

PIGMENTOS NATURALES
QUINÓNICOS

EDICIÓN

Dr. Oswaldo Salaverry García

CUIDADO DE LA EDICIÓN

Odín del Pozo

DIAGRAMACIÓN

Jenny Aburto Pitot

IMPRESIÓN

Centro de Producción Editorial

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Copyright © 1998. Fondo Editorial UNMSM.

Quedan hechos los depósitos de Ley. Todos los derechos reservados

**PIGMENTOS NATURALES
QUINÓNICOS**

SEGUNDO GIBAJA



PRÓLOGO

Una forma bastante frecuente en la que se manifiesta la presencia de una familia química orgánica, es por medio de las propiedades que impresionan directa e inmediatamente los sentidos del investigador. Es así que el químico ha llegado muchas veces a tener pronto un conocimiento de la existencia de sustancias orgánicas olorosas y coloreadas. En particular, el caso de los pigmentos vegetales ha suscitado siempre especial interés. Para el investigador puro, que dispensa su atención a especulaciones abstractas, este interés reside en el incentivo del conocimiento; él lleva al químico orgánico a desmembrar, por el camino del análisis, el complejo edificio molecular, reduciéndolo a las unidades elementales, las que una vez conocidas, constituirán las bases que le han de permitir reconstruir la primitiva molécula. El mismo incentivo es el que induce al botánico a aislar e identificar la especie con la ayuda del químico, para luego penetrar en las funciones que desempeña en los procesos vegetales. Para el químico industrial, el móvil suele ser el hallazgo de sustancias de importancia comercial, de nuevos colorantes que le permitan descubrir caminos desconocidos en la síntesis de cuerpos vinculados constitucionalmente a los naturales y cuyas propiedades tintóreas se mejorarán modificando convenientemente ciertas agrupaciones atómicas.

La existencia del color, por otra parte, facilita el estudio experimental; el color suministra un índice de homogeneidad, da una medida de la concentración y es una valiosa ayuda en la búsqueda de métodos de aislamiento y purificación. No es de asombrar, pues, que a la historia de los pigmentos vegetales, de constitución en general tan compleja, se hallen ligados tan notables nombres en la evolución de la química, como los de Roberto Boyle, Juan Jacobo Berzelius, Federico Augusto Kekulé, Adolph Baeyer, Carl Graebe y Carl Liebermann, y los de Richard Willstätter, William Henry Perkin Robert Robinson.

Actualmente se nota un aumento en el interés por estudiar los

componentes fundamentales de nuestras plantas. Son varios los estudiosos que han hecho y continúan haciendo investigaciones en ese sentido, realizando aportes importantes para su conocimiento.

En esta línea destaca el trabajo del Doctor Segundo Gibaja Oviedo, eximio catedrático de Química Orgánica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, que en esta oportunidad nos presenta con notable criterio didáctico "*Pigmentos Naturales Quinónicos*".

La obra comienza con una descripción de las quinonas naturales que, como sabemos, se han aislado de un considerable número de pigmentos caracterizados como quinonas de las plantas superiores e inferiores y unos pocos miembros se han encontrado en organismos animales. Pasa revista a las quinonas: benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas. Igualmente, como se ocupa de las benzoquinonas y dibenzoquinonas que se han encontrado como pigmentos de hongos. La *fumigatina*, aislada de *Aspergillus fumigatus*, junto con la correspondiente hidroquinona; el compuesto análogo *espinulosina* obtenida del mismo hongo, y edemas de *Penicillium spinulosum*. Otro pigmento natural es la *fenicina*, una dibenzoquinona aislada de *Penicillium phoeniceum*. La *rapanona* es un homólogo superior con dos metilenos más en la cadena lateral, que se encuentra en *Rapanea maximowiczia* y en *Oxalis purpurata*, con poder antihelmíntico. El pigmento *perezona*, aislado de varias especies de *Perezia*, ofrece un interés singular porque su estructura es divisible en unidades de isopreno, por lo que debe considerarse como una quinona de la serie sesquiterpénica.

Sigue la descripción con las a-naftoquinonas: la *lawsona*, que ha resultado idéntica a la 2-oxinaftoquinona-1, 4, que tiñe la lana y la seda en tonos anaranjados. La *juglona*, que se encuentra en la cáscara de las nueces verdes, *Juglans regia*, en su mayor parte en forma de a-hidrojuglona, forma cetónica del producto de reducción normal o hidroquinona correspondiente; el hidro derivado incoloro se oxida rápidamente al aire y la quinona resultante mancha la piel, probablemente porque los grupos activos de las proteínas se adicionan al sistema quinónico.

De fuentes naturales se han aislado dos mono-oxi-derivados de la 2-metil naftoquinona-1,4: la *plumbagina*, de diversas especies de *Plumbago* y el *ftiocol* ó 2-oxi-3-metil naftoquinona, aislada de *Mycobacterium tuberculosis*, que puede haberse formado en el curso

del proceso de aislamiento, por degradación de algún factor del tipo de vitamina K y como consecuencia de la saponificación que se realiza previamente con hidróxido de potasio en alcohol. Los pigmentos *droserona* y *oxi-droserona* se encuentran bajo la cubierta externa de la raíz bulbosa de *Drosera whittakeri*. El *equinocromo A*, es el pigmento de los huevos del erizo de mar, de interés por las notables funciones biológicas que ejerce. El *Lapachol*, materia colorante amarilla y cristalina que se encuentra en diversos leños o maderas, pigmento caracterizado por Hooker como una 2-oxi-naftoquinona-1, 4.

Sigue a esta descripción y estudio las antraquinonas, que constituyen el grupo más numeroso de las quinonas naturales, base de una importante cantidad de colorantes: la *alizarina*, 1,2-dihidroxiantraquinona, sustancia colorante de gran aplicación en tintorería y usada desde épocas lejanas, extraída de un arbusto *Rubia tinctorium*, que se fija a la fibra mediante mordientes, dando una laca roja con los compuestos de aluminio y estaño y una laca violeta con las sales férricas. La *barbaloina*, principio activo purgante del acíbar o aloe, le caracteriza igual que la hexosilantrona. La cadena lateral que contiene es un grupo D-glucopiranosilo y la sustancia es un derivado C-glucosílico.

El carmín es un colorante preparado con el principio colorante que se encuentra en los cuerpos desecados de las hembras del insecto *Dactylopius coccus Costa* (cochinilla). Antes del desarrollo de la industria de colorantes sintéticos derivados del alquitrán de hulla, la cochinilla era un colorante importante utilizado para teñir la lana y seda con mordiente. El colorante es rojo de por sí, pero se pueden obtener tonos carmín, escarlata y violeta, variando el mordiente. El principio colorante es el ácido carmínico que se extrae con agua; cristaliza en agujas de color rojo brillante y tiene por fórmula empírica $C_{22}H_{20}O_{13}$. Es un ácido antraquinoncarbo-xílico oxhidrilado con cadena lateral de azúcar. El producto de la fusión alcalina, la coccinina, de la misma manera que la antrona está relacionada con la antraquinona. La *hipericina* es un pigmento de color violeta oscuro con fluorescencia roja que se encuentra en diversas plantas del género *Hypericum*, hierba de San Juan, "corazoncillo". El pigmento es una naftodiantrona con dos grupos metilo y seis oxhidrilos.

Con lo anterior, hemos querido citar algunos ejemplos, de los muchos que nos presenta el Doctor Gibaja, y con los que acompaña en cada producto, ejemplos de la flora Peruana.

e

Sigue a esta importante descripción el Capítulo IV referente a “Extracción de Quinonas”: comienza por la extracción con solventes y continúa con extracción con soluciones alcalinas, cromatografía en columna, adsorbentes, solventes, elusión, cromatografía en capa gruesa, cromatografía en capa delgada; técnicas de extracción, aislamiento y purificación. El Capítulo V está dedicado a la “Identificación de Quinonas” y el Capítulo VI, extenso, dedicado a la “Tecnología e Industrialización”, trata de la cochinilla peruana, y sus productos derivados, y la obtención de ácido carmínico por los métodos de Schutzenberger, Schunck-Marchlewski, Gibaja-Montes, y de Forgiós; variedad de carmines comerciales, plantas tintóreas teñido con colorantes naturales, etc.

En el orden general, el autor ha incorporado importantes reseñas bibliográficas, completando este admirable trabajo, con ilustraciones y excelentes fotografías.

Dr. Juan de Dios Guevara R.

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos naturales quinónicos son metabolitos elaborados por las plantas superiores, los líquenes, los hongos, los artrópodos y por algunos insectos tintóreos.

La característica de los pigmentos quinónicos es su color; éste va del amarillo, pasando por el anaranjado y el rojo, al negro.

Las metil, díalquil y metoxi-benzoquinonas son producidas por los artrópodos; la espinulosina, fumigatina, terfenilquinonas, etc., son elaboradas por los hongos, en tanto que, las dalbergionas, perezonas, etc., se encuentran en un reducido grupo de plantas superiores.

Las naftoquinonas como la plumbagina, la juglona, las lapachonas, etc., se encuentran distribuidas en las plantas superiores. Los equinocromos se hallan en los erizos y estrellas de mar.

Las antraquinonas constituyen el grupo más numeroso de los pigmentos quinónicos, que se encuentran en diversos géneros y especies de las familias de las: *Rubiáceas*, *Poligonáceas*, *Leguminosas*, *Liliáceas*, etc., y en los insectos tintóreos de la familia de los *Coccidos* como el *Dactylopius coccus* Costa la “cochinilla” del cual se obtiene el ácido carmínico que se utiliza para dar color a los alimentos, fármacos, cosméticos y como un recurso para el teñido de la lana mordentada.

Se ha revisado en la literatura de estas quinonas, sus propiedades químicas, aplicaciones y fuentes naturales.

Las quinonas descritas en este trabajo están acompañadas de una relación de plantas de la flora peruana, que siendo del mismo género que las especies de la flora foránea, son fuentes promisoras para la obtención de quinonas.

II

En las Partes IV y V, se describen los métodos de extracción, aislamiento y purificación. También se presenta las técnicas de identificación por métodos químicos y espectroscópicos.

En “Tecnología”, intentamos proporcionar las fórmulas y procedimientos para obtener pigmentos quinónicos y su transformación en productos derivados.

Para el carmín preparado por el método de Forgios-2, se presenta la fórmula estructural que hemos adoptado.

También se acompaña una relación de las plantas de la flora del Perú, empleadas como recurso para el teñido artesanal de la lana mordentada; y otra de aquellas plantas conocidas en la medicina tradicional, por su aplicación directa como laxantes.

La parte VII tiene dos apéndices, I “Reactivos, soluciones y solventes” y el II “Desecación y agentes desecantes”.

A mi esposa con el amor de siempre.

C O N T E N I D O

I N T R O D U C C I Ó N

I

B E N Z O Q U I N O N A S

1.01. Benzoquinona, 1.02 Benzoquinonas producidas por artrópodos, 1.03. 2,6-Dimetilbenzoquinona, 1.04. Flora peruana, 1.05. Espinulosina, 1.06 Fumigatina, 1.07. Ácido polipórico, 1.08. Flora peruana, 1.09. Atromentina, 1.10. Embelina, 1.11. Rapanona, 1.12. Flora peruana, 1.13. Cartamona, 1.14. Primina, 1.15. Perezona, 1.16. Hidroxiperezona, 1.17. Flora peruana, 1.18. Plastoquinonas, 1.19. Flora peruana, 1.20. Ubiquinonas, 1.21. 6,7-Dihidroroyleanona, 1.22. Flora peruana, 1.23. R-4 y S-4-Metoxidalbergionas, 1.24. Flora peruana, 1.25. Fenicina. Referencias.

II

N A F T O Q U I N O N A S

2.01. Lawsona, 2.02. Flora peruana, 2.03 Plumbagina, 2.04. Flora peruana, 2.05. 7-Metiljuglona, 2.06 Flora peruana, 2.07 Juglona, 2.08. Flora peruana, 2.09. Lapachol, 2.10. Flora peruana, 2.11. Alcanina y Alcanan, 2.12. Flora peruana, 2.13. Lomatiol, 2.14. Flora peruana, 2.15. Droserona e Hidroxidroserona, 2.16. Vitamina K, 2.17. Flora peruana, 2.18. Diosquinona, 2.19. Flora peruana, 2.20. Equinocromos, 2.21. Fauna marina peruana, 2.22. Diospirina, 2.23. Mamegaquinona, 2.24. Flora peruana. Referencias.

III

ANTRAQUINONAS

3.01. Tectoquinona, 3.02. Flora peruana, 3.03. 2-Hidroxiantraquinona, 3.04. Flora peruana, 3.05. Alizarina, 3.06. Flora peruana, 3.07. Xantopurpurina, 3.08. Flora peruana, 3.09 Rubiadina, 3.10. Flora peruana, 3.11. Munjistina, 3.12. Flora peruana, 3.13. Fomarina, 3.14. Questina, 3.15. 1,8-Dihidroxiantraquinonas, 3.16. Crisofanol, 3.17. Flora peruana, 3.18. Aloe-emodina, 3.19. Flora peruana, 3.20. Reina, 3.21. Flora peruana, 3.22. Fisciona, 3.23. Flora peruana, 3.24. Teloschistina, 3.25. Flora peruana, 3.26. Fallacinal, 3.27. Ácido parietínico, 3.28. Purpurina, 3.29. Flora peruana, 3.30. Seudopurpurina, 3.31. Flora peruana, 3.32. Eritroglaucina, 3.33. Helmintosporina, 3.34. Endocricina, 3.35. Emodina, 3.36. Flora peruana, 3.37. 7-Cloro-emodina, 3.38. Fragilina, 3.39. Insectos tintóreos, 3.40. Ácido quermésico, 3.41. Ácido carmínico, 3.42. Díantronas, 3.43. Flora peruana, 3.44. Biantraquinonas, 3.45. Flora peruana, 3.46. Quinonas policíclicas, 3.47. Hipericina, 3.48. Flora peruana. Referencias.

IV

EXTRACCIÓN DE QUINONAS

4.01. Extracción con solventes, 4.02. Extracción con soluciones alcalinas, 4.03. Cromatografía en columna, 4.03.1. Adsorbentes, 4.03.2. Solventes, 4.03.3. Elusión, 4.04. Cromatografía en capa gruesa preparativa, 4.04.1. Cromatografía en capa delgada analítica, 4.05. Técnicas de extracción, aislamiento y purificación, 4.05.1. Benzoquinonas, 4.05.2 Naftoquinonas, 4.05.3. Antraquinonas, 4.06. Extractores. Referencias.

V

IDENTIFICACIÓN DE QUINONAS

5.01. Ensayos preliminares, 5.01.1. Solubilidad en carbonato y bicarbonato-sódicos, 5.01.2. Solubilidad en solución de hidróxido de sodio al 5%. 5.01.3. Acetato de magnesio, 5.01.4. Reacción de Bornträger, 5.01.5. o-Fenilendíamina, 5.01.6. Reducción, 5.01.7.

Ensayo de Beilstein, 5.02. Preparación de derivados, 5.02.1 Acetilación, 5.02.2. Metilación, 5.02.2.1 Metilación con sulfato de metilo, 5.02.2.2. Metilación con diazometano, 5.03. Reacciones químicas, 5.03.1. Reacciones de oxidación, 5.03.1.1. Oxidación con permanganato de potasio, 5.03.1.2. Oxidación con ácido crómico, 5.03.1.3. Oxidación con peróxido de hidrógeno, 5.03.1.4. Oxidación del ácido carmínico, 5.03.1.5. Oxidación con bióxido de manganeso, 5.03.1.6. Oxidación con óxido de plata, 5.03.1.7. Reacción del yodoformo, 5.03.2. Desmetoxilación, 5.03.3. Destilación seca con cinc en polvo, 5.03.4. Descarboxilación térmica, 5.04. Métodos espectroscópicos, 5.04.1. Ultravioleta-visible, 5.04.2. Infrarrojo, 5.04.3. Resonancia magnética nuclear, 5.04.4. Espectroscopía de masas. Referencias.

VI

TECNOLOGÍA

6.01. La cochinilla peruana, 6.02. Productos derivados de la cochinilla, 6.03. Extractos de cochinilla, 6.04. Especificaciones del extracto colorante de cochinilla, 6.04.1 Extracto colorante de cochinilla N° 1, 6.04.2 Extracto colorante de cochinilla N° 2, 6.04.3 Extracto colorante de cochinilla N° 3, 6.04.4 Extracto colorante de cochinilla N°4, 6.04.5 Extracto colorante de cochinilla N° 5, 6.05. Obtención de ácido carmínico, 6.05.1. Método de Schutzenberger, 6.05.2. Método de Schunck-Marchlewski, 6.05.3. Método Japonés, 6.05.4. Método de Gibaja-Montes, 6.05.5. Método de Forgios-1, 6.06. Productos derivados del ácido carmínico, 6.06.1. Acetato, 6.06.2. Fluorados, 6.06.3. Sal carmínica citro amoniacal, 6.06.4. Sal carmínica amoniacal glicerizada, 6.06.5. Lacas del ácido carmínico, 6.06.5.1. Carmínato de calcio, 6.07. Carmín de cochinilla, 6.07.1. Fórmulas estructurales del carmín, 6.08. Preparación del carmín, 6.08.1. Método Alemán, 6.08.2. Método de Carré, 6.08.3. Método Francés, 6.08.4. Método Inglés, 6.08.5. Método de Thorpe, 6.08.6. Método de Forgios-2, 6.08.7. Método de Robin, 6.08.8. Método Americano, 6.09. Carmínes comerciales, 6.09.1. Especificaciones, 6.10 Color y fuerza de tinte, 6.11. Variedad de carmínes comerciales, 6.11.1. Carmín BPC 60-64% AC, 6.11.2. Carmín 50% AC, 6.11.3. Carmín 40% AC, 6.11.4. Carmínes hidrosolubles, 6.11.4.1. Carmín hidrosoluble 40% AC, 6.11.4.2. Carmín líquido hidrosoluble 33% AC, 6.11.4.3. Carmín líquido hidrosoluble 5% AC, 6.11.4.4. Carmín líquido glicerizado 5% AC, 6.11.4.5. Carmín líquido hidrosoluble 4% AC, 6.11.4.6. Carmín líquido hidrosoluble 3.5% AC,

6.11.4.7. Carmín glucosado hidrosoluble, 6.11.4.8. Carmín azucarado, 6.12. Fórmulas para colorear alimentos, 6.12.1. Colorear alimentos cárnicos, 6.12.2. Colorear embutidos, 6.12.3. Colorear salchichas, 6.12.4. Colorear gelatinas y helados, 6.12.5. Colorear cerezas (fórmula 1), 6.12.6. Colorear cerezas (fórmula 2), 6.2. Plantas tintóreas, 6.3. Teñido de lana con colorantes naturales, 6.3.1. Mordentado de la lana, 6.3.2. Efecto de los reactivos en el teñido, 6.3.3. Reactivos para teñir 100 g. de lana, 6.3.4. Preparación de la lana para el teñido, 6.3.5. Fórmulas para teñir lana, 6.3.5.1. Rojo intenso, 6.3.5.2. Rojo carmesí, 6.3.5.3. Rojo, 6.3.5.4. Violeta oscuro, 6.3.5.5. Violeta, 6.3.5.6. Castaño oscuro, 6.3.5.7. Castaño claro, 6.4. Plantas laxantes, 6.4.1. Preparación de extractos laxantes, 6.4.1.1. Extracto laxante de *Cassia alata* L., 6.4.1.2. Extracto laxante de *Cassia tora* "ayaporoto". Referencias.

VII

APÉNDICE I

REACTIVOS SOLUCIONES Y SOLVENTES

APÉNDICE II

DESECACIÓN Y AGENTES DESECANTES

ÍNDICE GENERAL