatoside A بنفس الطريقة و لكنه عند انفصال الجلوكوز يعطي جلوكوسيد Acetyl Digitoxin و بالتحليل بالقلويات تنفصل مجموعة الحلات فنحصل على Digitoxin.

The following chart shows the interelationship of digitalis glycosides :



(1) *Alkaline hydrolysis* (—*acetyl*)

(2) *Enzyme hydrolysis* (—*glucose*)

(3) *Acid hydrolysis* (—3 *digitoxose*)

2- نبات ستروفانثيس Strophanthus من العائلة الدفلية Apocyanaceae

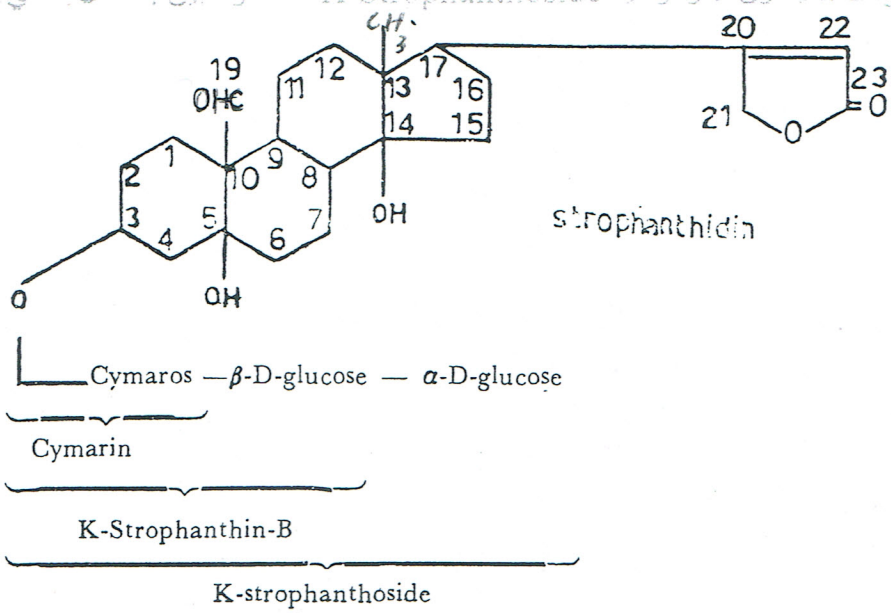
ان بذور هذا النبات غنية بالجلوكوسيدات القلبية ويوجد ما يقرب من 22 نوع من هذا النبات معظمها يتمركز في وسط افريقيا حول البحيرات.

و من أهم الجلوكوسيدات المستخلصة من هذا النبات:

جلوكوسيد K-Strophanthoside و G- Strophanthin (Ouabain)

K-Strophanthoside

هو جلوكوسيد مكون من نواة الكاردينوليدات المعروفة في جلوكوسيدات نبات الديجيتاليس لكن ذرة الكربون رقم 10 تحمل مجموعة CHO، كما ان مجموعة OH تكون على ذرة الكربون رقم 3، 5، 11 و هذا الشق هو الشق غير السكري و المسمى ب Strophanthidin يتصل به سكر Cymarose مكونا جلوكوسيد Cymarin و عندما يتصل بال Cymarose سكر β D-glucose يصبح الجلوكوسيد عبارة عن K.strophanthin-β و عندما يتصل به سكر α D.glucose يتكون جلوكوسيد K-Strophanthoside كما هو مبين بالشكل التالي:



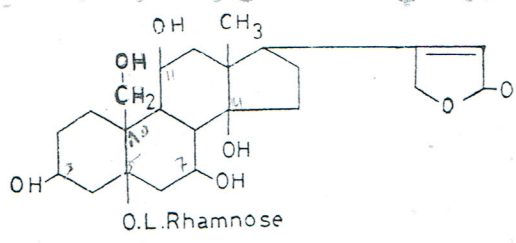
خصائصه: K-Strophanthoside شديد الذوبان في الماء و الكحول الايثيلي و الميثيلي لكن Strophanthin يذوب ايضا في الماء و الكحولات المخففة و لا يذوب في الكحولات المنزوعة الماء و يذوب في الكلوروفورم و الاثر و البنزين، و هو عبارة عن مسحوق ابيض او اصفر ثابت لا يتغير في هواء الجو لكنه يتأثر بالضوء.

G.strophanthin (Ouabain)

يختلف في تركيبه عن جلوكوسيد K-Strophanthoside و ذلك لأنه يحتوي على مجموعة هيدروكسي مثيل CH_2OH عند ذرة الكربون رقم 10 و مجموعات OH عند ذرات الكربون رقم 1،3،5،7،11،14 و ان السكر الوحيد المتصل بالشق اللاسكري هو سكر L.Rhamnose مع مجموعة OH في الوضع 5، و ليس في الوضع 3 كالمعتاد.

تحلله: Ouabain عند تحلله يعطي G.strophanthdin aglicon او Ouabagenin و سكر L.Rhamnose.

خصائصه: Ouabain له شكل بلوري لامع عديم الرائحة و اللون، ذو طعم مر، لا يتأثر بالهواء و انما يتأثر بالضوء، يذوب في الماء البارد و يذوب بسهولة في الماء الساخن و الكحول، و لا يذوب في الاثر و الكلوروفورم و خلات الايثايل.



Ouabain (G-Strophanthin)

السيلادينولايدات Scelladenolids

هي الجلوكوسيدات التي يكون الشق غير السكري فيها مكون من نواة استروئيدية متصلة بها حلقة لاكتونية متسامية غير مشبعة لها رابطين مضاعفين بين ذرات الكربون رقم 20-21 و 22-23 و هي تتكون من 24 ذرة كربون.

و من اهم النباتات التي تحتوي على هذه الجلوكوسدات القلبية العائلة الزنبقية Liliaceae خاصة بصل العنصل الاحمر Red squill bulbs و بصل العنصل الابيض White squill bulbs .

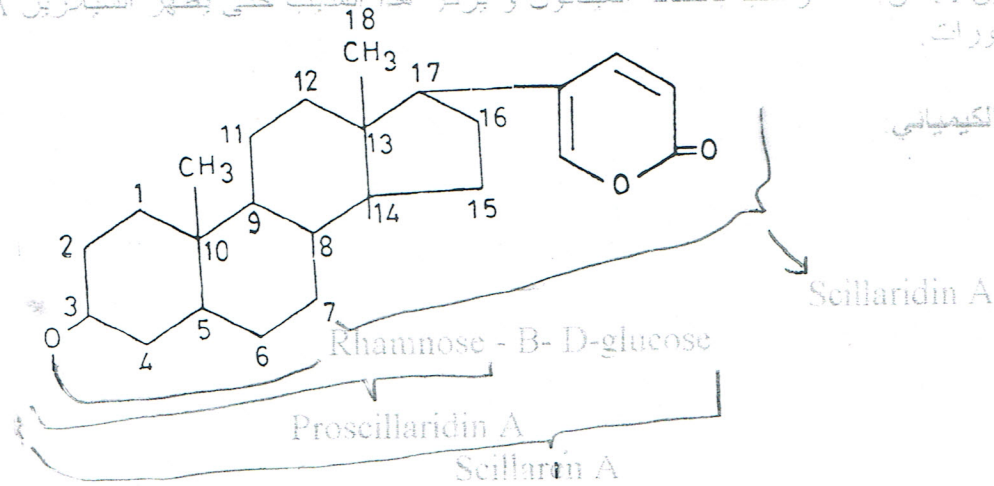
و من اهم الجلوكوسيدات التي يحتوي عليها جلوكوسيد سيلارين Scillarin A و سيلارين Scillarin B.

سيلارين Scillarin A: هو جلوكوسيد مر الطعم ذو شكل بلوري شديد السمية، يذوب في الكحول و شحيح الذوبان في الماء.

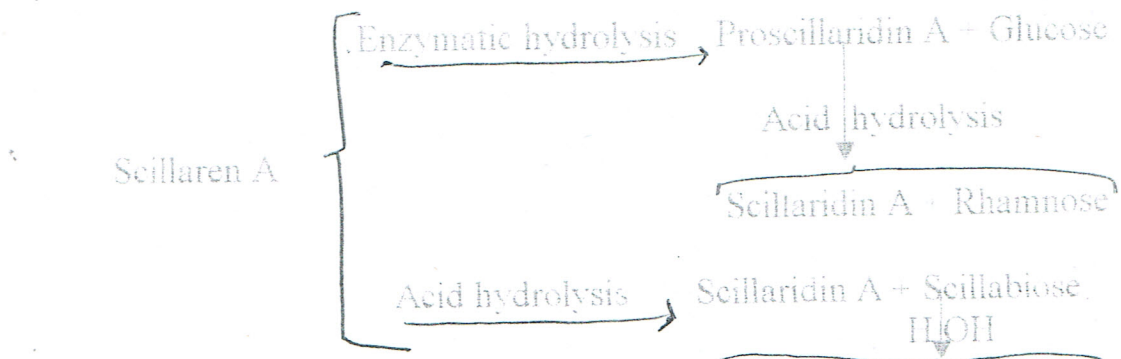
تحضيره: يأخذ حراشيف بصل العنصل المجراة الى قطع صغيرة جدا و تعالج بكربونات الامونيوم و ذلك لتثبيط النشاط الانزيمي، ثم يعصر المزيج و يستخلص الباقي من الحراشيف بحلات الايثايل ethyl acetate حتى تمام الاستخلاص و تكثف الخلاصة الناتجة حتى الجفاف بدرجة 25-30 م، و يغسل الراسب بالاثر لازالة جميع المواد التي تذوب فيه و تتكون البقية الباقية بعد الغسيل بالاثر من جلوكوسيدات بصل العنصل و المواد الراتنجية.

و يمكن التخلص من المواد الراتنجية باضافة حلات الرصاص، و الترشيح و التخلص من الرصاص الزائد بـ كبريتيد الهيدروجين H_2S و التخلص من الاخير بالتسخير، و يمكن فصل السيلارين A من هذا الراسب باضافة الميثانول و يركز هذا المذيب حتى يظهر السيلارين A بشكل بلورات.

تركيبه الكيميائي



تحلله:



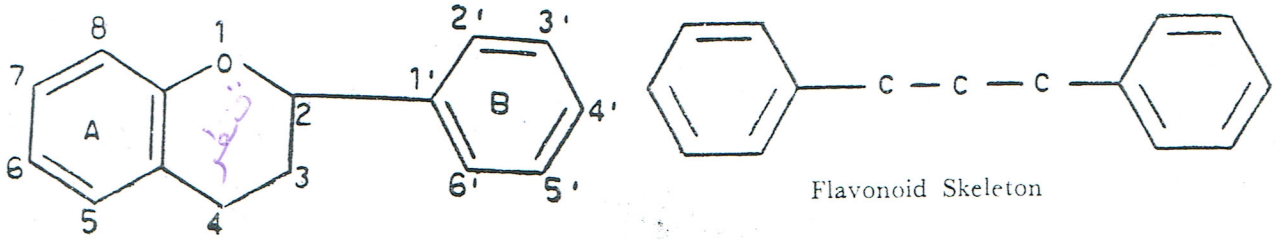
الاختبار الكيميائي لسيلارين A

عندما يعالج السيلارين A بـ acetic anhydride و يضع قطرات من H_2SO_4 يظهر لون احمر ثم يتغير تدريجيا الى اللون الأزرق وفي النهاية الى اللون الأزرق المخضر.

Flavonoids glycosides الجلوكوسيدات الفلافونويدية

هي أوسع المركبات الفينولية انتشارا في النباتات و خاصة النباتات الراقية، و معظم الألوان الصفراء و البرتقالية الزاهية تنتمي مجموعة الجلوكوسيدات الفلافونويدية، و اصل هذه الكلمة لاتينية من اصل Flavus بمعنى اصفر.

و الهيكل العام لتركيبها انها تتكون من 3 حلقات (15ذرة كربون) C_6-C_3-C_6 كما هو مبين بالشكل التالي:



Flavonoid Skeleton

الحلقة A بنزينية و الحلقة B بنزينية و حلقة متوسطة غير متجانسة اكسوجينية من نوع بيرون pyran متكونة من 3 ذرات كربون و تسمى بالقنطرة، و هذه الحلقة او الرابطة البنزوبيرونية حلقة حاملة للألوان و توجد ايضا في الكومارينات.

الصفات العامة للفلافونويدات

معظم الفلافونويدات مواد صلبة مرة الطعم صفراء الى صفراء باهتة و القليل منها عديم اللون كما في حالة Flavanoles. Flavones ولكن الكثير منها ذو لون أصفر زاهي ، و توجد في الأزهار و الثمار ذاتية في العصير الخلوي بعكس الكاروتينات فهي مواد صلبة توجد داخل البلاستيدات.

تذوب الفلافونويدات في الماء و الكحولات و خاصة المخففة و في الاسيتون و الجليسيرين كما تذوب في القلويات و تعطي لون اصفر كما تذوب في الأحماض المخففة و تصبح عديمة اللون و انها لا تذوب في الاثر و البنزين و الهكسان و قد يذوب بعضها في الكلوروفورم.

اما الفلافونويدات الحرة (الجزء غير السكري) فعلى العكس تماما لا يذوب او شحيح الذوبان في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية.

تتأثر الفلافونويدات بالأس الأيدروجيني PH و يزيد اللون الأصفر كلما زاد عدد مجموعات OH.

عندما يتحد الاجليكون بالسكر فان مجموعة OH المتصلة ب ذرة الكربون رقم 3 تكون انشط المجموعات تليها المجموعة OH المتصلة بذرة الكربون رقم 7 ثم 5 و كذلك المجموعة المتصلة بذرة الكربون رقم 3 و 4.

السكر المرتبط بالشق غير السكري قد يكون احادي جلوكوز او رامنوز او ثنائي مثل Rutinose. Gentibiose. Scillabiose او ثلاثي مثل Raffinose.

فوائد الفلافونويدات

1- تكسب اجزاء النبات التي تتواجد بها الوان زاهية براقة و خاصة في نباتات الزينة
2- تعمل على جذب الحشرات فتتم عملية التلقيح
3- تعتبر سامة للكائنات التي تتطفل على النباتات
4- الكثير منها يعمل كمنظمات نمو للنباتات و القليل منها كمثبط.