

V

IDENTIFICACIÓN DE QUINONAS

La identificación de las quinonas conocidas se establece por sus constantes físicas, su comportamiento cromatográfico comparado con una muestra auténtica, y mediante métodos químicos y espectroscópicos. Para establecer la estructura de quinonas desconocidas, además de los métodos mencionados será necesario la preparación de derivados de diferente tipo y el empleo de reacciones de síntesis.

5.01 ENSAYOS PRELIMINARES

Los ensayos preliminares comprenden lo siguiente: ensayos de solubilidad en las soluciones de bicarbonato de sodio, de carbonato de sodio e hidróxido de sodio; las reacciones de color en las soluciones alcalinas de acetato de magnesio, la reacción de Bornträger y reacciones especiales.

Los ensayos preliminares dan una información general del compuesto quinónico que debe ser caracterizado mediante procedimientos más específicos.

5.01.1 SOLUBILIDAD EN CARBONATO Y BICARBONATO SÓDICOS

Las quinonas β -hidroxiladas son solubles en las soluciones acuosas al 5 % de carbonato de sodio y de bicarbonato de sodio.

Las quinonas α -hidroxiladas son insolubles en las soluciones de carbonato de sodio y de bicarbonato de sodio.

Procedimiento:

En un tubo de ensayo se introducen 10 mg. de la sustancia problema y 0,5 mL. de una solución acuosa al 5 % de carbonato de sodio,

se sacude y deja en reposo. Se observa si hay disolución. Se repite el ensayo con una solución acuosa al 5 % de bicarbonato de sodio.

5.01.2 SOLUBILIDAD EN SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO AL 5%

Las quinonas α - y β -hidroxiladas con la solución de hidróxido de sodio al 5 % dan soluciones coloreadas (27), que van del amarillo pasando por el rojo al violeta con máximos de absorción en la región de 450 a 668 nm.

Esta reacción puede servir para conocer si un determinado extracto vegetal contiene pigmentos quinónicos.

La solución de hidróxido de sodio también se emplea como reactivo para detectar pigmentos quinónicos por cromatografía sobre papel (23).

Procedimiento:

En un tubito de ensayo se introducen 10 mg de la sustancia problema, 0,2 mL de etanol y 0,4 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5 %. Se observa si hay formación de color y se registra su espectro ultravioleta.

5.01.3 ACETATO DE MAGNESIO

Las antraquinonas hidroxiladas al ser tratadas con la solución metanólica de acetato de magnesio dan colores característicos (22). Esta reacción también se emplea para detectar pigmentos quinónicos por cromatografía sobre papel.

Procedimiento:

En un tubo de ensayo se mezclan 5 mg de la sustancia problema con 1,0 mL. metanol. Una gota de la solución metanólica se vierte sobre una tira de papel filtro y se deja evaporar el solvente. Se pulveriza sobre el papel una solución metanólica de acetato de magnesio al 0,5 %, dejándose secar a 90°C. La formación de un color indicará reacción positiva; violeta para las quinonas

701

hidroxiladas, anaranjado con las m-hidroxiladas y púrpura para las p-hidroxiladas.

También dan reacción positiva algunos aldehídos y cetonas

5.01.4 REACCIÓN DE BORNRÄGER

Las naftoquinonas y antraquinonas libres al ser tratadas con la solución de hidróxido amónico forman complejos de color rojo cereza. Esta reacción es utilizada para la detección directa de quinonas en los extractos vegetales.

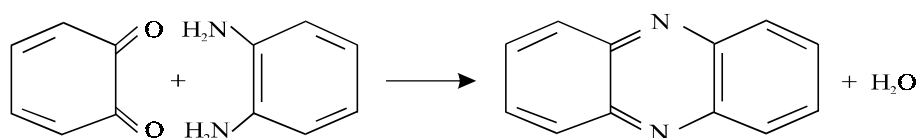
Procedimiento:

La muestra triturada se trata con una solución al 5 % de hidróxido de potasio en caliente, se filtra, enfría y acidula; a continuación se sacude con benceno y deja en reposo. Se separa la fase bencénica a la cual se añade una solución de hidróxido amónico. La formación de un color rojo indicará la presencia de naftoquinonas y/o antraquinonas.

5.01.5 o-FENILENDÍAMINA

Las o-quinonas se condensan con la o-fenilendíamina formando quinoxalinas (18).

Algunas p-quinonas también reaccionan con la o-fenilendíamina (20).

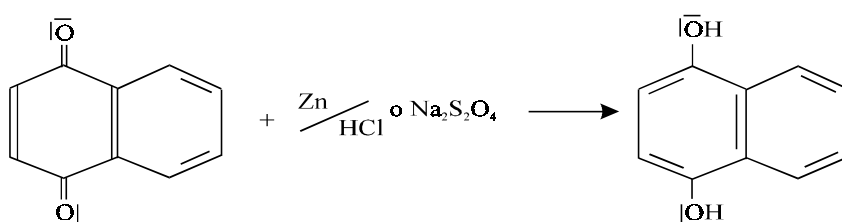


Procedimiento:

En un baloncito provisto de un condensador en posición de reflujo, se introducen 50 mg de la o-quinona, 2 mL. de etanol y 50 mg de o-fenilendíamina. Se calienta a reflujo durante 30 minutos, se enfría y diluye con agua. El precipitado es separado y recristalizado en alcohol.

5.01.6 REDUCCIÓN

Las quinonas por reducción se transforman en compuestos incoloros. Como reductores se pueden emplear: bióxido de azufre, bisulfito de sodio, ditionato de sodio en solución neutra o alcalina, cinc en polvo y anhídrido acético, hidrogenación catalítica y el hidruro de boro y sodio. Los compuestos reducidos se transforman en quinonas por oxidación con aire.



Procedimiento:

En un tubo de ensayo se mezcla 100 mg de la quinona, 2 mL de benceno y 200 mg de ditionito de sodio solubilizado en 2 mL de una solución 1N de hidróxido de sodio. Se sacude hasta que desaparezca el color de la quinona y se deja en reposo. La fase acuosa es separada y acidulada con ácido clorhídrico diluido y después se coloca en un baño con hielo. El precipitado es separado y recristalizado en alcohol.

5.01.7 ENSAYO DE BEILSTEIN

El ensayo de Beilstein es un método rápido para investigar halógenos. Se emplea un alambre de cobre y calor, que con la muestra halogenada produce un halogenuro de cobre volátil que a la llama da un color verde azulado.

También dan resultado positivo: las quinoleínas, piridinas y derivados, amidas, los ácidos sulfónicos y sus ésteres, la urea y la tiourea y algunos ácidos carboxílicos



001

Procedimiento:

Se calienta al rojo el extremo de un alambre de cobre, en el fuego de un mechero hasta la desaparición completa de la coloración verde de la llama; se retira el alambre de la llama y se deja enfriar. En seguida se impregna el alambre con la muestra y se lo coloca nuevamente en el fuego. La coloración verde azulada de la llama indicará resultado positivo.

5.02 PREPARACIÓN DE DERIVADOS

Si la quinona contiene grupos hidroxilos, éstos pueden ser transformados por acetilación y metilación en acetatos y metiléteres respectivamente.

Después de obtener los derivados viene el análisis e interpretación de las características espectroscópicas de la quinona y sus derivados.

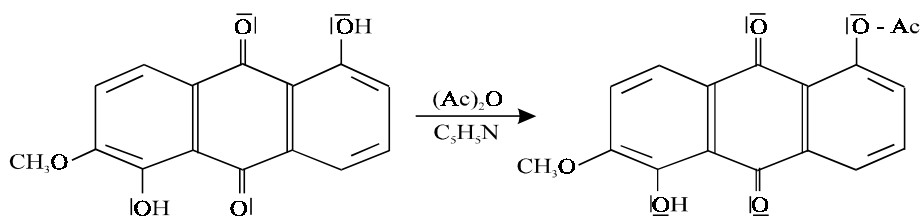
Los desplazamientos que se producen en las bandas de absorción espectroscópicas serán indicadores de la posición, del entorno y el grado de asociación de estos grupos.

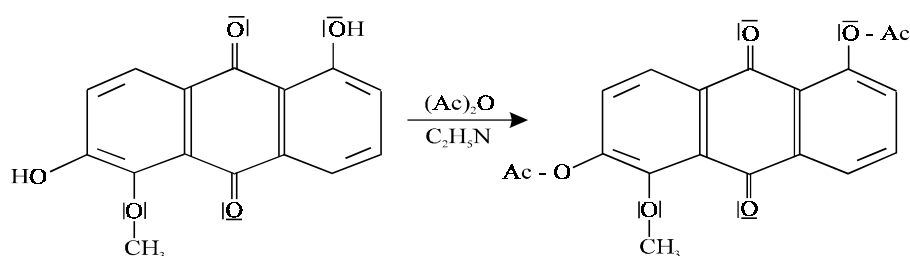
5.02.1 ACETILACIÓN

La preparación de acetatos es una de las reacciones empleadas en la caracterización de las quinonas.

Los grupos $-OH$ de las quinonas al ser tratadas, en caliente con anhídrido acético y piridina, o con acetato de sodio fundido, dan acetatos.

Si la quinona tiene un grupo $\alpha-OH$ y además oxígeno en la posición β -, el grupo $\alpha-OH$ presentará un elevado grado de asociación intramolecular, en consecuencia, no se formará el acetato correspondiente.





Analizando las bandas IR del carbonilo quinónico antes y después de la obtención del acetato, se deduce el grado de asociación del α-OH con el grupo quinónico y el oxígeno en β-.

Procedimiento-1:

En un baloncito de 10 mL provisto de un condensador en posición de reflujo y que en su parte superior tenga un tubo de vidrio con un sólido desecante, se introducen 25 mg de la quinona hidroxilada, 1 mL de piridina y 1 mL de anhídrido acético. El baloncito se coloca en un baño de agua en ebullición durante 3 horas. Se deja enfriar y su contenido se vierte en un vaso que contenga hielo machacado. El precipitado es separado, lavado con agua de hielo y recristalizado en alcohol.

Si al diluir con agua no hay formación de precipitado, la solución se somete a extracción con éter etílico. Se toma la fase etérea que se deseca con sulfato de sodio anhidro, decanta y evapora el solvente. Si el acetato tiene olor a piridina se recristaliza en cloroformo-éter de petróleo. Se toma su p.f. y registra sus espectros.

Procedimiento-2:

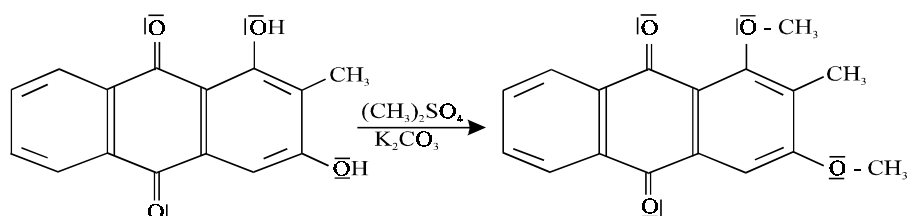
En un baloncito acondicionado con un condensador en posición de reflujo, se introducen 25 mg de la quinona, 15 mg de acetato de sodio recién fundido y 1 mL de anhídrido acético. El baloncito se coloca en un baño de agua en ebullición durante dos horas. Se enfría y el contenido se vierte en un vasito con hielo machacado. El precipitado es separado, lavado con agua de hielo y recristalizado en alcohol metílico-hexano. Se toma su p.f. y registra sus espectros.

5.02.2 METILACIÓN

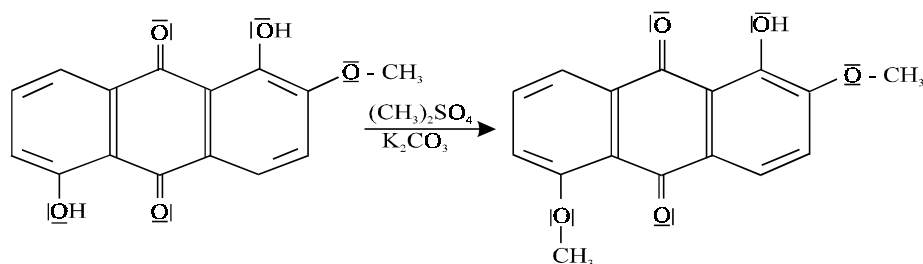
Los grupos hidroxilo de las quinonas se transforman en metiléteres al ser tratados con sulfato de metilo, yoduro de metilo o con diázoetano. La elección del reactivo metilante dependerá de la posición y el grado de asociación del grupo hidroxilo.

5.02.2.1 METILACIÓN CON SULFATO DE METILO

Los grupos α -OH asociados a los grupos quinónicos, y los hidroxilos libres, son metilados con sulfato de metilo catalizado con carbonato de potasio o con yoduro de metilo-óxido de plata en acetona seca.



Si la quinona contiene grupos α -OH, y la posición β - está oxigenada, el grupo α -OH presentará un elevado grado de asociación intramolecular y no formará el derivado metiléter.



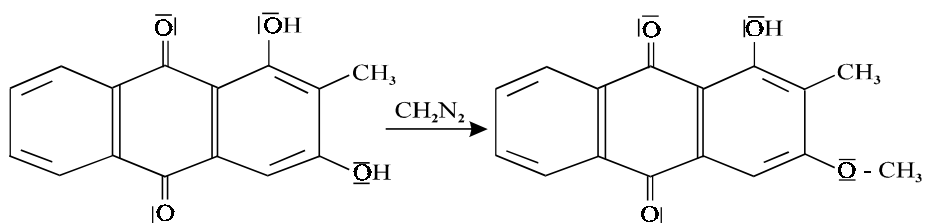
Procedimiento:

En un baloncito provisto de un condensador en posición de reflujo, se introducen 20 mg de la quinona hidroxilada, 10 mg de carbonato potásico como catalizador, 3 mL de acetona seca y 0,5 mL de sulfato de metilo; y se calienta a reflujo durante 2 horas. La sal inorgánica es separada por filtración y la solución se somete a evaporación. El

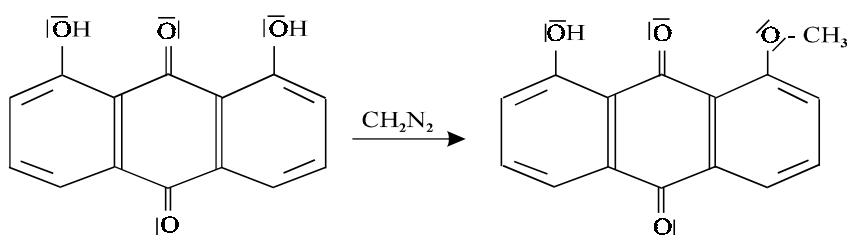
residuo es recristalizado en alcohol, se toma su punto de fusión y registra sus espectros.

5.02.2.2 METILACION CON DÍAZOMETANO

Con el diazometano se metilan sólo los grupos β -OH, en tanto que, los grupos α -OH asociados a los grupos quinónicos no forman derivados metiléteres.



En las 1,8-dihidroxiantraquinonas se metila un solo grupo α -OH.



Procedimiento:

En un erlenmeyer de 25 mL se introducen 20 mg de la quinona hidroxilada y 5 mL de una solución etérea de diazometano. La mezcla se deja en reposo durante 24 horas en el refrigerador; después de este lapso se añade otro volumen equivalente de la solución etérea de diazometano y se vuelve a dejar 24 horas en el refrigerador, luego se procede a evaporar el solvente al vacío, sin aplicar calor. El residuo se recristaliza e investiga su pureza por cromatografía de capa delgada analítica.

5.03 REACCIONES QUÍMICAS

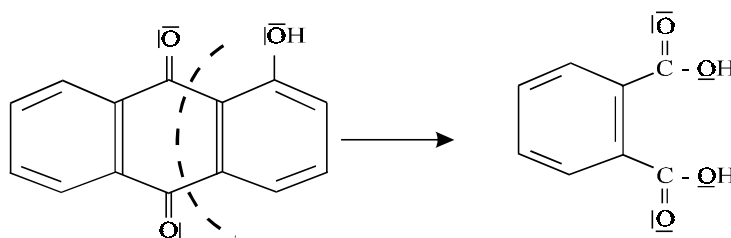
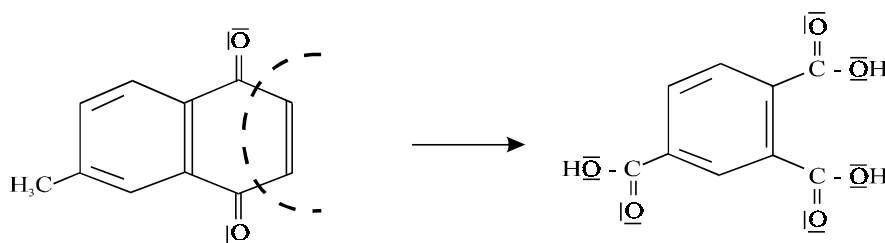
Las reacciones de oxidación selectivas o con ruptura del anillo quinónico, la destilación seca con polvo de cinc, la desmetoxilación

y las reacciones químicas específicas, son procedimientos que se emplean cuando se dispone de una cantidad suficiente de muestra que permita la identificación de los productos de reacción.

5.03.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN

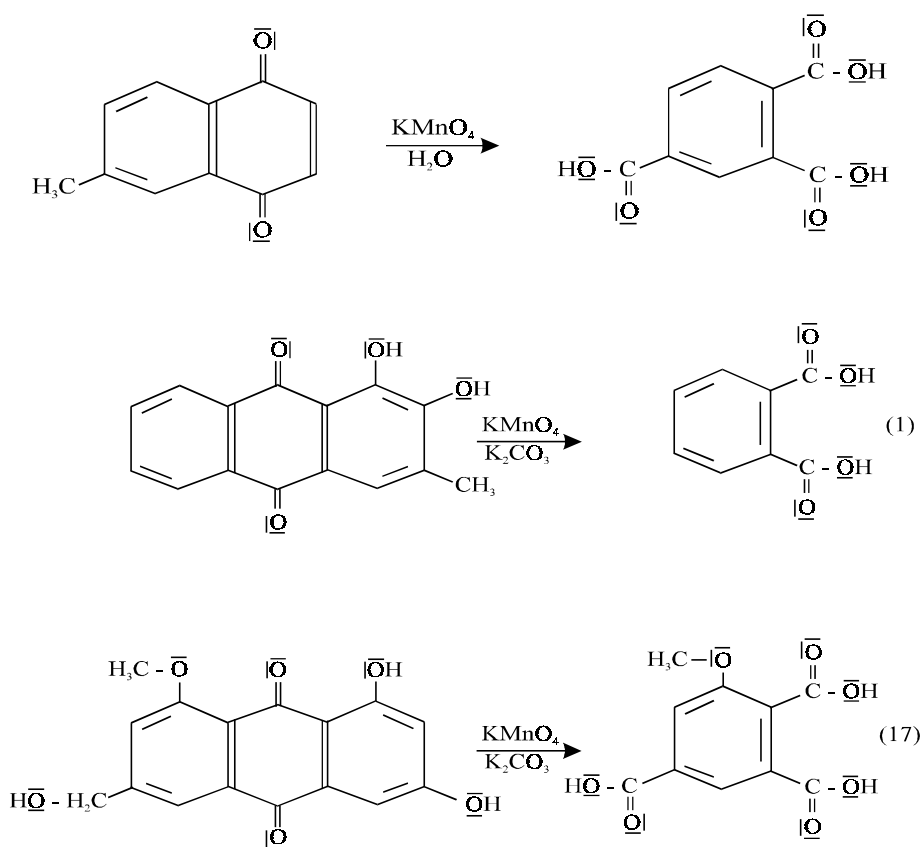
Las quinonas pueden ser oxidadas con una solución acuosa de permanganato de potasio en medio neutro o básico, con ácido crómico o con peróxido de hidrógeno alcalino, etc.

La oxidación de las quinonas hidroxiladas se produce con apertura del anillo quinónico y degradación del anillo oxigenado más lábil.



5.03.1.1 OXIDACIÓN CON PERMANGANATO DE POTASIO

Los procedimientos de oxidación de las quinonas se pueden realizar en solución acuosa neutra, alcalina, en frío o a reflujo. Estas condiciones dependen del grado de oxidación que se espera obtener.



Procedimiento-1:

En un erlenmeyer de 25 mL se mezcla 50 mg de la quinona con 10 mL de agua; se añade gota a gota una solución acuosa saturada de permanganato de potasio hasta que persista el color violeta del permanganato y se deja en reposo. La mezcla es filtrada, lavada con agua y la solución obtenida es sometida a extracción con éter etílico. La fase acuosa es separada y acidulada con ácido sulfúrico diluído. El producto de la reacción es separado por filtración o mediante una extracción con éter etílico, se evapora el solvente y el residuo se recrystaliza en alcohol.

Procedimiento-2:

En un erlenmeyer provisto de un condensador en posición de reflujo y con entrada de nitrógeno, se introduce 4 mL de una solución al

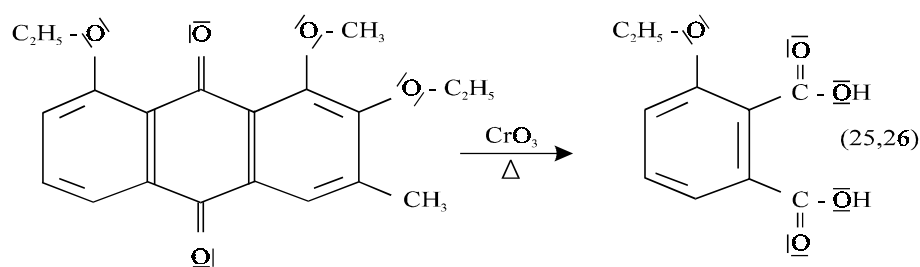
1 % de carbonato de sodio, 100 mg de permanganato de potasio y 50 mg de la quinona. Se calienta a ebullición hasta que desaparezca el color violeta del permanganato.

Luego se acidula con una solución de ácido sulfúrico al 2 %, y se añade una solución saturada de anhídrido sulfuroso o de bisulfito de sodio para eliminar el exceso de bióxido de manganeso formado.

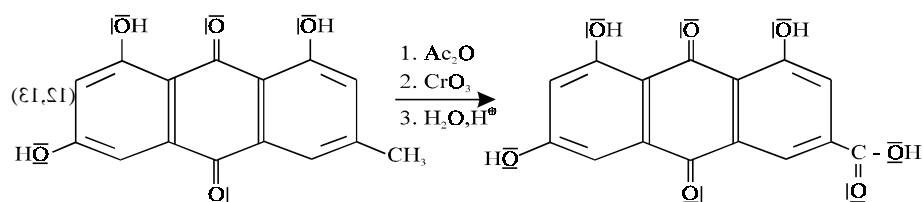
El precipitado es separado y si no lo hay, la solución es sometida a extracción con éter etílico. Se toma la fase etérea la cual se deseca con sulfato de sodio anhidro, decanta y filtra. Se evapora el solvente y el residuo es recrystalizado en metanol.

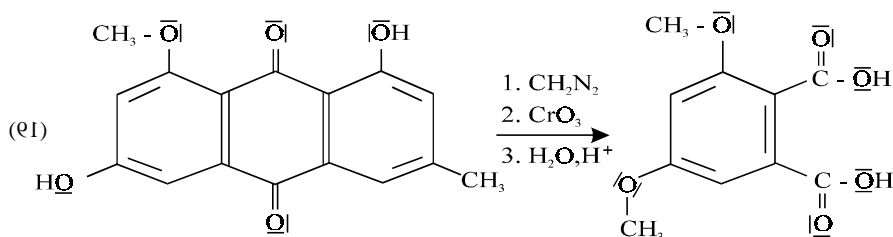
5.03.1.2 OXIDACIÓN CON ÁCIDO CRÓMICO

La oxidación de una quinona con una solución de ácido crómico, se realiza en condiciones suaves de tipo selectivo, o enérgicas.



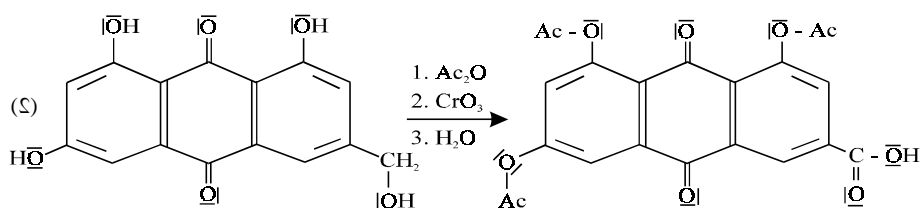
Para oxidar el grupo $-\text{CH}_3$ a $-\text{COOH}$ de las hidroximetil-antraquinonas, se requiere previamente proteger los grupos $-\text{OH}$ transformándolos en acetatos o en metiléteres, a continuación se procede a la oxidación.





Para la oxidación selectiva del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{COOH}$ de las hidroximetilnantraquinonas, primero se protegen los grupos $-\text{OH}$ libres, y a continuación se procede a la oxidación con ácido crómico en anhídrido acético.

Los acetatos $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ enlazados al anillo aromático son estables en las condiciones de la reacción, en tanto que, el grupo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ de la cadena lateral se oxida a $-\text{COOH}$.



Procedimiento:

En un baloncito de 10 mL. provisto de un condensador en posición de reflujo, se introducen 100 mg de la quinona, 1 mL de una solución al 50 % de bicromato de sodio. A continuación el baloncito se coloca en un vaso que contenga hielo machacado y se añade 1 mL de ácido sulfúrico concentrado y cuando la reacción inicial ha sido amortiguada, se calienta a ebullición durante dos horas, luego se deja enfriar. El precipitado es separado, lavado con una solución diluida de ácido sulfúrico y con agua de hielo.

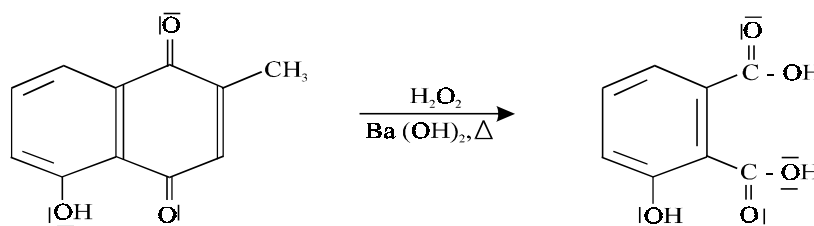
El ácido obtenido es tratado con una solución de carbonato de sodio, a continuación se filtra y acidula. El precipitado es separado, lavado con agua de hielo y recristalizado en alcohol.

Si al acidular no hay formación de precipitado, la solución se sacude con éter etílico y deja en reposo.

Se separa la fase etérea y se le añade sulfato de sodio anhidro, deja en reposo y filtra. El solvente se evapora y el residuo se recrystaliza en alcohol.

5.03.1.3 OXIDACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La oxidación con peróxido de hidrógeno y agua de barita (3,21) produce la ruptura del anillo quinónico.



Procedimiento-1:

En un vasito de 25 mL se colocan 100 mg de la quinona, 2 mL. de cloroformo y 5 mL. de una solución de hidróxido de bario, y a continuación se añade gota a gota 1 mL. de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, se mezcla y deja en reposo dos horas. Se acidula con solución 2N de ácido clorhídrico y extrae con éter sulfúrico. Se toma el extracto etéreo y deseca con sulfato de sodio, deja en reposo, decanta y filtra. Se evapora el solvente y el residuo es recrystalizado en alcohol.

Procedimiento-2:

En un baloncito de 25 mL provisto de un condensador en posición de reflujo y con entrada de nitrógeno, se introducen 50 mg de la quinona problema y gota a gota una solución al 10% de hidróxido de potasio hasta disolución de la muestra. Se calienta a ebullición y se añade gota a gota 0,5 mL de agua oxigenada de 110 volúmenes. La disolución es enfriada a la temperatura del ambiente, dejándose en reposo 24 horas. Se acidula con una solución 2N de ácido clorhídrico, luego se sacude con éter etílico y deja en reposo.

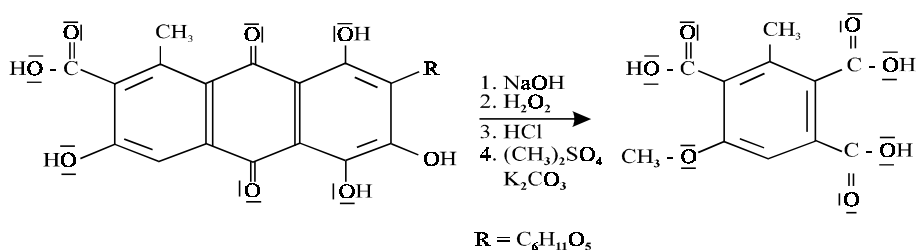
La fase etérea es separada y tratada con una solución de bicarbonato de sodio y deja en reposo. Se separa la fase etérea, la cual es desecada con sulfato de sodio anhidro, filtrada y concentrada. El

residuo es tratado con 5 mL. de una solución etérea de diázoetano y dejado en reposo en el refrigerador por 24 horas.

El solvente es evaporado al vacío, sin aplicar calor y el residuo que corresponde al éster metílico es recristalizado y sometido a su evaluación cromatográfica en capa delgada analítica.

5.03.1.4 OXIDACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO

La posición correcta del grupo carboxilo en la molécula del ácido carmínico ha sido confirmada por Bhatia–Venkataraman (4) por síntesis del ácido 5–metoxi–toluen–2,3,6 tricarboxílico, el cual tratado con diázoetano fue transformado en el éster trimetílico; este último compuesto es idéntico con el producto de la metilación del ácido fenólico obtenido por la oxidación controlada del ácido carmínico.



Procedimiento:

En un erlenmeyer provisto de un condensador en posición de reflujo, se introducen 2 g de ácido carmínico y 80 mL de una solución 1N de hidróxido de sodio y se calienta a 80°C.

Se agrega gota a gota 30 mL de peróxido de hidrógeno al 30%; y el color violeta de la solución va cambiando al amarillo pálido. Se deja en reposo durante 12 horas a 26°C.

La solución se acidula con ácido clorhídrico concentrado saturado con cloruro de sodio y a continuación se somete a extracción con metiletilcetona (aprox. 700 mL).

El extracto cetónico se deseca con sulfato de sodio anhidro, deja en reposo y decanta el líquido, el cual es concentrado a 70 mL.

Al concentrado se añaden 3 mL de sulfato de metilo y 10 g de carbonato de potasio y se calienta en baño María durante 48 horas.

La solución se lleva a seco y el residuo se sacude con éter etílico y deja en reposo. Se toma la fase etérea y deja evaporar el solvente.

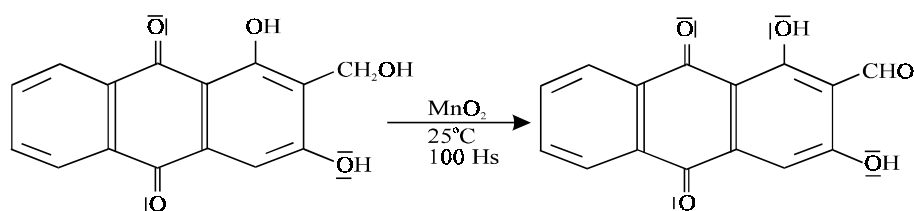
e71

El residuo aceitoso es disuelto con benceno; y la solución se coloca en la cabeza de una columna cromatográfica empacada con alumina y se procede al proceso de elución.

El percolado da un sólido que es recrystalizado en benceno–hexano, p.f. 110–111°C, que corresponde al ácido 5–metoxi–toluen–2,3,6–tricarboxílico.

5.03.1.5 OXIDACIÓN CON BIÓXIDO DE MANGANESO

La oxidación con el bióxido de manganeso es una reacción lenta y selectiva. Es empleada para oxidar los grupos $\text{AR}-\text{CH}_2-\text{OH}$ a $\text{AR}-\text{CHO}$ (28).

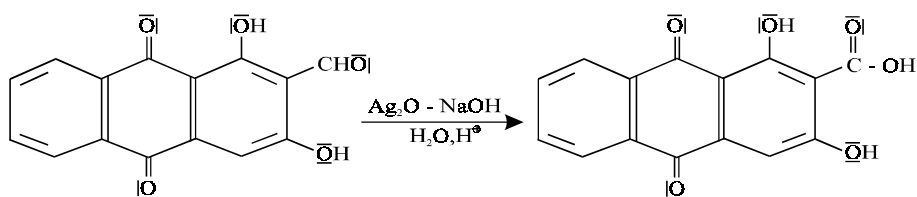


Procedimiento:

En un baloncito acondicionado con un agitador y con entrada de nitrógeno, se introducen 20 mg de la quinona–problema y 25 mL de cloroformo, se mezcla hasta disolución y luego se añade 200 mg de bióxido de manganeso precipitado. Se agita durante 100 horas a condiciones normales. Al término de la digestión se filtra para eliminar el bióxido de manganeso que se lava con cloroformo. La solución clorofórmica se concentra al vacío y el residuo es recrystalizado en alcohol.

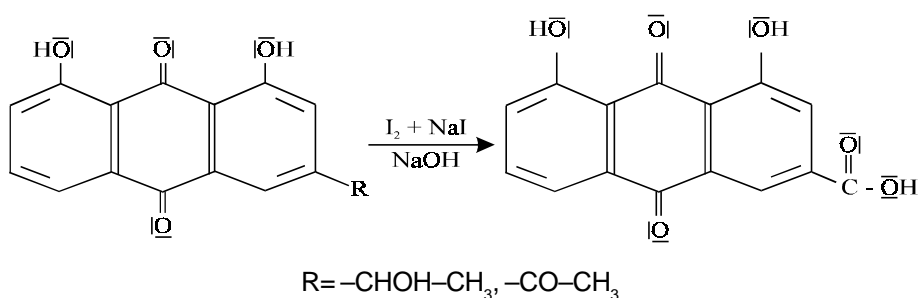
5.03.1.6 OXIDACIÓN CON ÓXIDO DE PLATA

Para transformar el grupo $-\text{CHO}$ en $-\text{COOH}$ se utiliza una suspensión de óxido de plata en una solución acuosa de hidróxido de sodio o de hidróxido de amonio. Es una reacción lenta y específica (10).



5.03.1.7 REACCIÓN DEL YODOFORMO

Los grupos $-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ y $-\text{CO}-\text{CH}_3$ de las cadenas laterales de las quinonas son transformados en carboxilos $-\text{COOH}$, por oxidación suave, con una solución yodo-yodurada en hidróxido de sodio (16).



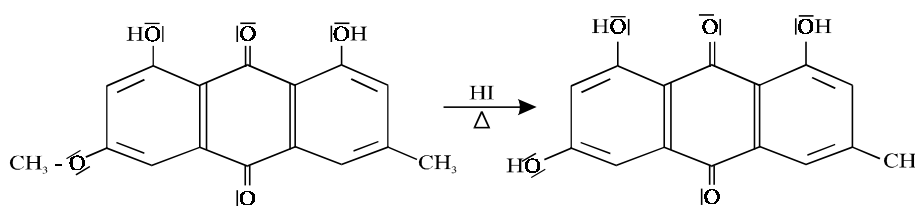
Procedimiento:

En un baloncito de 25 mL se introducen 40 mg de la quinona y 4 mL de agua, si es insoluble se emplea 4 mL de dioxano en lugar de agua. Luego en atmósfera de nitrógeno se añaden 6 gotas de una solución al 10 % de hidróxido de sodio y gota a gota una solución yodo-yodurada (Lugol) hasta que el color del yodo sea persistente. Se calienta en una baño María a 60°C; si desaparece el color café, se añade más solución yodo-yodurada y unas gotas de solución de hidróxido de sodio hasta que el color del yodo sea persistente. Se agrega 10 mL de agua, acidula y deja en reposo durante veinte minutos. El precipitado es separado, lavado con agua de hielo y recristalizado en alcohol.

5.03.2 DESMETOXILACIÓN

Los grupos metiléteres de las quinonas cuando son tratados con el ácido yodhídrico en ácido acético, se produce la ruptura de la unión etérea.

También se puede emplear hidrobromuro de piridina para la ruptura de la unión etérea.



Procedimiento-1:

En un erlenmeyer de 50 mL provisto de un condensador en posición de reflujo y con entrada de anhídrido carbónico, se introducen 50 mg de la quinona problema, 20 mL de ácido acético y 20 mL de ácido yodhídrico ($d=1,97$) y en corriente de anhídrido carbónico, se empieza a calentar a reflujo durante dos horas. Se diluye con agua y el precipitado es separado, lavado con solución de tiosulfato de sodio y recristalizado en alcohol.

Procedimiento-2:

En un erlenmeyer provisto de un condensador en posición de reflujo se introducen 50 mg de la quinona-problema y 400 mg de hidrobromuro de piridina (obtenido burbujeando ácido bromhídrico a través de benceno sobre el que se hace caer piridina seca). La mezcla se calienta a reflujo durante una hora, se enfría y añaden 100 mL agua de hielo. El precipitado es separado, lavado con agua de hielo y recristalizado en alcohol.

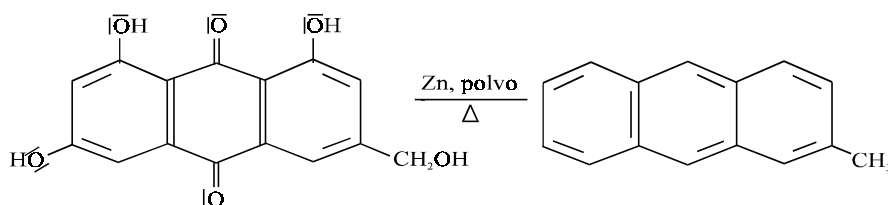
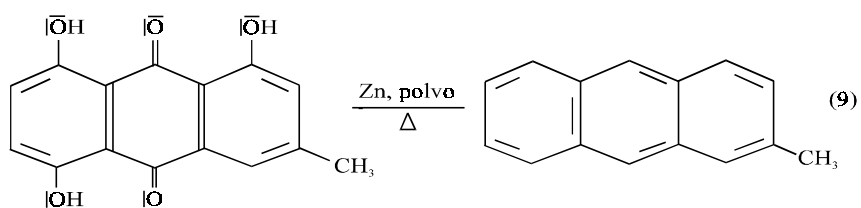
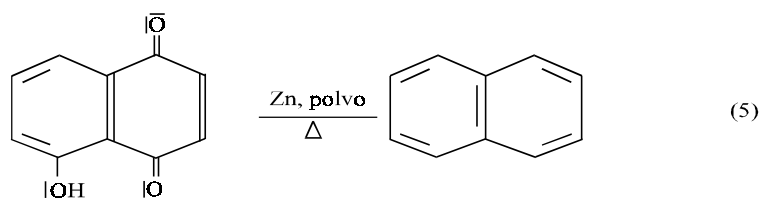
Si al diluir con agua no hay formación de precipitado, la solución es sometida a extracción con éter etílico.

Se toma la fase etérea que desecada con sulfato de sodio anhidro es filtrada y evaporada. El residuo es recristalizado en alcohol.

5.03.3 DESTILACIÓN SECA CON CINCO EN POLVO

Las quinonas cuando son destiladas en seco a la temperatura del rojo con cinc en polvo (10), se transforman en los hidrocarburos aromáticos del que derivan (14).

Esta degradación permite determinar al esqueleto carbonado de la quinona.



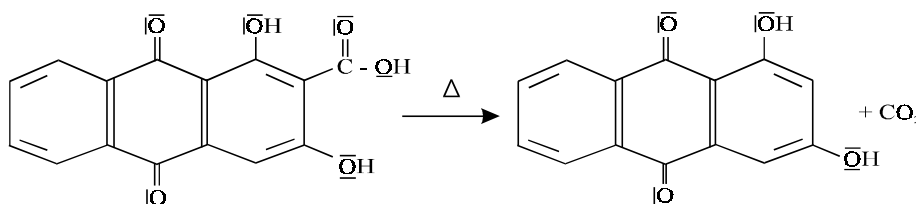
Procedimiento:

En un tubo de vidrio duro se introduce una mezcla íntima de 100 mg de la muestra–problema con 500 mg de cinc en polvo. A continuación se rellena con un volumen igual de cinc en polvo. Se cierra el tubo con un tapón por el cual atraviesa un tubo de vidrio doblado en ángulo recto y el tubo de reacción se fija horizontalmente a un so-

porte y en atmósfera de nitrógeno se calienta con un mechero, primero la región del cinc en polvo y después el de la mezcla. El hidrocarburo producido sublima y se condensa en la parte fría del tubo de desprendimiento. Se separa el hidrocarburo obtenido y se realiza un ensayo cromatográfico en capa delgada analítica para evaluar su pureza. Se preparan picratos y registran sus espectros UV, IR, RMN y EM.

5.03.4 DESCARBOXILACIÓN TÉRMICA

Ciertos compuestos quinónicos que tienen un grupo $-\text{COOH}$ en la posición $-b$, cuando son sometidos a una temperatura que está por sobre su punto de fusión pierden anhídrido carbónico.



5.04 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

El estudio de las transformaciones químicas de la quinona natural, de sus derivados y de los datos espectroscópicos, permiten establecer la estructura de la quinona.

Los métodos espectroscópicos más empleados son el ultravioleta-visible, el infrarrojo, la resonancia magnética nuclear y el de masas.

5.04.1 ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los máximos de absorción en la región del ultravioleta-visible se registran como datos UV I max (sol.) en nm. Como solventes se emplean etanol, cloroformo o dioxano.

Las benzoquinonas presentan máximos de absorción en las siguientes regiones: entre 240-290 nm fuerte, cerca de 280 nm intermedia, y entre 380-400 nm débil (15). Cuando los protones aromáti-

cos de la benzoquinona son sustituidos por grupos alquilo, metoxilo, o hidroxilo, se produce un desplazamiento batocrómico de las bandas del espectro.

Los espectros de las naftoquinonas involucran los máximos de absorción del grupo quinónico y bencenoide. Dan señales entre 240–290 nm fuerte, cerca a 335 nm mediana y en la región 400–510 nm (24).

Las antraquinonas presentan máximos de absorción entre 240–260 nm (bencenoide), a 260–300 nm (quinónico) y otra en la región 360–520 nm.

5.04.2 INFRARROJO

Los máximos de absorción en el infrarrojo se registran como datos ν_{max} (KBr) en cm^{-1} .

Las quinonas son dicetonas α , β -no saturadas y presentan en el IR la banda de absorción del grupo carbonilo (29,7) en las siguientes regiones:

p-Benzoquinonas cerca de	1670	cm^{-1}
o-Benzoquinonas	1680,1645	cm^{-1}
1,4-Naftoquinonas	1675	cm^{-1}
1,2-Naftoquinonas	1700,1680	cm^{-1}
9,10-Antraquinonas	1678	cm^{-1}

En las naftoquinonas y antraquinonas hidroxiladas cuando el grupo $-\text{OH}$ esta localizado en la posición α - o β - presenta tres bandas, una para el grupo $-\text{OH}$ y dos para los grupos quinónicos.

Banda fuerte y ancha del $-\text{OH}$ asociado	3500 cm^{-1}
Grupo quinónico libre	1670 cm^{-1}
Grupo quinónico asociado	1630 cm^{-1}

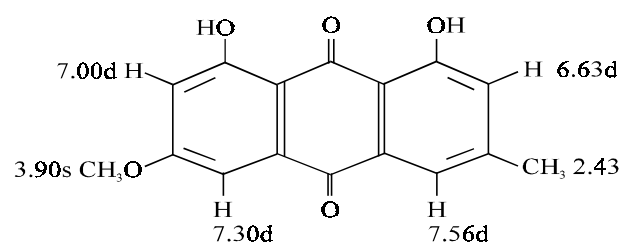
Si las naftoquinonas y antraquinonas contienen grupos α -OH. El grupo α -OH está fuertemente asociado al carbonilo quinónico, por consiguiente, la banda de absorción del grupo quinónico se desplaza a longitudes de onda más bajas.

Cuando el grupo quinónico esta en asociación intramolecular con el grupo α -OH, presentará una banda de absorción cerca a 1630 cm^{-1} . Si el grupo α -OH asociado es transformado en acetato, desaparece la asociación intramolecular y deja libre al grupo quinónico. Al comparar el espectro IR de la quinona antes y después de la formación del acetato, se encontrará que la banda $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ (quinona asociada) se ha desplazado a $\sim 1669\text{ cm}^{-1}$ (quinona libre).

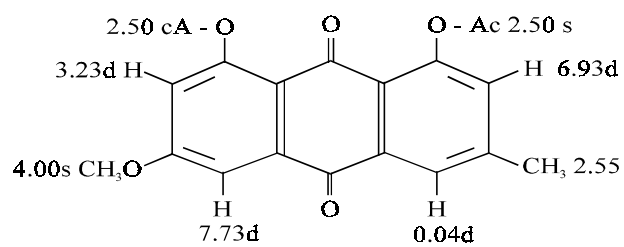
5.04.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los espectros de RMN- ^1H , de las benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas, presentan señales en la zona de los protones aromáticos a 6.40-6.70 ppm. Si las quinonas están sustituidas por los grupos: $-\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3-\text{CO}-$, se observarán señales en las zonas ~ 2.3 , ~ 3.8 , ~ 2.0 y ~ 2.6 ppm respectivamente.

La fiscona (en $\text{Cl}_3\text{CD}-\text{TMS}$ -ppm) da señales de un metoxilo y de un metilo a 3.90 y 2.43; cuatro señales de protones aromáticos en: 6.63 (d), 7.00 (d), 7.30 (d) y 7.56(d).



Espectro RMN-¹H de la Fisiona.



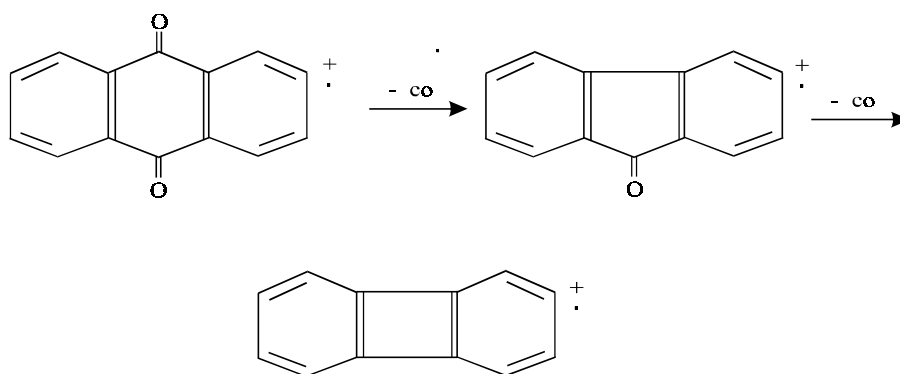
Espectro RMN-¹H del acetato de Fisiona

Si las quinonas contienen protones lábiles ($-\text{OH}$ fenólicos y/o alifáticos), éstos pueden intercambiarse por deuterio, observándose en los espectros las señales de los grupos $-\text{OH}$ antes y después de la adición de D_2O .

5.04.4 ESPECTROSCOPIA DE MASAS

En los espectros de masas de las quinonas se observan las señales del ion molecular, las de eliminación de monóxido de carbono a $\text{M}-\text{CO}$ y a $\text{M}-2\text{CO}$; y las señales más intensas de los productos de fragmentación.

En la antraquinona no sustituida se observa la señal del ión molecular a $m/e = 208$ y las de eliminación de monóxido de carbono a $\text{M}-\text{CO}$ y $\text{M}-2\text{CO}$ (6).



Las antraquinonas polihidroxiladas muestran señales múltiples de la pérdida de monóxido de carbono.

En el registro de la emodina se observa las señales del ion molecular a $m/e = 270$, y las de la pérdida de monóxido de carbono a $m/e = 242, 214, 213, 186$ y 157 (8).

REFERENCIAS

1. ADRIAN y TRILLAT, A. 1899: *Compt. Rend.* **129**, 889
2. ANSLOW, W. K., BREEN, J., y RAISTRICK, H. 1940: *Biochem. J.* **34**, 159
3. ASANO, M., MIYASHITA, Y., y HASE, J. 1943: *J. Pharm. Soc. Japan.* **63**, 109-110., *Chem. Abst.* **44**, 7297
4. BATHIA, S. B., y VENKATARAMAN, K. 1965: *Indian J. Chem.* **3**, 92-3
5. BERNTHESEN, A. 1884: *Ber.* **17**, 1945
6. BEYNON, J. H., y WILLIAMS, A. E. 1960: *Appl. Spectroscopy.* **14**, 156; en McLAFFERTY, F. W. **1967**: *Interpretation of Mass Spectra.* Benjamin Inc., pág. 134
7. BLOOM, H. y col. **1959**: *J. Chem. Soc.*, 178
8. CHAN, A. W. K. y CREW, W. D. 1966: *Aust. J. Chem.* **19**, 1701-8
9. CHARLES, J. H. V., RAISTRICK, H., ROBINSON, R., y TODD, A. R. 1933: *Biochem. J.* **27**, 499
10. CLARK, E. 1939, *Ber.* **72**, 1645
11. CLARK, K. J' et al. 1959: *Tetrahedrom.* **6**, 217
12. EDER, R. y WINDER, C. 1923: *Helv. Chim. Acta.* **6**, 966
13. EDER, R., y HAUSER, F. 1925: *Ibid.* **8**, 126
14. EDWARDS, R. L., y KOLE, N. 1965: *Tetrahedrom.* **21**, 2095
15. FAIG, W., y col. 1958: *Annalen.* **618**, 117
16. GIBAJA OVIEDO, S. **1977**: *Guía para el Análisis de los Compuestos del Carbono.* UNMSM.
17. HIND, H. G. 1940: *Biochem. J.* **34**, 67, 577
18. IMMER, H., KUNESCH, G., y POLANSKY, J. **1968**: *Bull. Soc. Chim. France.* 2420.
19. MAHMOODIAN, A., y STICKINGS, C. E.: *Chem. Ind. (Londres).* 1718., 1964: *Biochem. J.* **92**, 369
20. OTTO, R: *Monatsch* **90**, 827
21. PRICE, J. R., y ROBINSON, R. **1939**: *J. Chem. Soc.* 1522
22. SHIBATA, S., TAKITO, M., y TANAKA, O. 1950: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2789
23. SIMATUPANG, M. H., HAUSEN, B. M. 1970: *J. Chromatog.* **52**, 180
24. SING, I., y col. 1968: *Tetrahedrom.* **24**, 6053
25. TAKIDO, M. 1958: *Chem. Pharm. Bull (Tokio).* **6**, 399
26. ————. 1960: *Ibid.* **8**, 246
27. THOMPSON, R. T. **1971**: *Naturally Occuring Quinones.* Academic Press, Nueva York.
28. WENDLER, N. L., SLATES, H. L. et al. 1951: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 719
29. YATES, P., ARDAO, M. I., y FIESER, L. F. 1956: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 650