

Comparación de la estabilidad de ciertas antocianidinas y antocianinas en presencia de disoluciones diluidas de cloruro férrico

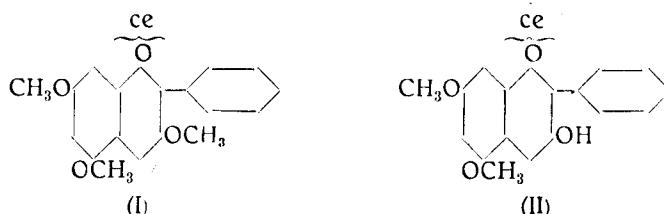
por

Robert Robinson y Andrés León

PRESENTADO POR D. OBDULIO FERNÁNDEZ EN LA SESIÓN DEL 9 DE DICIEMBRE DE 1931.

En 1927, Karrer y sus colaboradores Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt y P. Monsarrat-Toms (1), al estudiar la acción del agua oxigenada sobre algunas antocianidinas y antocianinas, llegaban a la conclusión de que aquellas que tienen grupos hidroxilos libres en posición 3 eran más fácilmente oxidadas que las que, por tener bloquedo el oxhidrilo en esta posición, bien por restos de azúcares o por grupos metilos, estabilizan la parte de la molécula en que tiene lugar en primer término la oxidación.

Conforme a esta conclusión, se ha visto que de las dos antocianidinas (I) y (II) preparadas sintéticamente el compuesto (II) con hidroxilo libre en posición 3, es mucho más fácilmente exciñdido por el agua oxigenada que el compuesto (I).



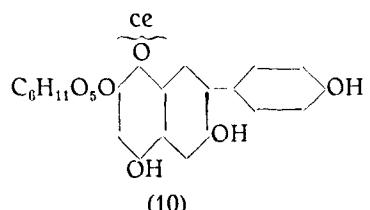
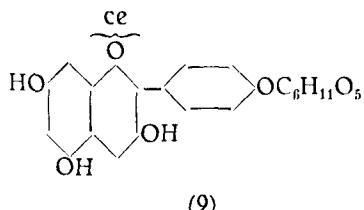
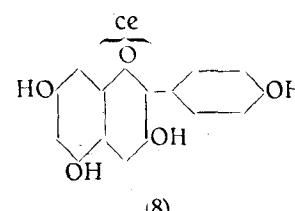
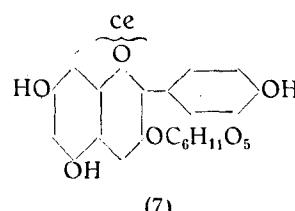
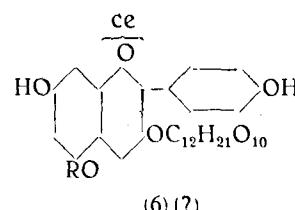
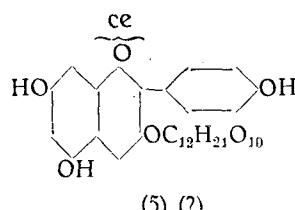
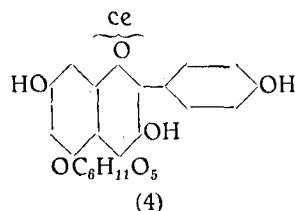
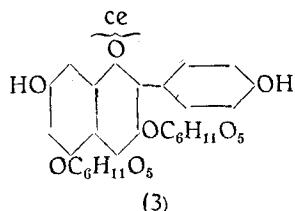
Nosotros, operando con disoluciones diluidas de cloruro férrico, hemos probado su acción oxidante sobre un gran número de sustancias y hemos encontrado que en todos los casos en que hay hidroxilos libres en

(1) *Helv. Chim. Acta* 10-729.

posición 3 las disoluciones de antociánidas o antociáninas pierden rápidamente su color, mientras que las que no tienen oxhidrilo en esta posición o lo tienen modificado presentan una relativa estabilidad.

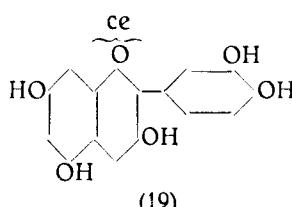
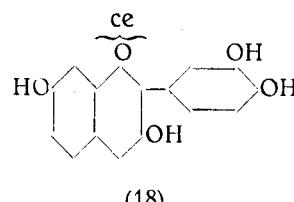
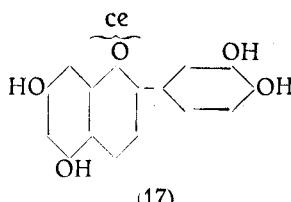
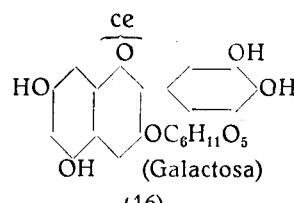
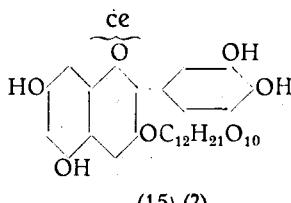
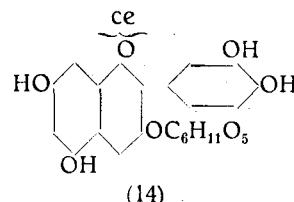
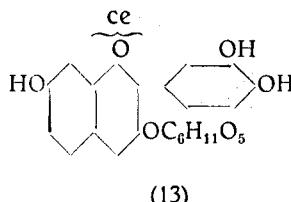
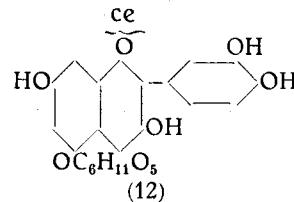
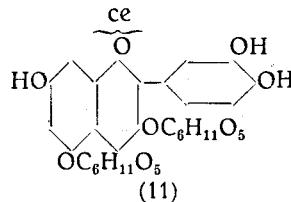
La prueba se ha hecho en sustancias pertenecientes a las series de pelargonidina, cianidina y delphinidina.

En la serie de pelargonidina se ha ensayado los cloruros de pelargonidina (3), pelargonina (4), salvinina (5), monardina (6), calistefina (7), pelargonidina (8) y glucósidos 4 y 7 de pelargonidina (9) (10).



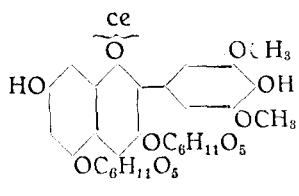
Se ha encontrado que los productos (4), (8), (9) y (10) son atacados rápidamente, decolorándose, mientras que los otros lo son con mucha lentitud.

En la serie de cianidina fueron ensayados los siguientes cloruros: de cianina (11), cianenina (12), fisetinina (13), crisantemina (14), meco-cianina (15), idaeina (16), luteolinidina (17), fisetinidina (18) y cianidina (19).

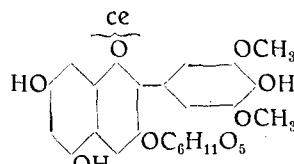


Los resultados encontrados son que (12), (18) y (19) se decoloran con rapidez y los otros lo son mucho más lentamente.

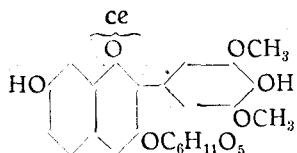
En la serie de malvidina se ensayaron las siguientes especies: malvina (20), oenina (21), reso-oenina (22), malvidina (23) y malvenina (24).



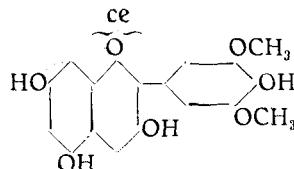
(20)



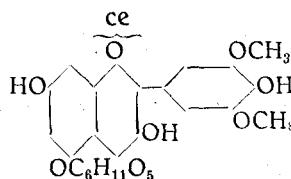
(21)



(22)



(23)



(24)

Malvidina y malvenina se decoloran en 5-10 minutos, mientras que las otras permanecen inalteradas durante varios días.

Las antocianinas de la serie de pelargonidina y malvidina son mucho más estables que las de la serie de cianidina. Parece ser que en este caso la oxidación y destrucción de la molécula se debe iniciar en los hidróxilos próximos del núcleo del catecol. Pero aun en esta serie, el efecto del hidroxilo en posición 3 se marca perfectamente.

El hecho de que los pigmentos naturales pelargonina, cianina y malvina demuestren por esta reacción que no contienen hidroxilo libre en posición 3 y por otra parte el haber caracterizado el glucósido 5 de pelargonidina como idéntico a la pelargonina obtenida por Willstätter y Bolton por hidrólisis parcial del pigmento natural, pelargonina, nos fuerza a considerar estos pigmentos naturales como di-monoglucósidos 3-5 de las respectivas antocianidinas (3) (11) (20).

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Cloruro de pelargonenina.

Se ha preparado a partir del aldehido floroglucínico dibenzoilado, condensándole con la aceto-bromoglucosa, realizando la hidrolisis del producto y condensando el cuerpo hidrolizado con la dihidroxi-w-4 acetofenona.

Cloruros de los glucósidos en posición 5 de malvidina y cianidina.

Se han obtenido aplicando el método seguido para el cloruro de pelargonenina (1), substituyendo la dihidroxi-w-4-acetofenona por la dihidroxi-w-4 dimetoxi-3-5 acetofenona y la trihidroxi-w-3-4-acetofenona, respectivamente. Ambas antocianinas serán descritas con todo detalle en una próxima publicación. Fueron purificadas pasando por sus pícratos y sus disoluciones se comprobó estaban completamente libres de antocianidinas por el hecho de que el éter no extrae nada de una solución acuosa que contenga ácido pícrico.

El cloruro de cianenina (glucósido en posición 5), se ha obtenido también en solución, por hidrolisis parcial del cloruro de cianina. La dificultad de esta operación reside en la propiedad del cloruro de cianina puro de ser muy soluble aún en disoluciones calientes de ácido clorhídrico de concentración moderada.

Para evitar esto hicimos un ensayo usando cloruro de cianina crudo, del cual obtuvimos ciertamente el monoglucósido, pero debido a la presencia de impurezas azules, no se pudo comparar con la solución del producto sintético.

0,5 grs. de cianina bien cristalizada procedentes de flores de dalia color rojo intenso se disolvieron en caliente en 500 c. c. de ácido clorhídrico al 0,5 %. Entonces se agregaron poco a poco (15 minutos) 100 c. c.

(1) León, Robertson, Robinson y Seshadri, J. C. S. 1931-2672.

de ácido clorhídrico de $\text{d} = 1,6$ y la mezcla se calentó durante una media hora. La solución fué primero agitada con alcohol amílico y luego diluida con 1.500 c. c. de solución de ácido pícrico saturada. Se extrajo el conjunto con cicloexanona (500 c. c.) y se agregó más ácido pícrico (25 gramos). La solución de cicloexanona fué separada y filtrada a través de un gran filtro de pliegues mojado en cicloexanona y luego agitada con 100 c. c. de ácido clorhídrico al 0,5 % y diluida con 200 c. c. de éter de petróleo. La solución acuosa ácida filtrada se extrajo repetidas veces con éter que contenía ácido pícrico, hasta que no se extrajo más pícrato de cianidina. Se separó el éter remanente en la solución acuosa por ebullición de ésta a presión reducida y entonces se extrajo la solución varias veces con dietilcetona agregando ácido pícrico en cada caso. Las soluciones de dietilcetona se separaron, se filtraron a través de un filtro mojado con dietilcetona y diluidas con gran cantidad de benceno se agitaron con ácido clorhídrico al 0,5 % con el fin de extraer el monoglucósido. La solución acuosa fué lavada repetidamente con benceno y por último filtrada. Tiene el color rojo de cianina, quizás un poco más azul que ésta. Desde luego estaba completamente libre de cianidina. A juzgar por el número de distribución, contenía el monoglucósido puro. La comparación con el producto sintético se hizo de la siguiente manera; una porción de la solución se extrajo con alcohol butílico que previamente se había puesto en equilibrio con solución de clorhídrico al 0,5 % y se encontró que el número de distribución fué muy alto. Esta solución se diluyó hasta 50 c. c. con alcohol butílico saturado de solución clorhídrica al 0,5 % y se comparó colorimétricamente con una solución semejante preparada con el producto sintético. La cantidad de este último fué de 27,5 c. c. Se midieron cuatro porciones de 6 c. c. por medio de una bureta y se agregó a cada solución 1, 2, 3 y 4 c. c., respectivamente, de bien medido benceno. Se agregó entonces 6 c. c. de solución clorhídrica al 0,5 % a cada uno de los ocho tubos y se agitó bien su contenido. El acuerdo del número de distribución en las dos series fué completo.

El glucósido 5 da una bella coloración azul puro con carbonato sódico, y como el producto de la hidrolisis de cianina da un color tan brillante y azul como lo da la misma cianina, es necesario pensar que crisantennina no es el producto de la hidrolisis parcial. Este es el único argumento de los que conocemos que puede sostener el punto de vista de considerar cianina como un diglucósido en posición 5, en oposición a la hipótesis de los di-monoglucósidos en posición 3-5, pero es insuficiente para hacer cambiar nuestra manera de pensar, puesto que todas las otras pruebas evidencian la estructura dimonoglucósida 3,5.

Estabilidad con disoluciones de cloruro férrico.

El cloruro de pelargonina sintético (2,002 mgrs.) se disolvió en 50 c. c. de disolución clorhídrica al 1 % y esta disolución se concordó con disoluciones (50 c. c.) de los cloruros de pelargonina, salvinina, monardina y pelargonidina. En experimentos hechos en otro tiempo se compararon las disoluciones semejantes de calistefina, pelargonidina y los glucósidos 4' y 7 de pelargonidina.

La solución de cloruro férrico empleada fué de 5 grs. de sal anhidra en 2.000 c. c. de agua que contenía una gota de clorhídrico (0,125 %). Su color era amarillo-pardo. 50 c. c. de esta solución se agregaron a cada 50 c. c. de las soluciones de antocianos.

Todas las soluciones, con excepción de cuatro, se decoloran rápidamente, siendo la decoloración completa a los 35 minutos. Las soluciones de calistefina, pelargonina, monardina y salvinina (Karrer ha supuesto que monardina y salvinina son idénticas a pelargonina) permanecen sin alterar a los tres días.

En la serie de cianidina se hizo la comparación de un modo análogo; 2,25 mgrs. de cloruro de cianina se disolvieron en 50 c. c. de solución clorhídrica al 0,5 %, y esta solución se tomó como tipo para concertar a ella las otras. (El glucósido 5 procedente de la hidrolisis se probó independientemente en otra ocasión, dando el mismo resultado.) Tres minutos después que las soluciones fueron mezcladas el glucósido 5 sintético fué destruido; en 10 minutos le siguen fisetinidina y cianidina. Cianina, fisetinina y crisantemina fueron poco a poco oxidados casi a la misma velocidad; en 1 hora y 35 minutos el color casi desapareció. Luteolinidina fué más estable y el color duró algunas horas. Las antocianinas de la serie de pelargonidina y malvidina son mucho más estables que las de la serie de cianidina. Mecocianina e idaeina (sintética) muestran la misma conducta en esta prueba que cianina.

En la serie de malvidina se usaron soluciones aún más diluidas (aproximadamente 1,25 mgrs. de cloruro de oeina en 50 c. c.). Malvina, oeina y reso-oeina permanecen inalteradas durante tres días y el color después va disminuyendo progresivamente en el curso de 10 días hasta un azul rosado muy débil.

Uno de nosotros desea agradecer a la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid la concesión de una prórroga por tres meses de la pensión Ramsay, lo cual le ha permitido tomar parte en estas investigaciones.

Dyson Perrins Laboratory. Oxford.