

## SECCIÓN LABORATORIOS DE LA FACULTAD

### Datos químicos sobre el "Lilium Tigrinum" Sawl

Por el Dr. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Este estudio no comprende el vegetal entero cuyo nombre le sirve de título, ni siquiera un órgano de dicha planta, sino simplemente el polen de sus flores y solo es una contribución a su completo conocimiento.

Es el *Lilium tigrinum* Sawl planta de adorno originaria de la China y del Japón, que en nuestro clima florece en los meses de enero y febrero. Alcanza hasta 1<sup>m</sup>,70 de altura y posee hojas lanceoladas que presentan en su axila un bulbo oscuro. Las flores son numerosas, de color rojo naranjado con puntos negros y están dispuestas en panoja terminal.

El polen de estas flores, de color rojo pardo, llama la atención por su abundancia y por la persistencia de las manchas insolubles en agua, de tinta rojo capuchina y de tacto grasoso que sobre la piel produce, siendo estos caracteres los que me indujeron a estudiar el material que recogiera en cosechas sucesivas sobre plantas cultivadas en La Plata.

Al buscar datos que me orientasen en mi tarea, respecto de esta sustancia tintórea aparente, solo hallé una referencia de las anteras del *Lilium speciosum kratzeri*, reconocidas por el profesor J. J. Hummel como capaces de teñir el algodón con el auxilio de mordiente (sales de aluminio) con tinte amarillo pálido (1) y una nota curiosa de Jeffries Wymann (2) sobre los efectos de purgativo, emético y letárgico observados en una niña de corta edad como consecuencia de haber ingerido el polen del *tiger lily* L. Esta última observación me sugirió la posibilidad de encontrar en el polen estudiado un principio activo, como después había de comprobarlo, aunque nada se hablaba al respecto en obras modernas como la de

Bruntz y Jaloux (3), metódica nomenclatura de las sustancias medicamentosas de los diferentes países del mundo, con arreglo a todas las ediciones de los códex oficiales, ni en la de Albert Goris (4) que constituye un archivo bibliográfico precioso dedicado a alcaloides y glucósidos.

El trabajo quedó así perfectamente definido y limitado, dando más importancia al estudio del principio activo, pues el colorante perdió mucho en interés, cuando se comprobaron sus propiedades de tinte efímero y alterable.

Los resultados alcanzados por mí quedan expuestos en los siguientes capítulos, dedicando uno a la materia tintórea y otro al principio activo, cuyo parentesco con el del cólclico aparece como indudable, prestándole un interés especial la circunstancia de hallarse excepcionalmente en el polen de una flor.

#### MATERIA COLORANTE.

Se operó para su extracción, sobre el polen separado de las anteras por medio de un pincel y utilizando flores abiertas en el día, sobre las cuales se hacía la recolección en las horas últimas de la tarde.

Fácilmente se comprobó que la materia colorante es perfectamente soluble en éter de petróleo, éter sulfúrico, bencina, cloroformo, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, alcohol metílico, etílico y amílico con color rojo naranja de tonos variables, aún para idéntica concentración, dando soluciones perfectas pero amarillas en acetona y éter acético, en tanto que la insolubilidad en agua fría y caliente es completa; se disuelve bien en los aceites.

Saturando papel de filtro puro con solución clorofórmica, se obtiene por desecación un color naranja que varía entre los tipos 101 y 106 del código (5) de Klincksieck-Valette y correspondiente al rojo capuchina, mastuerzo de la India (sin.: rojo naranjado, amarillo granadino, amarillo de Persia) núm. 57 del repertorio (6) de Oberthür-Dauthenay. Haciendo lo mismo con solución etérea se obtiene el color rojo capuchina que correspondería al producto comercial del mismo nombre que en el catálogo de Lefranc lleva el número 71.

Se fija mal en la seda y en la lana con tonos variables y pobres partiendo de soluciones alcohólicas y aún utilizando mordientes de aluminio. El lino y el algodón no dan resultado que merezca ser tenido en cuenta, cuando se opera sobre tejidos o hilos comerciales.

Los espectros de absorción se observaron sobre soluciones de una riqueza constante (2 %) para los distintos disolventes con un espectroscopio de visión directa Pellin y siguiendo los modos operatorios clásicos (7), con los resultados que expreso a continuación.

En solución clorofórmica el pigmento engendra dos bandas: una en el rojo que comienza en 675  $\lambda$ , alcanza el máximo en 662 y desaparece en 648  $\lambda$ ; y otra más extensa que comienza en los límites del naranjado 602  $\lambda$ , llega al máximo en 589  $\lambda$  y mantiene la obscuridad hasta el límite del espectro visible. Usando diluciones de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  y  $\frac{1}{16}$  el espectro conserva su carácter aunque naturalmente se debilita la banda primera y el límite de la segunda se desplaza hacia el amarillo (fig. 1).

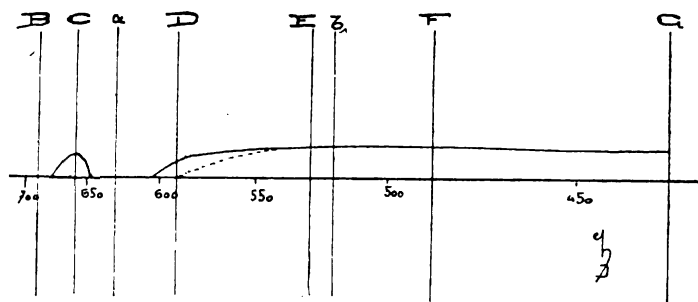


FIG. 1. — Espectro de absorción: solución clorofórmica.

En solución etérea la segunda banda solo adquiere el máximo de intensidad en 568  $\lambda$ ; en solución alcohólica los resultados son idénticos; en cambio la solución acetónica es comparable a la clorofórmica.

Sería imposible encontrar un espectro comparable al observado entre las materias colorantes de origen vegetal conocidas y lo considero por ésto perfectamente característico de la substancia estudiada, dentro de la familia de las antoxantinas, donde por sus reacciones químicas me inclino a clasificarla y más particularmente entre las derivadas de la xantona (8).

Las reacciones químicas, cromáticas y de precipitación se hicieron sobre soluciones alcohólicas de extractos clorofórmicos y bencénicos y sobre papeles de filtro puros impregnados del pigmento y perfectamente secos: así lo indico en el cuadro para permitir la interpretación de los resultados.

Reactivos	Solución alcohólica	Sobre papel
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	azul verdoso	verde → gris → azul fuerte
HNO <sub>3</sub> . . . . .	azul→verde→decoloración	verde con aureola azul
HCl. . . . .	verde → gris	am. pardo sucio
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	enrojece más la solución	aviva el color
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	azul verdoso	azul verdoso
HClO <sub>4</sub> . . . . .	no hay reacción	verdoso
NH <sub>3</sub> . . . . .	no hay reacción	no hay reacción
K(OH). . . . .	nada en frío, en cal. decol.	muy lenta decoloración
OsO <sub>4</sub> . . . . .	pardo, en caliente negro	pardo → negro
H <sub>2</sub> O, Br. . . . .	azul	azul → decoloración
Cl <sub>3</sub> Fe . . . . .	nada en frío, verd. en cal.	lentamente verde
NO <sub>3</sub> Ag . . . . .	no hay reac. en frío y en cal.	no hay reacción
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	no hay reacción	azul
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N . . . . .	no hay reacción	naranja
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .OH . . . . .	no hay reacción	rojo granate fuerte
Cl <sub>3</sub> Au, HCl . . . . .	reducción en frío	verde → azul → violado
Lic. de Fehling	no hay reduc. ni en caliente	---
S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	aviva el color	aviva el color
Zn + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	débil decoloración	----
NO <sub>2</sub> Na + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	verde esmeralda	----

Empleando una solución etérea del colorante y agregándola en capa superpuesta, se obtiene con los reactivos:

Alcohol + iodo . . . . .	ppdo. verdoso obscuro
Id. + Cl <sub>3</sub> Fe . . . . .	id. verde grisáceo
Acido sulfúrico . . . . .	color verde azulado

Fundida la materia colorante con hidrato potásico en crisol de plata y neutralizando la solución acuosa de la masa obtenida, se obtiene un líquido que no reacciona con el acetato plúmbico ni con el cianuro potásico ni con el iodo, dando una coloración rojo vivo con el cloruro fèrrico, un tinte rojo con el alumbre fèrrico y rosa con el sulfato ferroso.



PRINCIPIO ACTIVO.

La solución etérea de la substancia colorante abandona, una vez concentrada al quinto de su volumen, cristales amarillos aciculares y prismáticos en haces radiados, que lavados con éter conservan su color. La solución clorofórmica no abandona esos cristales sino por evaporación completa y aunque son perceptibles en la masa amorfa del colorante no pueden utilizarse para caracterizarlos, por lo cual todo el trabajo se realizó sobre los obtenidos por el primer procedimiento.

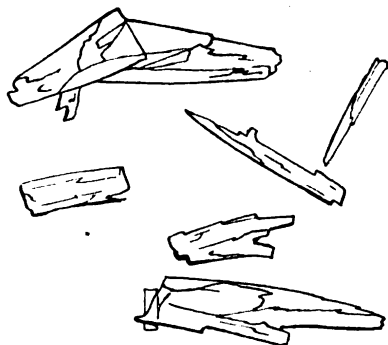


FIG. 2. — Cristales aislados y en maclas.

Examinados con el microscopio, previa disgregación de los haces radiados, aparecen los cristales como fragmentos prismáticos (fig. 2) con clivaje irregular, de color amarillo limón, de relieve medio y dotados de dicroísmo bien visible que oscila entre la tinta amarillo verdosa y el color azul pálido. Dan una tinta de polarización elevada, presentan extinción recta y poseen signo negativo en su birrefringencia, no pudiendo observarse figuras en luz polarizada convergente en ningún ejemplar, sin duda por tratarse de secciones paralelas al plano de los ejes. Deben clasificarse en el sistema rómbico y la medida de los índices de refracción por el método de Schroeder van der Kolk modificado dió:

Ng 1.64 . . . . . 1.63  
Np 1.62 . . . . . 1.61

y al buscar términos de comparación en medidas realizadas para otros alcaloides, encontré en la obra de Kley (9) atribuidas a la colchicina los índices 1.63 y 1.65 con signo negativo, como las más vecinas de las encontradas por mí para el principio estudiado, coincidencia que había de confirmarse en las reacciones químicas, aunque debo suponer que el autor quiso referirse a medidas hechas sobre colchiceína y no sobre colchicina por ser ésta amorfa.

Ensayado el principio en cuanto a su solubilidad se caracterizó como insoluble en agua, éter de petróleo, sulfuro de carbono, éter acético, tetracloruro de carbono y alcohol amílico, siendo muy escasamente soluble en alcohol metílico y etílico, acetona y cloroforno.

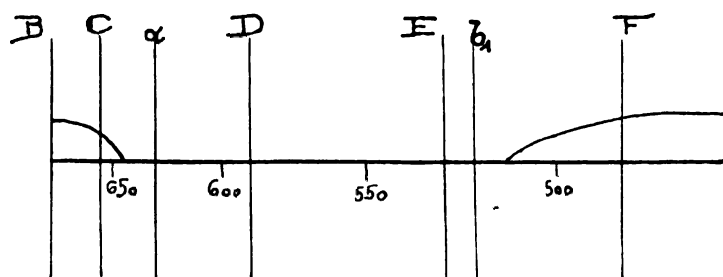


Fig. 3. — Espectro de absorción de la solución sulfúrica.

Estos caracteres de solubilidad no permiten realizar con esta sustancia gran número de reacciones que exigen el estado de solución para ser observadas, pero he reunido un número suficiente para fundar una conclusión como se verá a continuación.

Operando sobre cristales en vidrios de reloj, no se obtiene resultado alguno con los reactivos de Dragendorff, Marmé, Mayer, Boucharlat y Keller, ni en frío ni en caliente, no produciendo tampoco efecto alguno visible el ácido clorhídrico, fosfoantimónico, fosfórico, fórmico, láctico, acético, iodhídrico, fluosilícico, hidroclore-platínico, pícrico y pierolónico.

En cambio, reaccionan en forma característica los cuerpos siguientes:

*Acido sulfúrico.* — Produce solución amarilla, de coloración intensa que a las 24 horas vira al amarillo verdoso con fluorescencia notable y que observada en el espectroscopio presenta dos bandas

de absorción, una que comienza en los límites del espectro visible (región del rojo) y termina en  $642 \lambda$  y otra que se inicia en  $512 \lambda$ , adquiere intensidad media en  $506 \lambda$ , llega a la obscuridad en  $494 \lambda$  y continúa hasta el violeta extremo (fig. 3).

La solución sulfúrica abandonada al aire — facilitando su hidratación — presenta cristales de color amarillo obscuro, solubles en alcohol y por evaporación de éste, recrystalizan con formas que re-

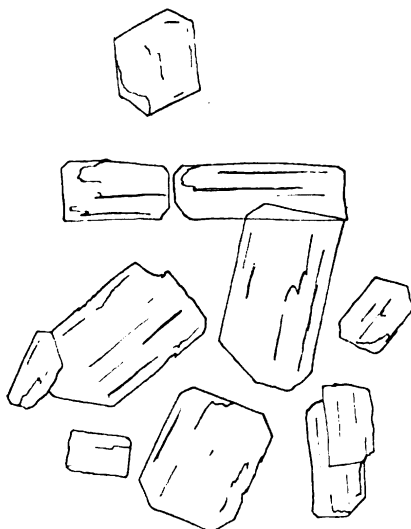


FIG. 4. — Cristales que abandona la solución alcohólica del ataque con  $H_2SO_4$ .

produzco en el dibujo (fig. 4) tablas y prismas incoloros, de escaso relieve, birrefringentes, con extinción oblicua y tinta de polarización baja.

Si a la solución sulfúrica reciente se le superpone en tubo de ensayo, sin mezclar, ácido nítrico concentrado, el líquido presenta por algunos instantes de arriba abajo:

1. Capa incolora
2. Anillo rojo violado.
3. Anillo verde con intensa fluorescencia.
4. Capa amarilla.

Esta reacción, que comprobé como muy sensible, es de gran belleza y sobre ella he de insistir al discutir resultados.

*Acido nítrico.* — Disuelve el principio activo con coloración rojo parda, estable y por evaporación lenta abandona cristales aislados y en maclas de formas características (fig. 5), de color amarillento, dotados de poco relieve, birrefringentes, con extinción oblicua ( $62^\circ$ ) y con tinta de polarización baja.

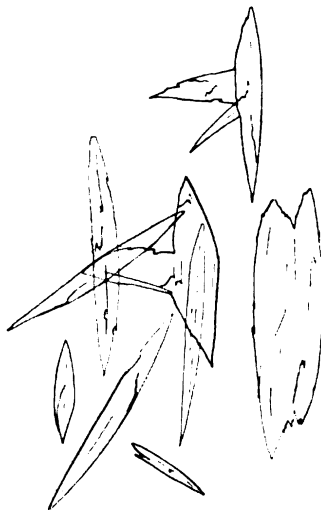


Fig. 5. — Cristales que abandona la solución en  $\text{HNO}_3$ .

*Acido perclórico.* — Solución amarilla estable.

*Acido sulfúrico + ácido nítrico* (Hertel). — Solución pardo-violácea que por adición de hidrato potásico vira al amarillo pardo claro.

*Acido sulfúrico + molibdato sódico* (Frohde). — Solución amarillo verdosa que vira al verde, formándose en los bordes un precipitado pardo amorfo.

*Amoníaco.* — Solución amarilla que por evaporación lenta abandona residuo cristalino incoloro. El líquido amarillo posee un espectro de absorción idéntico al observado en la solución sulfúrica cuyo diagrama he indicado más arriba.

*Hidrato potásico.* — Solución amarilla estable.

*Carbonato sódico.* — Líquido amarillo que precipita lentamente en copos pardos.

*Cloruro de oro.* — Precipitado cristalino muy brillante y opaco, dominando formas del sistema cúbico (fig. 6).

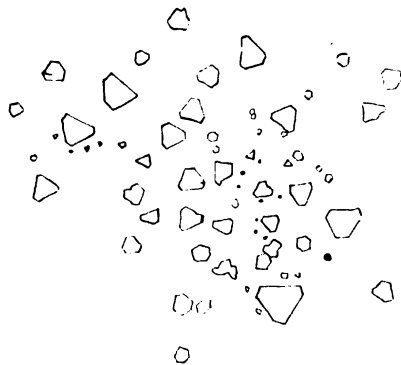


FIG. 6. — Cristales que produce el  $\text{Cl}_3\text{Au}$ ,  $\text{HCl}$ .

*Cloruro ferrico.* — Líquido de color pardo.

*Hidrato sódico y clorhidrato de hidroxilamina* (Kippenberger). — Líquido amarillo fuerte que después de 24 horas toma tinte naranjado.

*Piridina.* — Solución amarilla que por evaporación espontánea, abandona residuo cristalino amarillo en haces y agregados granulares radiados de tinta elevada de polarización.

*Acido tricloracético.* — En frío no hay reacción; en caliente el líquido se tinte de amarillo fuerte que por evaporación vira a verdoso en el residuo, siendo éste soluble en agua y alcohol.

Como la cantidad de que disponía en total, de la substancia estudiada, no pasaba de algunos miligramos después de haber comprobado todas las reacciones enumeradas, no tenté ensayar su acción fisiológica y menos determinar su composición elemental cuantitativa, reduciendo estas páginas a una comunicación preliminar sobre el tema.

Sin embargo, me inclino a considerar este cuerpo cristalizado aislado por mí en el polen del *Lilium tigrinum* Sawl como un principio activo de naturaleza alcalóidica con parentesco estrecho con la colchicina y quizá con la imperialina hallada por Fragner en los bulbos de la *Fritillaria imperialis* L (10).

Es muy probable que su composición funcional demuestre, más tarde, que se acerca a la colchiceína, como desde ahora lo insinúan sus caracteres de solubilidad (11), sus constantes ópticas y varias reacciones cromáticas y de precipitación (22).

Por otra parte, nada tendría de excepcional la existencia de un alcaloide en el polen estudiado, desde que Reithner admite que la colchicina se halla también en las flores del cólchico (13) y estudios recientes han señalado alcaloides diferentes o idénticos en plantas donde no se sospechaban, de familias vecinas a la que consideramos

La Plata. Laboratorio de Fitoquímica, Septiembre de 1924.

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1) A. G. PERKIN Y A. E. EVEREST. *The natural organic colouring matters*, 637. Londres, 1918.
- (2) JOSEPH P. REMINGTON Y HORACIO WOOD. *The Dispensatory of the United States of America*, 1467. Filadelfia, 1918.
- (3) L. BRUNTZ Y M. JALOUX. *Plantes officinales et plantes a drogues medicamenteuses*. Paris, 1918.
- (4) ALBERT GORIS, *Localisation et rôle des alcaloides et des glucosides chez les végétaux*. Paris, 1914.
- (5) PAUL KLINCKSIECK Y TH. VALETTE. *Code des couleurs*. Paris, 1908.
- (6) RENÉ OBERTHÜR Y HENRI DAUTHENAY. *Repertoire des couleurs pour aider a la détermination des couleurs des fleurs, des feuillages et des fruits*. Paris, 1905.
- (7) J. FORMANEK, *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper*. Berlin, 1905.
- (8) R. H. A. PLIMMER. *Practical organic and biochemistry*, 339. Londres, 1920.
- (9) P. D. C. KLEY, *Behrens-Kley Organisch mikrochemische Analyse*, 309. Leipzig, 1922.
- (10) ERNST WINTERSTEIN Y GEORG FRIER. *Die Alkaloide*, 234. Berlin, 1910.
- (11) AMÉ PICTET. *Die pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution*, 370-374. Berlin, 1900.
- (12) ILLIO GUARESCHI. *Introduzione allo studio degli alcaloide*, 362-365. Turin, 1892.
- (13) TSCHIRCH. *Handbuch der Pharmakognosie*, III. 137. Leipzig, 1921.