

## LA QUIMICA DEL ACIDO CARMINICO

Nadia Gamboa F. y Walter Leidinger\*

*Pontificia Universidad Católica del Perú*

Desde tiempos inmemoriales, el hombre ha explotado a muchas especies de insectos como fuente de pigmentos capaz de competir con materiales de origen vegetal o de moluscos. Estudios físicos y químicos han dado a conocer las estructuras de 26 compuestos aislados hasta la fecha [1].

El rojo de Armenia, el kermes, la cochinilla polaca, las lacas colorantes y los materiales originarios del Asia Central perdieron importancia tras la aparición de la cochinilla americana. Este insecto fue empleado desde la época prehispánica en Sudamérica. Existen estudios que señalan su uso por las culturas precolombinas para teñir algodón y lanas de alpaca y vicuña [2].

La cochinilla americana pertenece a la familia Dactylopiidae, siendo la especie principal la *Dactylopius coccus* costa. Viven como parásitos en las porciones carnosas externas de varios cactus que pertenecen a dos géneros muy relacionados, *Opuntia* y *Nopalea*, y particularmente, *Nopalea cochenillifera*. Las regiones occidentales y del sur de Sudamérica tienen condiciones climáticas ideales para el crecimiento de miembros de la familia *Opuntioideae*.

El Perú es actualmente el mayor productor de cochinilla. Los precios pagados por la cochinilla peruana indican la competencia con los colorantes orgá-

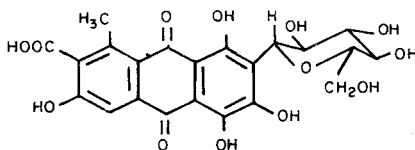
---

\* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

nicos sintéticos en precio o rendimiento. Una excelente aplicación tecnológica en una variedad de alimentos y bebidas amerita una creciente atención hacia el ácido carmínico en la industria.

La capacidad del ácido carmínico para acomplejar metales es explotada en la manufactura de carmines aunque los orígenes de la técnica se pierden en la antigüedad. El ácido carmínico puede acomplejar Al, Ba, Cr, Fe, Mg, Pb, Hg, U, Zn, Na y B produciendo carmines de diferente coloración [3]. Este poder acomplejante convierte al ácido carmínico en un reactivo útil para la determinación espectrofotométrica de varios elementos ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) [4].

El ácido carmínico es un polvo rojo brillante que se descompone a  $136^{\circ}\text{C}$ . A pH menor que 2 toma color amarillo y a pH mayor que 7 es violeta. Se solubiliza en agua caliente, alcohol y soluciones de hidróxidos alcalinos mas no en éter, benceno o cloroformo. La estructura **1** es la aceptada actualmente para la molécula de ácido carmínico [5].



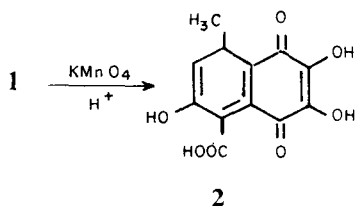
**1**

El ácido carmínico puede sufrir una serie de reacciones. Se presenta a continuación las más importantes. Se observará que en muchas estructuras de productos se ubica el carboxilo en posición 4 cuando lo correcto es la posición 2. Sin embargo, se mantiene así por razones históricas.

## 1. Reacciones de oxidación

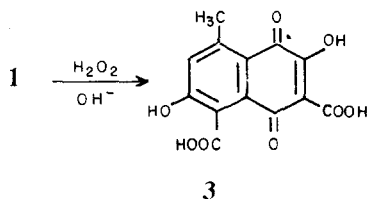
### a) Con $\text{KMnO}_4$

El ácido carmínico, **1**, reacciona con  $\text{KMnO}_4$  diluido en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produciendo posiblemente la carminazarina, **2**. Cristaliza con 4 moléculas de agua en forma de agujas de color rojo granate y se descompone entre  $240\text{-}250^{\circ}\text{C}$  [6, 7].



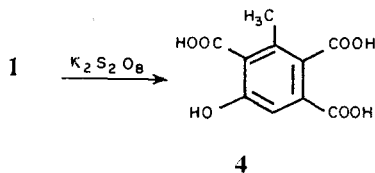
b) Con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se trata 1 con NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CoSO<sub>4</sub> al 10% como catalizador. Con un exceso de ácido acético al 80% precipita una sal que se somete a una digestión con HCl. Se obtiene el ácido 8-metil-2, 6-dihidroxi-1, 4-naftoquinon-5-carboxílico, 3 [7, 8].



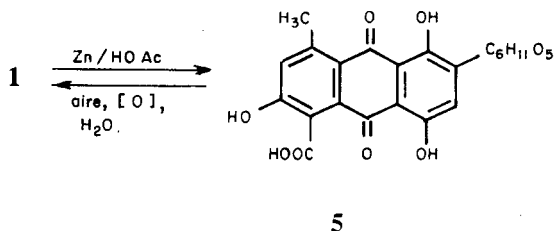
c) Con K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Al ácido carnínic suspendido en agua se le añade una solución acuosa de KOH y se le agrega K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. El filtrado se acidifica con HCl y se separa por filtración el precipitado de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se concentra a sequedad obteniéndose un residuo que se recrystaliza en una mezcla de acetona-éter de petróleo. El producto es ácido cochinillíco, 4, de punto de fusión 223-226°C [6].

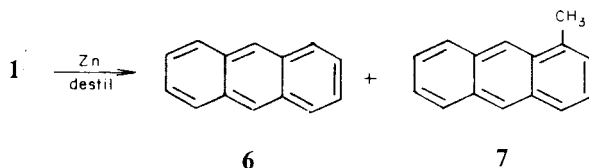


## 2. Reacciones de reducción

- a) La reducción del ácido carmínico con zinc y ácido acético glacial conduce al ácido desoxicarmínico, **5**. La oxidación de **5** y posterior hidrólisis regeneraría el ácido carmínico [2].

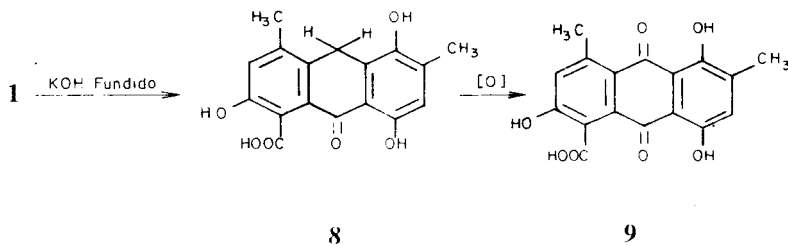


- b) La destilación de la solución metanólica de ácido carmínico usando zinc en polvo conduce al antraceno, **6**, y al  $\alpha$ -metilantraceno, **7** [2].



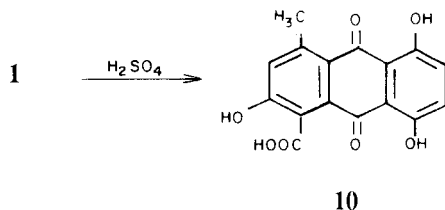
## 3. Reacción con KOH

Al reaccionar el ácido carmínico con KOH fundido se produce la cocinina, **8**. El producto de oxidación de **8** sería la cocinona, **9** [9].



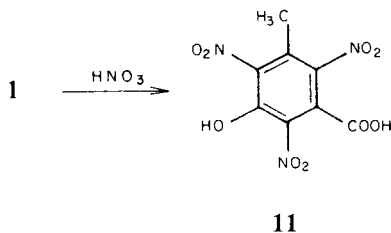
#### 4. Reacción con $H_2SO_4$

Si se hierva ácido carmínico con  $H_2SO_4$  diluido, se obtiene un polvo marrón oscuro. De la extracción con éter etílico y acetato de etilo se separa el ácido metiltrihidroxiantraquinoncarboxílico, **10** [8].



#### 5. Reacción con $HNO_3$

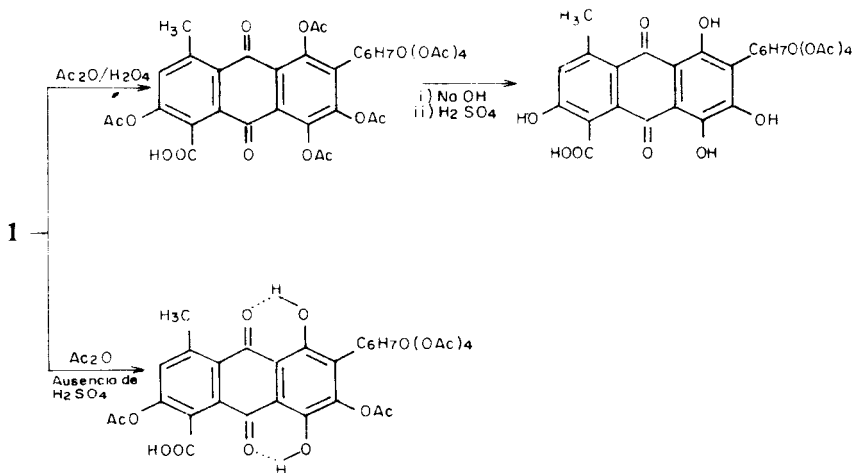
La reacción con ácido nítrico produce el ácido nitrocócico, **11** [9].



#### 6. Reacciones de Acetilación

Se obtienen varios derivados acetilados del ácido carmínico. Al reaccionar **1** con anhídrido acético y  $H_2SO_4$ , se obtiene el ácido octaacetilcarmínico, **12**. Si se calienta **12** con  $NaOH$  y se acidifica con  $H_2SO_4$  diluido se obtiene el ácido tetraacetilcarmínico, **13**. Se encontró que el ácido carmínico en reacción con anhídrido acético que contiene trazas de  $H_2SO_4$  produce el ácido octaacetilado. Sin catalizador se obtiene el ácido hexaacetilado, **14**. Se demostró que los grupos  $\alpha$ -hidroxilo son más difíciles de acetilar que los  $\beta$ -hidroxilo. El ácido carmínico en reacción con anhídrido acético sin catalizador sólo produce **14** porque los dos grupos  $\alpha$ -hidroxilo forman puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno quinónicos. Una cantidad catalítica de  $H_2SO_4$  protona los oxígenos quinónicos

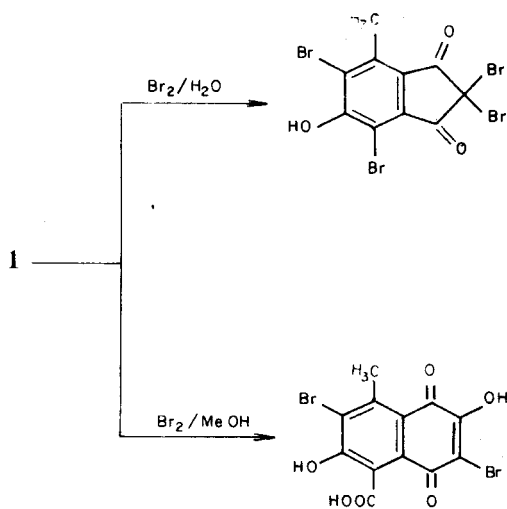
y facilita la acetilación de los grupos  $\alpha$ -hidroxilo produciendo el ácido octaacetilado, **12** [10, 11]



## 7. Reacciones de Halogenación

### a) Bromación

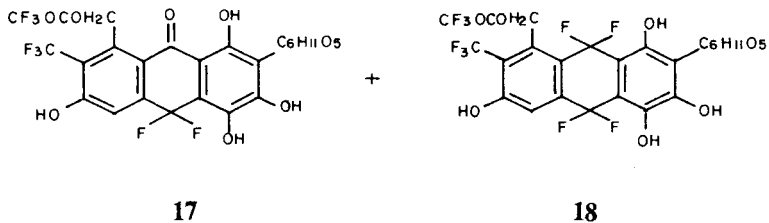
Al tratar **1** con bromo en agua se obtiene agujas incoloras correspondientes al compuesto reportado como **15** con punto de fusión de 247-248°C. Si se trata con bromo en metanol, se postula **16** como agujas anaranjadas que funden a 238°C si son reconstituidas en acetona [8].



**16**

b) Fluoración

Si se trata **1** con XeF<sub>2</sub> y ácido trifluoroacético se postula dos productos, **17** y **18** [12].



## 8. Formación de Aminas

En la literatura se reporta la formación de la trietil- o tribencil-amina del ácido carmínico empleando en cada caso la amina correspondiente [13].

## 9. Formación de Eteres

- a) El dimetiléter del ácido carmínico es preparado usando  $(\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$  y KOH.
- b)
  - i) Cuando se trata **1** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  se obtiene una mezcla de los éteres penta- y hexametílicos.
  - ii) Cuando se trata **1** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  se tiene una mezcla de éteres tetra- y pentaetílicos.
  - iii) Cuando se trata **1** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  se forma el derivado tetrapropílico (11).
- c) El anhídrido carmínico,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$  es obtenido por calentamiento del ácido carmínico con  $\text{SOCl}_2$ . El producto se parece al ácido carmínico en todos los aspectos, excepto en que es insoluble y se convierte en **1** por ebullición durante una hora con exceso de álcali acuoso al 10% [9].

## PALABRAS FINALES

Si bien la serie de reacciones mostrada no pretende ser completa, trata de demostrar la interesante química desarrollada en torno a un compuesto conocido desde hace mucho tiempo y cuyo origen es peruano. El ácido carmínico no es de uso exclusivo del hombre. La naturaleza le ha confiado también una utilidad muy importante en el ciclo biológico. Esto acentúa aún más la necesidad del estudio de este compuesto y de sus derivados. La lista de investigadores que han trabajado en ácido carmínico es larga y aún no concluye. Los químicos peruanos deberíamos interesarnos más por él.



## BIBLIOGRAFIA

1. Lloyd, A. (1980), *Food Chem.* **5**, 91.
2. Fester, G. (1942) *C. A.* **36**, 5722; (1941), **35**, 6469<sup>o</sup>; (1954), **48**, 6700<sup>l</sup>; (1953), **47**, 10232<sup>a</sup>.
3. Limaylla, C. (1985), trabajo presentado en el I Congreso de Tuna y Cochinilla, Perú.
4. Dragulescu, C., Simionescu, T., Policic, S. (1966) *C. A.* **64**, 6078; (1972), **77**, 42700y.
5. Gamboa, N. (1988). Tesis para optar el título de Licenciado en Química, PUCP, Lima.
6. Overcem, J., Van der Kerk, G. (1964), *Recueil Trav. Chim.* **83**, 1023.
7. Leymann, W. (1885) *Ber.* **18**, 3180.
8. Dimroth, O., Kerkovius, B., Weuringh, G., Holch, L. (1913), *Ann.* **399**, 1.
9. Liebermann, C., Liebermann, H. (1914), *Ber.* **47**, 1213.
10. Dimroth, O., Kämmerer, H. (1920). *Ber.* **53B**, 471.
11. Liebermann, C., Liebermann, H. (1909), *C. A.* **3**, 2431.
12. Gamboa, N. (1987). Tesis para optar el grado de Bachiller, PUCP, Lima.
13. Hiïro, K. (1987), *C. A.* **59**, 12159b.