

## Ester sulfúrico de la colina en *Gelidium sesquipedale* (Clem.) Thuret

JESÚS TORRES-POMBO;\* JUAN SEOANE-CAMBA,\*\*  
e IGNACIO RIBAS\*

### ABSTRACT

A SULFURIC ESTER OF CHOLINE IN *Gelidium sesquipedale* (CLEM.) THURET. — A crystalline substance of saline character, with a yield of 0,2 %, has been extracted, with methanol, of the alga *Gelidium sesquipedale*. The substance has been purified by repeated crystallization and, finally, air dried. Elemental analysis, molecular mass, infrared spectrum and other properties lead to the identification of this substance with the sulfuric ester of choline.

En los últimos años ha adquirido gran importancia en España la industria de las algas. Por ello, iniciando un nuevo tema en este departamento,\* hemos decidido realizar con carácter general el estudio químico de los componentes de las algas de las costas de Galicia, y esta primera nota contiene los resultados obtenidos hasta el momento.

Las primeras referencias que se conocen sobre el aprovechamiento industrial de las rodofíceas en España para la obtención de agar corresponden a los trabajos realizados por CABRERO GÓMEZ (1951), en los años 1941-1942, con el *Gelidium corneum* de las costas noroeste de España. Este *Gelidium corneum*, por la descripción que este autor hace, parece ser el mismo que el que estudiamos, clasificado por uno de nosotros como *Gelidium sesquipedale* (Clem.) Thuret.

La industria española de las algas tuvo, desde un principio, una marcada preferencia por la elaboración de agar-agar a partir de las algas *Gelidium*, sobre todo, por ser muy abundantes en nuestras costas.

\* Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Santiago de Compostela.

\*\* Instituto de Investigaciones Pesqueras de Vigo.

El *Gelidium sesquipedale* podríamos decir que es una especie casi exclusiva de la Península Ibérica (SEOANE-CAMBA, 1965). Las muestras estudiadas han sido recogidas en la ría de Bayona-Vigo (Pontevedra).

Nosotros hemos comenzado por el estudio de la acción del metanol en frío y en caliente. En el extracto metanólico en frío, después de separar la parte que contenía la clorofila y demás pigmentos, al tratar de purificar los carbohidratos existentes, aislamos un cuerpo muy poco soluble en metanol y que cristaliza fácilmente y bien. No funde, a 310-320°C comienza a descomponerse y a 340°C se descompone totalmente, pero sin fundir; muy soluble en agua, con reacción neutra al papel de tornasol. Al quemarlo en espátula de platino no deja residuo y desprende un fuerte olor amoniacal.

El rendimiento fue del 0,2 % (referido al alga seca a temperatura ambiente). Para su identificación, el producto, después de ser varias veces recristalizado, se sometió a análisis, que dio los siguientes resultados:

32,93 % C; 7,19 % H; 35,05 % O; 7,82 % N; 17,32 % S

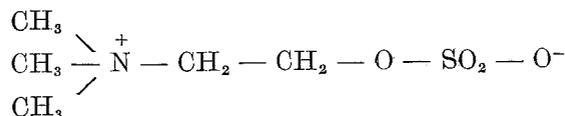
También se determinó el peso molecular, por el método osmométrico, obteniéndose 185, lo que conduce a la fórmula



Se tomó el espectro infrarrojo y se interpretaron sus bandas de acuerdo con los grupos característicos del compuesto, así presenta las siguiente bandas:

entre 1230-1150 y 1440-1350  $cm^{-1}$ , que puede asignarse al grupo  $-O-SO_2-O-$ ; entre 1160-1140  $cm^{-1}$ , al grupo  $-SO_2-$ ; entre 1060-1040, al  $-S=O$ ; entre 1200-1145, 1420-1330, al grupo  $-O-SO_2-$ ; el 1250 al  $-C-O-$ ; entre 1465-1480, al  $-CH_2-$ .

Vistas las propiedades del compuesto aislado, el resultado del análisis y las bandas del espectro infrarrojo, nos llevan a la conclusión de que se trata de



que es el *éster sulfúrico de la colina*, una betaína que casa perfectamente con las propiedades observadas en ella. Ha sido aislado de la naturaleza en un *Aspergillus* (WOOLLEY y PETERSEN, 1937), en un *Penicillium* (DE FLINES, 1955), en el líquen *Roccella* (LINDBERG, 1955).

Fue sintetizado por E. SCHMIT (1904) y por KAHANE y ROUSEAU (1939). También ha sido aislado del *Gelidium cartilagineum* por LINDBERG (1955). LINDBERG encuentra junto con el éster sulfúrico de la colina (que él llama sulfato de colina), taurina, metil-, dimetil- y trimetiltaurina, que identifica por cromatografía de papel. El que nosotros no hayamos encontrado la taurina y taurinas metiladas, puede deberse a que en la desionización de la mezcla empleamos Amberlita MB-3, resina de lecho mezclado que es fuertemente ácida y básica, y retiene la taurina, metil- y dimetiltaurina, que son bases más débiles.

Se están trabajando nuevas muestras de alga, con el fin de investigar la existencia de taurina y taurinas metiladas, así como los líquidos madres del producto hallado para el estudio de los carbohidratos existentes, de peso molecular bajo.

## PARTE EXPERIMENTAL

El alga seca se limpió cuidadosamente de otros seres extraños adheridos a ella (colonias de briozoos y algas calcáreas), se molió y extrajo tres veces con metanol en frío, con la proporción alga-metanol de 1 :3 (tiempo de cada extracción 48 horas). El extracto tiene un fuerte color verde debido a la clorofila. El alga mantiene su color inicial. La fase acuosa se evaporó a sequedad, y sobre el producto seco se realizó un breve análisis; contenía azúcares, que una vez hidrolizados reducen el licor de Fehling, y sales inorgánicas. Para poder estudiar los azúcares era necesario desionizar la mezcla, para ello se disolvió en agua y se pasó la disolución a través de una columna de cambio iónico, Amberlita MB-3 (de lecho mezclado, aniónica y catiónica), al mismo tiempo le sacaba el color a la disolución.

Una vez desionizada, se concentró hasta casi sequedad a presión reducida, obteniéndose un líquido siruposo que se solidifica dejado en un desecador a vacío.

Este jarabe se recrystalizó, primero en 10 volúmenes de metanol a ebullición, pero no se consiguió disolverlo totalmente. Se dejó en la nevera, y, además de la parte que quedó sin disolver, cristaliza más producto. Se separó la parte sólida, se volvió a recrystalizar en 100 volúmenes de metanol a ebullición, y tampoco se disolvió totalmente, se dejó separar bien y la parte sólida se volvió a recrystalizar en 350 volúmenes de metanol a ebullición, que ya lo disolvió perfectamente. En esta disolución cristaliza estupendamente en formas foliculares el *éster sulfúrico de la colina*.

## BIBLIOGRAFÍA

- CABRERO GÓMEZ, E. F. — 1951. Estudio de las algas marinas españolas desde el punto de vista de su aprovechamiento industrial. *Premio Alonso Herrera 1951*, C. S. I. C. Madrid.
- SEAONE-CAMBA, J. — 1965. *Inv. Pes.*, 29: 98-108.
- WOOLLEY, D. W. y PETERSEN, W. H. — 1937. *J. Biol. Chem.*, 122: 213-217.
- DE FLINES, J. — 1955. *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 1676-77.
- LINDBERG, B. — 1955. *Acta. Chem. Scand.*, 9: 917-19.
- SCHMIT, E. — 1904. *Liebigs Annalen der Chemie*, 337: 78-80.
- KAHANE, E. y ROUSEAU, G. — 1939. *Bull. Soc. Chemie de France*, (5), VI: 647-54.
- LINDBERG, B. — 1955. *Acta. Chem. Scand.*, 9: 1323-26.