

Propiedades Cristalográficas del 5 Beta D Glucósido de la \pm Narigenina

(TRINERVOSIDO)

CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF THE \pm NARINGENIN 5 β D GLUCOSIDE

I. Michaelis de Sáenz y A. Amit

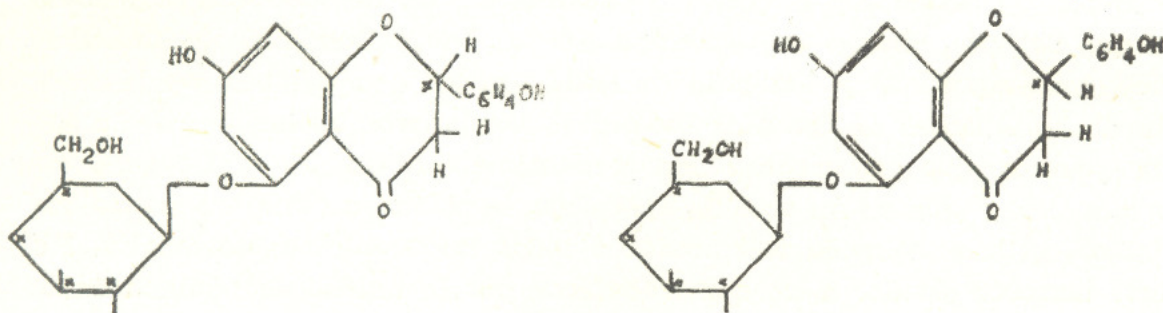
Laboratorios de Cristalofísica - Cristalquímica y de Rayos X
Facultad de Química - Montevideo

SUMMARY

The \pm Naringenin 5 β D glucoside was isolated from the *Acacia longifolia* Will by M. R. Falco (1).

It is a partial racemate. Both diastereoisomers can not be separated by fractional crystallization and behave as a single phase.

The compound has the following formula:



It seems to be identical with the compound separated by J. Jerzmanowska (salisporpósido) (1956 and 1958) and Helicrisine B (R. Hänsel and D. Heise [2]). The crystals were obtained from the product separated by Prof. Falco by cooling slowly a saturated 50% hydroalcoholic solution from its boiling temperature (fig. Ia and Ib show the crystals obtained).

Crystal Morphology

The crystals appear as bundles of tiny prismatic needles. These

are elongated along the c-axis and are formed by the prism {120} and terminated by the pinacoid {001}.

The crystals belong to the orthorombic system.

The axial ratio is $a : b : c = 0,41 : 1 : 0,16$.

The polar interfacial angle $(120) \angle (\bar{1}\bar{2}0)$ is 79° (measured with an eyepiece-goniometer on 8 different crystals); $(120) \angle (001) = 90^\circ$.

X-ray diffraction data:

Single crystal Weissenberg and Precession diagrams were studied.

Formula weights per cell: 4.

Cell dimensions: $a = 12,93 \text{ \AA}$

$b = 31,29 \text{ \AA}$

$c = 4,87 \text{ \AA}$

Density (X-ray) = $1,46_5 \text{ g/cc}$

Density (flotation) = $1,47 \text{ g/cc}$

Systematic extinctions appear for the reflections: $h00 \neq 2n$; $0k0 \neq 2n$; $00l \neq 2n$. The space group is $P_{2_12_12_1} (D_2^4)$; reflections (011), (021), (110), (350) and some of higher indices do not appear with extremely long exposures or are very weak.

Powder data:

the lines of greatest intensity are: vs $\left\{ \begin{array}{l} d = 6,33 \quad (\text{hkl}) \quad (210) \\ d = 4,37 \quad (\text{hkl}) \quad (121) \\ d = 4,12 \quad (\text{hkl}) \quad (131) \quad (320) \quad (041) \\ d = 3,65 \quad (\text{hkl}) \quad (270) \quad (231) \end{array} \right.$
(compare fig. 2) s {

OPTICAL PROPERTIES:

The crystals are nearly colourless showing a faint yellowish hue. Their birefringence is extreme. Their elongation is negative and they present straight extinction on faces belonging to the zone [001]. On the pinacoid {001} extinction is symmetric; an extinction angle of $39,5^\circ$ was measured on 9 different crystals.

The refractive indices ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$) are:

$n_\alpha = 1,58_4$ (meas. 5 cryst.)

$n_\beta = 1,65_6$ (meas. 4 cryst.) calculated: $1,65_1$

$n_\gamma = 1,68_0$ (meas. 5 cryst.)

$n'\gamma = 1,66_9$ for crystals lying on (120) (meas. 3 cryst.)

Optic axial angle:

$$-2V\alpha = 66,5^\circ \text{ (meas. 6 cryst.)}$$

$$-2V\alpha = 67^\circ \text{ (calculated from } n\alpha, n'\gamma, n\gamma)$$

X || c ; Y || a ; Z || b . Optic axial plane: (100)

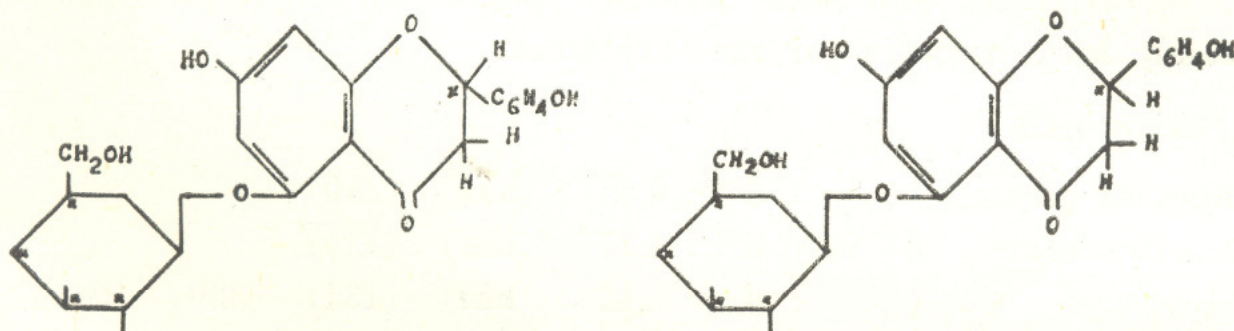
Rhombic dispersion: $r \gg v$ (aprox. 12° in the optic axial plane)

Compare fig. 3a and 3b.

El 5 β D glucósido de la \pm naringenina fué aislado de la *Acacia longifolia* Will por M. R. Falco (1).

El compuesto parece ser idéntico con la Helicrisina B de R. Hän-
sel y D. Heise (2) y con el salispurpósido aislado por Z. Jerz-
manowska (1956 y 58). Se trata de un racemato parcial y ambos dias-
tereoisómeros no son separables por cristalización fraccionada, com-
portándose como una fase cristalina única.

El compuesto tiene la siguiente fórmula química:



El estudio cristalográfico comprende:

- 1) Cristalización del producto.
- 2) Determinación del grupo espacial, características de la célula elemental, densidad, determinados por métodos de Weissenberg y de Precesión.
- 3) Características del diagrama de difracción de polvo para la identificación del producto.
- 4) Propiedades ópticas.

CRISTALIZACION:

La muestra que nos fué entregada por el Prof. Falco consiste de haces de cristales aciculares muy pequeños. Fueron preparados por en-

friamiento de una solución hidroalcohólica (50 %) saturada a su temperatura de ebullición. Para obtener cristales de tamaño adecuado para el estudio cristalográfico se repitieron las cristalizaciones a partir de soluciones hidroalcohólicas (50 %) saturadas a su temperatura de ebullición, por enfriamiento lento en termóstato.

Los cristales finalmente obtenidos se representan en la fig. 1a y 1b.

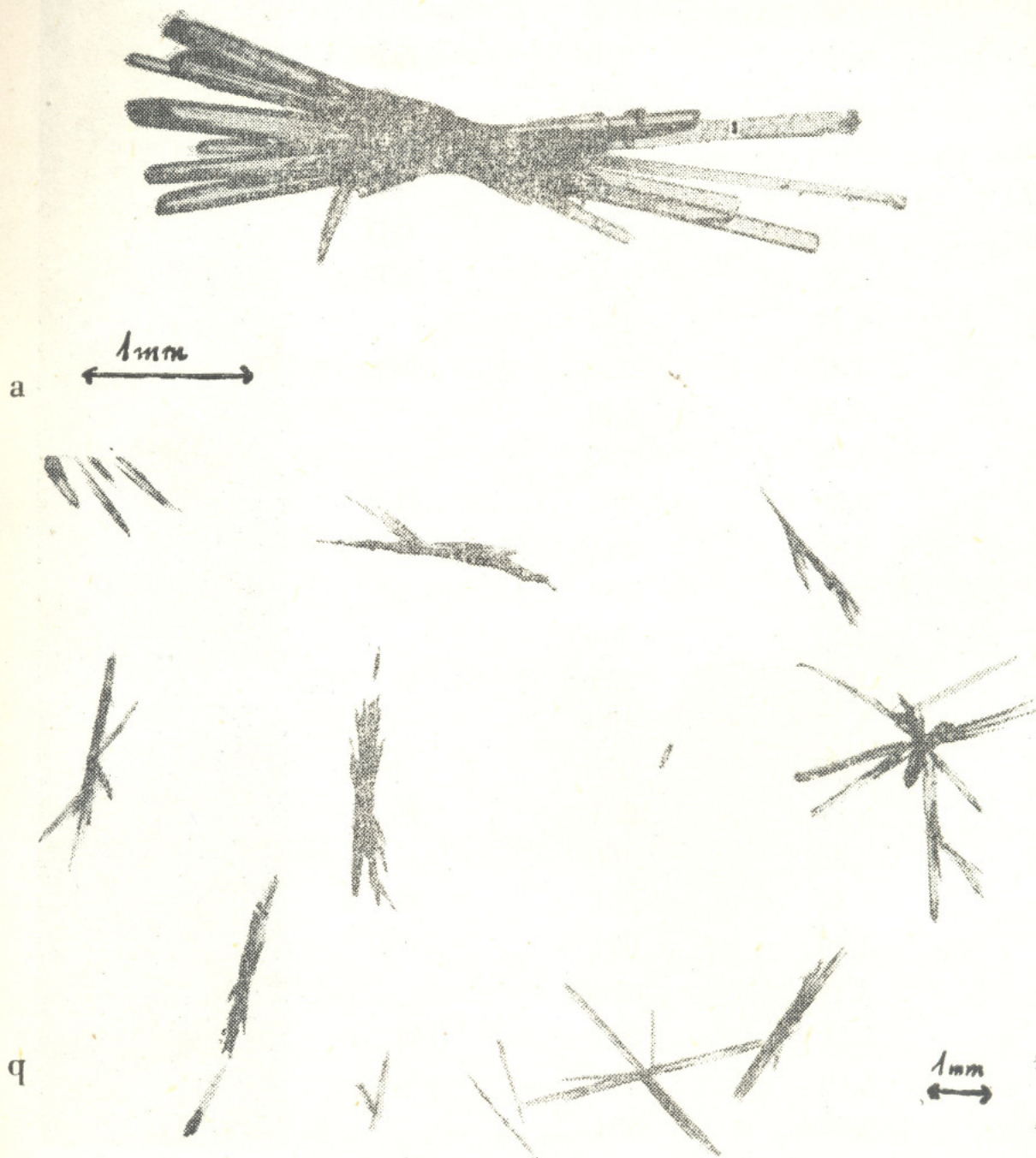


Fig. 1. Cristales del 5 p D glucósido de \pm naringenina

DATOS DEL DIAGRAMA DE POLVO PARA LA IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA (Se empleó cámara cilíndrica de 114,6 mm ϕ ; radiación Fe $K\alpha$ /Mn; 36kV, 8mA)

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	(hkl)	I
15,55	15,58	020	M
9,96	9,96	120	M
8,09	7,98 (?)	130	MD
6,32	6,34	210	MF
5,97 ₅	5,97 ₅	220	D
5,48	5,48	230	D
5,19	5,19	060	MD
4,48	4,49	250	MD
4,38	4,37	121	MF
4,12	4,17	131	
	4,17	320	MF
	4,13	041	
3,84	3,92	080	
	3,89	201	D
	3,86	211	
	3,84	051	
3,77	3,77	340	
	3,77	221	D
	3,75	180	
3,65	3,67	270	
	3,64	231	F
3,30	3,32	360	
	3,30	251	M
	3,29	071	
3,11	3,12	0100	
	3,11	261	M
	3,10	370	
	3,08	331	

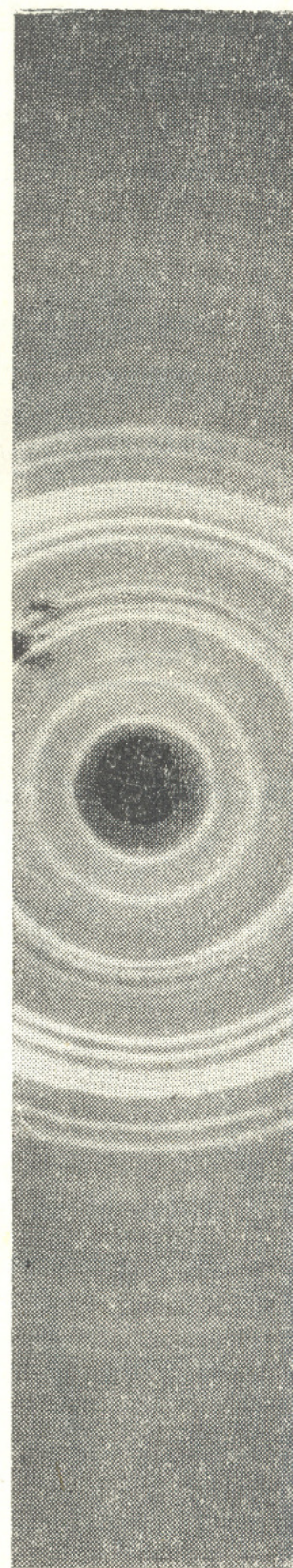


Fig. 2

Las intensidades se estimaron visualmente por comparación con una sola escala, haciendo:

$$\begin{aligned} I = 1 \text{ ó } 2 & \text{ muy débil (MD)} & 7 \text{ u } 8 & = \text{fuerte (F)} \\ I = 3 \text{ ó } 4 & \text{ débil (D)} & 9 \text{ ó } 10 & = \text{muy fuerte (MF)} \\ I = 5 \text{ ó } 6 & \text{ mediano (M)} & & \end{aligned}$$

Dadas las características de la célula elemental del compuesto, para valores de índices elevados se obtienen bandas casi no resueltas. Para algunas de éstas calculamos más de 10 índices. Por este motivo tampoco pudo emplearse el método de precisión de Straumanis, ya que las líneas de "back reflection" resultan prácticamente imposibles de medir.

ESTUDIO ROENTGENOGRAFICO POR METODOS DE CRISTAL UNICO:

Los cristales fueron estudiados empleando el método de Weissenberg (Anticátodo de Fe y filtro de Mn) y el de Precesión de Buerger. Se tomaron diagramas de planos de la red recíproca perpendiculares a los tres ejes cristalográficos.

El cristal pertenece al *sistema rómbico* (esto también resulta del estudio microscópico).

La aparición de extinciones sistemáticas para las reflexiones $h00 \neq 2n$; $0k0 \neq 2n$; $00l \neq 2n$ es característica del *grupo espacial* $P_{2_12_12_1} (D_2^4)$.

En los diagramas Weissenberg y de precesión se observa además la ausencia o intensidad sumamente débil de reflexiones de índice muy bajo: (011), (021), (110), (350) y también algunas de índice más elevado. (Estas reflexiones no aparecen trabajando con radiación de Cu, sin filtro; $\mu = 20^\circ$; $F = 60$ mm; exposición 150 horas; 35 kV; 20 mA).

Las dimensiones de la celda elemental determinada son:

$$a = 12,93 \text{ \AA}$$

$$b = 31,29 \text{ \AA}$$

$$c = 4,87 \text{ \AA}$$

$$V = 1970,30 \text{ \AA}^3$$

El peso fórmula calculado para el 5 β D glucósido de \pm naringina es 434,39.

El número de pesos-fórmula por celda elemental es 4.

La densidad por rayos X $d_x = 1,46_5$ g/c.c.

La densidad determinada por flotación $d_f = 1,47$ g/cc.

Esta se determinó por la técnica de Wunderlich (5).

ESTUDIO MICROSCOPICO — PROPIEDADES OPTICAS:

Los cristales del trinervósido son casi incoloros, presentando una tonalidad ligeramente amarillenta. Su hábito es acicular. Las agujas están formadas por el prisma $\{120\}$ y terminadas por el pinacoide basal $\{001\}$.

De acuerdo con las medidas realizadas con el goniómetro ocular del microscopio las caras principales forman un ángulo de 79° (promedio de las determinaciones hechas en 8 cristales diferentes). Sabiendo que de acuerdo con las determinaciones roentgenográficas la relación axial $a/b = 0,41$, a las caras prismáticas corresponde el índice $\{120\}$.

Los cristales son extremadamente birrefringentes y presentan extinción recta con respecto a las aristas del prisma y simétrica sobre la cara pinacoidal. Su elongación es negativa.

Al ser calentados por encima de 200°C se observa una disminución continua de su birrefringencia. Aparecen ópticamente isótropos a aproximadamente 210° . Su fusión se produce a los 230°C con descomposición, quedando al enfriar una masa isótropa de color oscuro.

No pudo confirmarse la actividad óptica de los cristales dado su tamaño reducido.

Se hicieron láminas delgadas de los cristales aproximadamente perpendiculares a los ejes cristalográficos. Se estudiaron éstos con platina universal (U.T.5 Leitz).

De acuerdo con la orientación del elipsoide óptico el cristal pertenece al sistema rómbico. También se observa la dispersión rómbica de los ejes ópticos (ver fig. 3a y 3b).

Los índices de refracción fueron determinados por el método de variación de temperatura. Se obtuvieron los siguientes valores numéricos para los índices de refracción empleando luz de sodio ($\lambda = 0,5983 \mu$):

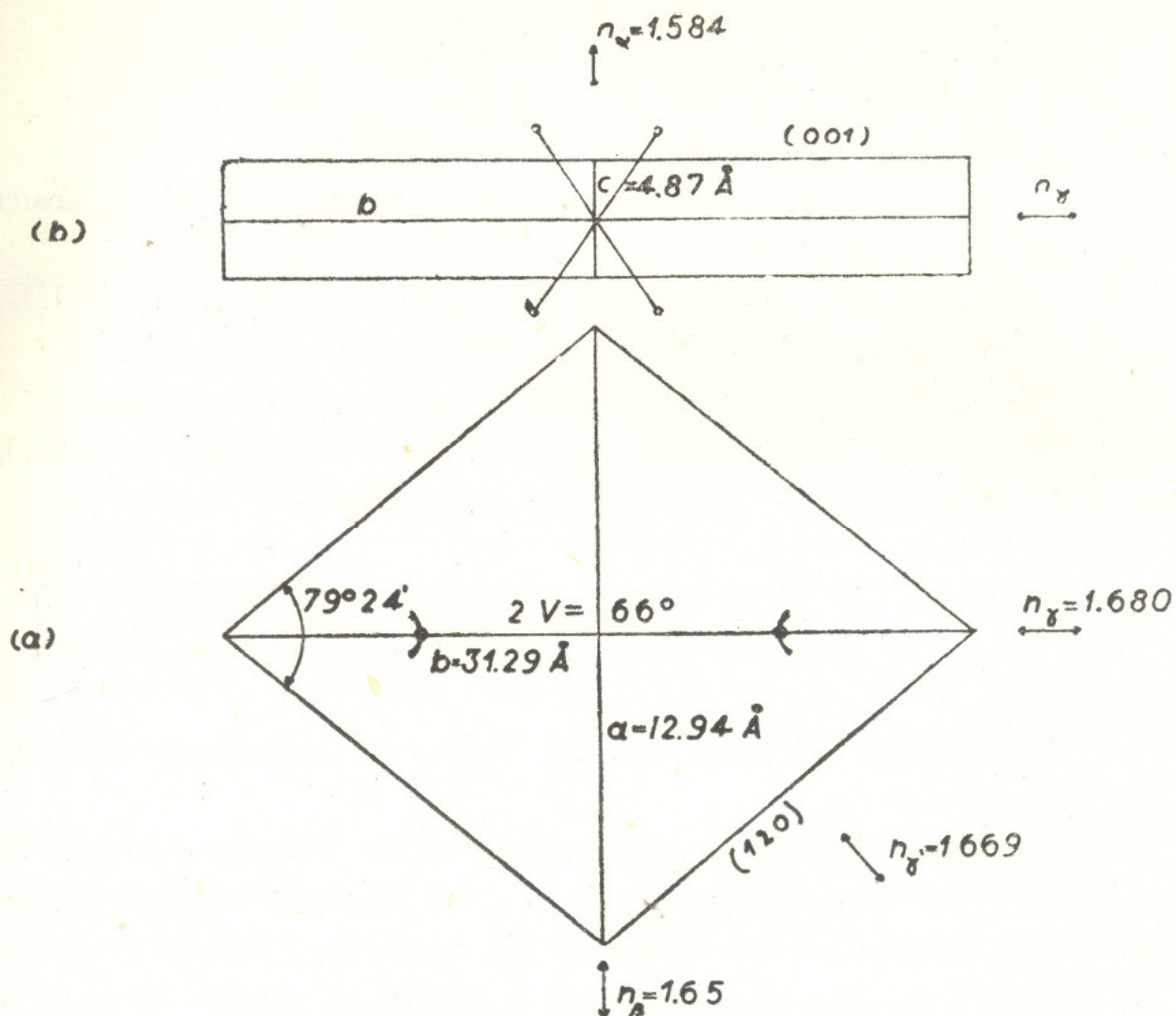


Fig. N.º 3

Proyección ortográfica del cristal de 5 β D glucósido de la \pm naringenina (Trinervósido).

Se representan:

Parámetros.

Caras existentes.

Características del elipsoide óptico:

n_α , n_β , n_γ , índices de refracción para luz de sodio

X, Y, Z ejes del elipsoide óptico

E.O. eje óptico

a, b, c, ejes cristalográficos

$n\alpha = 1,58_4$ (determinado en 5 cristales)
 $n\beta = 1,65_6$ (determinado en 4 cristales)
 $n\beta$ (calculado a partir de $n\alpha$, $n'\gamma$ y $n\gamma$) = $1,65_1$
 $n\gamma = 1,68_0$ (determinado en 5 cristales)
 $n'\gamma = 1,66_9$ (determinado con luz incidente perpendicularmente a (120) en 3 cristales).

$n\beta$ se calculó a partir de la fórmula de Fresnel [Burri (4)].

El ángulo de los ejes ópticos para luz de sodio es:

$2V\alpha = (-) 66,5^\circ$ (valor medido en 6 cristales diferentes).

$2V\alpha = (-) 67^\circ$ (valor calculado a partir de $n\alpha$, $n\gamma$ y $n'\gamma$).

La dispersión de los ejes ópticos es rómbica, siendo $r \gg v$ aprox. 12° en el plano (100).

El ángulo de extinción determinado sobre (001) en 9 cristales es de $39,5^\circ$; la extinción recta con respecto a (001) se confirmó en 6 cristales.

Agradecemos al Prof. Dr. M. Falco sus consejos y suministro de la muestra.

I. M. de S. agradece a los profesores Dr. Méndez Alzola y Chebataroff haberle permitido emplear el microscopio polarizante de la Facultad de Humanidades para realizar estas medidas; lo mismo que al Prof. Dr. E. Távora por haberle facilitado el empleo de la cámara de precesión de su laboratorio en el Dep. N. de Prod. Mineral Río de Janeiro. También expresa su reconocimiento a este profesor y a la Dra. M. H. Falabella del mismo instituto por valiosas discusiones acerca del trabajo.

— Trabajo recibido en febrero 1961 —

BIBLIOGRAFIA

- (1) Separación del 5 β D glucósido de la \pm naringenina de la *Acacia longifolia* Will. M. Falco. (Trabajo a publicarse).
- (2) R. Hänsel und D. Heise (1959). Arch. der Phar. 292, 398.
- (3) International Tables for X-ray Crystallography. Vol. I. The Kynoch Press, Birmingham, England (1952).
- (4) C. Burri. Das Polarisationsmikroskop. Verlag Birkhäuser. Basel (1950), pg. 251.
- (5) Wunderlich (1958). Bull. Soc. Franç. Mineralogie et Cristallogr. LXXXI, N.º 7 a 9, pg. 220.