El padre y los hijos que dieron forma y color a la química orgánica

N. R. Krishnaswamy

Resumen: Durante aproximadamente ocho décadas, desde 1856 hasta 1937, William Henry Perkin Sr. y dos de sus hijos, W. H. Perkin Jr. y Arthur George Perkin dominaron la escena de la investigación en el área de la química orgánica en Gran Bretaña. De manera conjunta, produjeron un volumen considerable de trabajo de investigación original que dejó una huella imperecedera en el campo de los pigmentos y colorantes, así como en otras áreas relacionadas con el estudio de la estructura de alcaloides y pigmentos presentes en las plantas y la síntesis orgánica.

Palabras clave: Perkin, colorante, química del color, síntesis orgánica, producto natural.

Abstract: For eight decades, from 1856 to 1937, William Henry Perkin Senior and two of his sons, W. H. Perkin Junior and Arthur George Perkin dominated the scene of organic chemical research in Britain. Together they produced a considerable volume of original research work which enriched organic chemistry in no small measure. They left everlasting imprints particularly in the fields of dyeing and colour chemistry though they also made significant contributions to other areas such as structural studies on alkaloids and plant pigments as well as organic synthesis.

Keywords: Perkin, dye, colour chemistry, organic synthesis, natural product.

El padre

En cualquier tratado sobre la historia de la química orgánica, la investigación desarrollada por la familia Perkin merece ocupar un lugar principal. William Henry Perkin Sr. nació en el *East End* de Londres en el año 1838. Era el menor de los siete hijos de George Perkin, un carpintero, y su mujer Sarah. Comenzó su educación en la escuela *City of London*; donde su profesor, Thomas Hall, fue la fuente de inspiración que le inculcó su interés en estudiar química. A la edad de quince años ingresó en el *Royal College of Chemistry* de Londres, donde fue alumno del ilustre profesor de química de origen alemán, A. W. Hofmann.

Tres años más tarde, a la edad de dieciocho, realizó su famoso descubrimiento del primer tinte sintético, la mauveina o malva. En la conferencia que impartió durante el homenaje a Hofmann en la *London Chemical Society* en 1893, hizo las siguientes puntualizaciones sobre su descubrimiento: "*Siendo un joven químico, fui lo suficientemente ambicioso como para desear trabajar en el área de la síntesis de compuestos orgánicos presentes en la naturaleza. En lo referente a la formación de la quinina, mi aproximación estuvo basada en el popular método de adición y sustracción, por lo cual me planteé que se podría sintetizar a partir de toluidina mediante la sustitución de un hidrógeno por un grupo alilo, dando lugar a la aliltoluidina y posteriormente eliminando dos tomos de hidrógeno y añadiendo dos átomos de oxígeno. La ecuación sería por lo tanto:* $2(C_{10}H_{13}N) + 3O = C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$".[1]

Sin embargo, el experimento falló y en vez de formarse el compuesto deseado, Perkin obtuvo un sólido de color marrón rojizo. Lejos de desalentarse, repitió el experimento, pero esta vez empleando sulfato de anilinio como material de partida, el cual trató con dicromato de potasio. Esta vez obtuvo un producto negro que después de examinar cuidadosamente descubrió que contenía un material de color púrpura, el cual fue originalmente denominado anilina púrpura, pero actualmente se conoce como malva. Perkin llevó a cabo estos experimentos en un laboratorio que había montado en su propia casa durante la Pascua de 1856. Los posteriores experimentos demostraron que la sustancia obtenida era capaz de teñir tanto la seda como el algodón. Después de las vacaciones, Perkin continuó con sus experimentos en su laboratorio casero durante las tardes con la ayuda de su hermano y envió sus muestras de seda teñida a un especialista llamado Robert Pullar de Perth (Escocia). En junio de 1856, Pullar escribió a Perkin para comunicarle que: "*si tu descubrimiento no encarece los productos demasiado, es sin duda uno de los más valiosos que se han hecho desde hace mucho tiempo*". Animado por estos comentarios, Perkin patentó su descubrimiento el 26 de agosto de 1856 (patente numero 1854), lo cual abrió un camino al empleo de manera efectiva del alquitrán de hulla, el cual hasta entonces, era un producto de deshecho.[2] ***¡El resto es historia!***

Las contribuciones de Perkin a la química orgánica no cesaron con el descubrimiento de la mauveina y su posterior producción a gran escala. Para poder manufacturar con exito el nuevo colorante, primero tuvo que desarrollar un método para el aislamiento del benceno de los destilados del alquitrán de hulla, su posterior nitración y reducción a anilina. Más tarde, tras el descubrimiento de la alizarina en las raíces de la planta rubia, dedico una atención considerable a su síntesis a partir del antraceno, otro componente del alquitrán de hulla. Un logro de considerable trascendencia fue el descubrimiento de un método sintético, conocido como la reacción de Perkin, para la preparación de la cumarina, una molécula empleada

N. R. Krishnaswamy

Antiguo Profesor y Director del Departamento de Química
Sri Sathya Sai University.
Pransanthi Nilayam. India
C-e: krishnaswamynr@gmail.com

Recibido: 05/10/2013. Aceptado: 04/11/2013.

 © 2013 Real Sociedad Española de Química

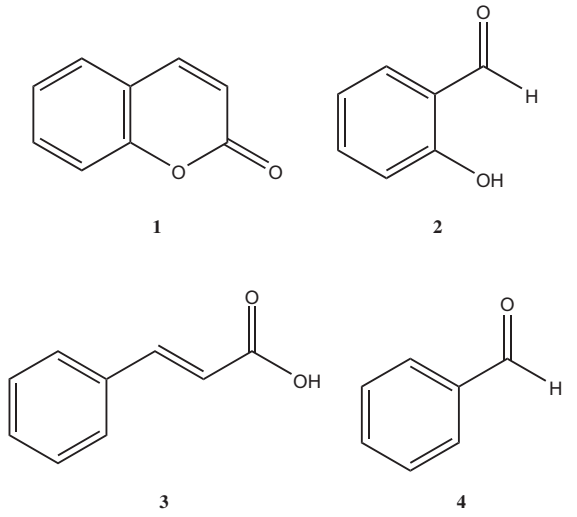

Figura 1. Estructuras de los sustratos y productos de los primeros ejemplos de la "reacción de Perkin".

en perfumería que se encuentra en elevadas concentraciones en diversas plantas, especialmente en el haba de Tonka. Dicha reacción consiste básicamente en la condensación de salicialdehído (**2**) con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio para dar lugar al heterociclo **1**. Este método fue posteriormente extendido a la obtención de ácido cinámico (**3**) a partir de benzaldehído (**4**). En la actualidad esta reacción sigue siendo uno de los métodos empleados para la síntesis de una gran variedad de derivados tanto del ácido cinámico como de la cumarina.

Aunque no tan conocidos, pero no por ello menos importantes, son los estudios que realizó Perkin sobre las relaciones entre la constitución química y la rotación óptica en presencia de un campo magnético (*el efecto Faraday*). Perkin estudió el efecto de la estructura en el poder rotatorio magnético de compuestos orgánicos y desarrolló una serie de correlaciones que sirvieron de base para futuros estudios. Su primer artículo sobre esta materia fue publicado en 1884 en la revista *Journal of the Chemical Society*.[3]

Durante su vida, e incluso después, Perkin recibió un reconocimiento mundial por sus espectaculares contribuciones a la química orgánica. Fue elegido miembro de la *Royal Society* en 1866. Dicha sociedad le galardonó con la *Royal Medal* en 1879 y posteriormente con la Medalla Davy en 1889. En 1906 fue nombrado *Sir* y ese mismo año fue el primer galardonado con la Medalla Perkin, un premio conmemorativo establecido en el quincuagésimo aniversario del descubrimiento de la mauveina. Perkin murió el 14 de Julio de 1907.[4]

El primogénito

William Henry Perkin Jr., el hijo mayor de W. H. Perkin Sr., nació en Sudbury (Inglaterra) en 1860. Siguiendo los pasos de su padre, asistió a la escuela *City of London* y posteriormente estudió en el *Royal College of Science*, también en Londres. En 1880, se trasladó a Alemania como estudiante de Johannes Wislicenus en la Universidad de Wurzburgo. Fue allí donde se familiarizó con las aplicaciones sintéticas del acetoacetato de etilo (**5**, Figura 2) y el malonato de dietilo (**6**), que posteriormente empleó en la síntesis de compuestos con anillos de tamaño pequeño en su estructura. Dos años después se trasladó a Munich, donde Adolf von Baeyer había establecido una floreciente escuela de investigación. Allí, Perkin Jr. pasó 4 intensos años. Estas dos grandes personalidades resultaron un modelo a seguir para el joven William. Las cualidades de Wislicenus, tales como su amabilidad, genialidad y franqueza causaron una profunda impresión en el joven estudiante. Asimismo, en el caso de Baeyer, su extraordinario sentido de la dedicación al trabajo, su capacidad creativa combinada con su fidelidad en la experimentación y su honestidad intelectual fueron algunas de las cualidades que permitieron cimentar unos fuertes lazos entre el profesor y el estudiante; su amistad perduró toda la vida. Durante su estancia en los laboratorios de Baeyer, Perkin Jr. conoció e interactuó con varios químicos extraordinarios de la época. Entre ellos cabe destacar a antiguos alumnos de Baeyer como Victor Meyer y Emil Fischer, así como compañeros de investigación como Otto Fischer, Hans von Pechmann y Eugene Bamberger. Por otro lado, Perkin Jr. también heredó de su padre el amor por las artes. Fue un entusiasta de las óperas de Wagner y Mozart, acudiendo a numerosos conciertos en Munich. Finalmente hay que destacar que él mismo fue un pianista bastante meritorio.

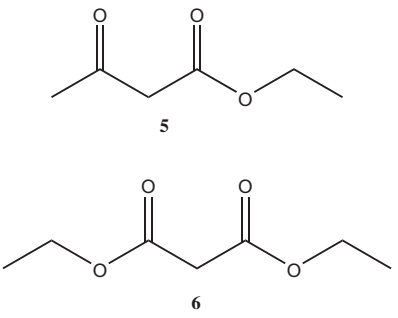

Figura 2. Estructuras del acetoacetato de etilo y del malonato de dietilo.

Después de volver a Inglaterra, trabajó durante un año con Harold B. Dixon en el *Owen's College* en Manchester, donde comenzó sus estudios sobre los pigmentos de la madera de Brasil.[5] En 1887 accedió como profesor de química al *Herito-Watt College* en Edimburgo. Fue allí donde comenzó sus investigaciones sobre la estructura del alcaloide berberina (**7**, Figura 3) y la síntesis de compuestos con ciclos pequeños en su estructura. Como reconocimiento a estos estudios de investigación, fue elegido miembro de la *Royal Society* en 1890. En 1892 se trasladó a Manchester, donde durante las dos siguientes décadas estableció un centro de investigación que atrajo a brillantes estudiantes de todas partes del mundo. Entre ellos podemos destacar a Robert Robinson, W. Norman Haworth, Jocelyn F. Thorpe, John L. Simonsen y Chaim Weizmann, el primer presidente de Israel. Después de veinte años en Manchester, donde fue capaz de establecer una escuela de investigación de un nivel comparable a las de las mejores del mundo, Perkin Jr. se trasladó a Oxford para ocupar la *Waynflete Chair*, que había quedado vacante por William

© 2013 Real Sociedad Española de Química

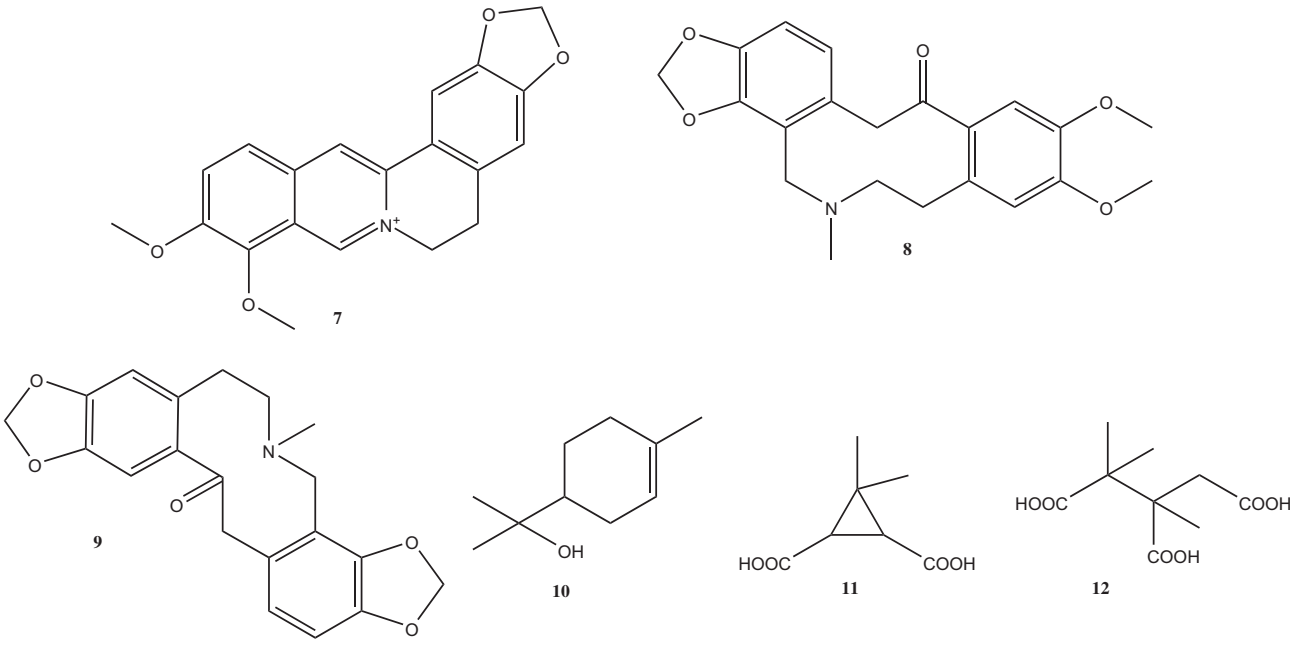

Figura 3. Estructuras de productos naturales estudiados por W. H. Perkin, Jr.

Odling. Su estancia en Oxford, desde 1912 hasta 1929, fue tan productiva como su periodo en Manchester. Fue durante esta época cuando se construyeron los famosos laboratorios Dyson Perrins. Perkin continuó sus estudios sobre alcaloides y en 1916 publicó un extenso artículo de 214 páginas sobre los alcaloides criptopina (**8**) y protopina (**9**).[6] Entre otros logros, cabe destacar la síntesis del α-terpineol (**10**),[7] el ácido carónico (**11**) y el ácido camfórico (**12**).[8]

W. H. Perkin Jr. murió en 1929. Durante su vida recibió diferentes premios y reconocimientos publicos tales como la Medalla Davy, la *Royal Medal* y la Medalla Longstaff. Junto a su cuñado, F. Kipping, escribió un libro de texto de Química Orgánica en 3 volúmenes.[9]

El hijo más jóven

Arthur George Perkin nació en Sudbury en 1861, un año después que William Jr. En su obituario, sir Robert Robinson diría:[10] *"Aunque estos dos eminentes químicos orgánicos (William Jr. y Arthur George) recibieron el mismo apoyo de su padre y desarrollaron algunos (infructuosos) proyectos de colaboración tempranos, fue su originalidad investigadora lo que llevo al enriquecimiento de diferentes áreas de este campo"*. Al igual que su padre y su hermano mayor, Arthur también asistió a la escuela *City of London* y posteriormente al *Royal College of Chemistry* de Londres, donde sus profesores fueron Frankland y Guthrie. Sin embargo, a diferencia de su hermano mayor, Arthur optó por permanecer en Inglaterra y después de asistir durante un año al colegio Anderson en Glasgow se convirtió en alumno del profesor J. J. Hummel en el colegio Yorkshire de Leeds, siendo el primer *Clothesworkers scholar*. Después de que dicho periodo concluyese, Arthur comenzó a trabajar en la fábrica de alizarina de Hardman y Holden en Manchester. Fue allí donde comenzó sus estudios sobre los derivados de antraceno y antraquinonas, así como en los constituyentes químicos de la "kamala", una sustancia de origen vegetal empleada como colorante en la India. En 1892 volvió a Leeds, donde permaneció el resto de su vida. En 1916 fue nombrado profesor de *química de tintes y colorantes* en la universidad de dicha ciudad y después de su jubilación en 1926 fue nombrado profesor emérito. Durante su estancia en Leeds, se hizo un nombre como investigador en el área de colorantes y tintes.

Otra de sus especialidades fue la elucidación estructural, para lo cual empleó métodos clásicos de análisis y degradación. Hay que destacar, por ejemplo, su determinación de las estructuras de la morina (**13**, Figura 4) y su isómero quercetina (**14**). También trabajó en la constitución química de otras flavonas y flavonoles como la luteolina (**15**), la miricetina (**16**), la quercetagetina (**17**) y la quercimeritrina (**18**). Uno de sus trabajos más brillantes, definido en palabras de Robinson como "*como un tizón incandescente*" fue la caracterización de la carjurina (**19**) como la 3-deoxiantocianidina. Otras contribuciones importantes consistieron en estudios pioneros de la cianomaclurina (**20**), un compuesto aislado de la madera de Jack (*Artocarpus integrifolia*) y la cartamina, el pigmento del cártamo.

Arthur George Perkin fue elegido Miembro de la *Royal Society* en 1903. Fue galardonado con la Medalla Davy de la Royal Society en 1924. Al igual que su padre y su hermano mayor, A. G. Perkin también era poseedor de un considerable talento como músico. Murió en el año 1937, ocho años después que su hermano mayor.

Nota del editor

Este artículo fue enviado por el profesor Krishnaswamy en inglés; agradecemos al Dr. Enrique Mann (IQOG-CSIC) su traducción. El autor agradece a Dr. Komala Krishnaswamy el dibujo de las estructuras y la revisión del artículo.

 © 2013 Real Sociedad Española de Química

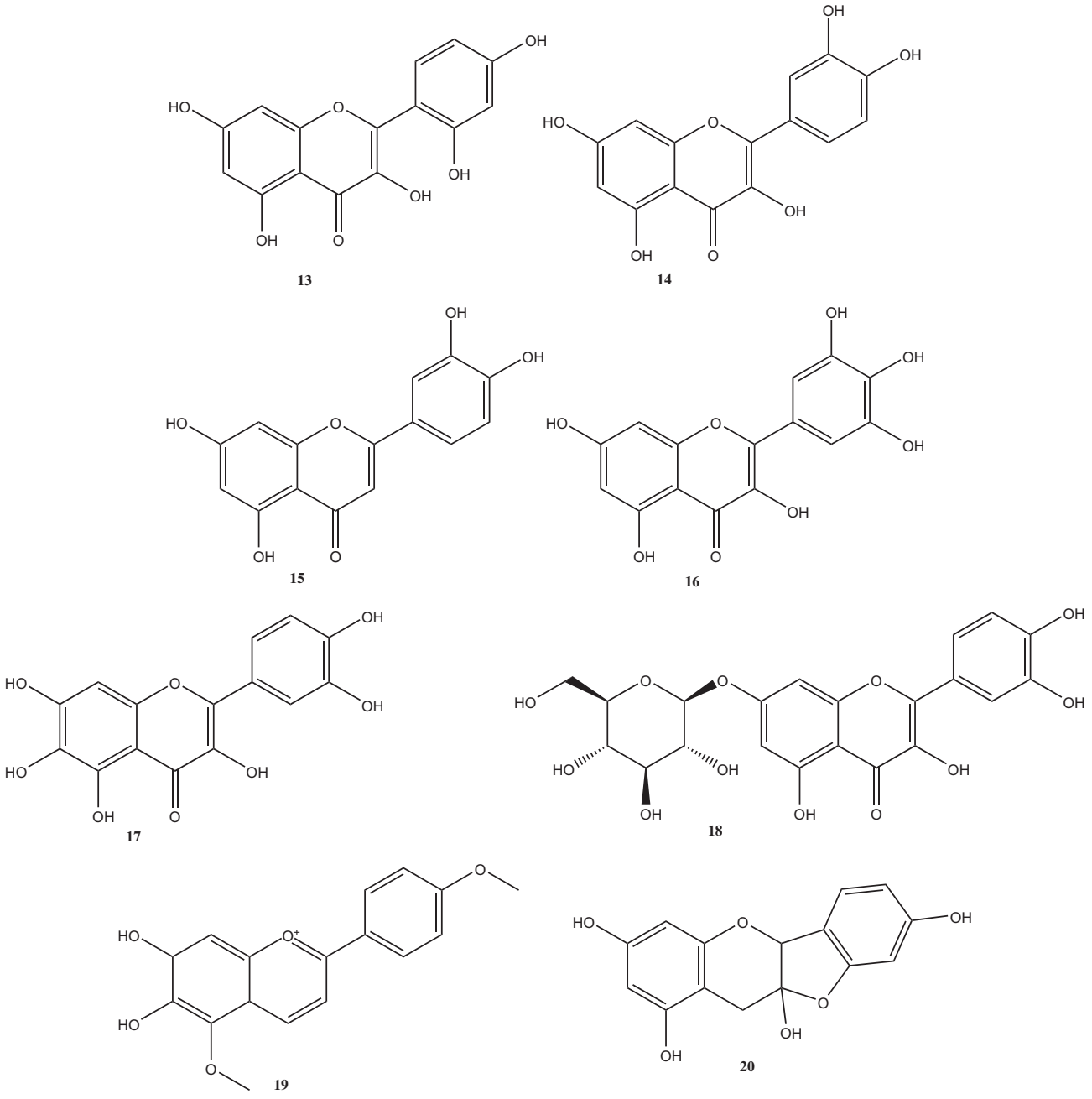

Figura 4. Productos naturales caracterizados por A. G. Perkin.

Bibliografía

1. W. H. Perkin, *The origin of the Coal Tar Industry and the Contributions of Hofmann and his Pupils*, *J. Chem. Soc.* **1886**, *69*, 556.
2. G. Nagendrappa, *Sir William Henry Perkin : The Man and his Mauve*, *Resonance* **2010**, *15*, 779.
3. a) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1984**, *45*, 435. b) W. H. Perkin, *On Magnetic Rotatory Power, Especially of Aromatic Compounds*, **1896**; http://bit.ly/1bgMREH, visitada el 04/12/2013.
4. a) R. Meldola, *Perkin Obituary Notice*, *J. Chem. Soc.* **1908**, *91*, 2214. b) S. Gardfield, *Mauve. How One Man Invented a Colour that Changed the World*, **2000**.
5. P. Engels, W. H. Perkin, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 1115.
6. W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1916**, *109*, 815.
7. W. N. Haworth, W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 573.
8. W. H. Perkin, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1906**, *89*, 795.
9. J. Morrell, *W. H. Perkin, Jr at Manchester and Oxford: From Irwell to Isis*, *Osiris 2nd series*, Vol 8, Research Schools: Historical Reappraisals, **1993**, 103; http://www.jstor.org/stable/301697, visitada el 04/12/2013.
10. R. Robinson, *Arthur George Perkin 1861-1937*, *Obituary Notices of the Fellows of the Royal Society* **1939**, *2*, 445.

© 2013 Real Sociedad Española de Química