

Tesis de Posgrado

Sobre el estado de combinación de los ácidos volátiles presentes en el aceite de semilla del "Celastrus maytenus disticha"

Etchegoin, Juan Bernardo

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Etchegoin, Juan Bernardo. (1947). Sobre el estado de combinación de los ácidos volátiles presentes en el aceite de semilla del "Celastrus maytenus disticha". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0515_Etchegoin.pdf

Cita tipo Chicago:

Etchegoin, Juan Bernardo. "Sobre el estado de combinación de los ácidos volátiles presentes en el aceite de semilla del "Celastrus maytenus disticha"". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0515_Etchegoin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

SOBRE EL ESTADO DE COMBINACION DE LOS
ACIDOS VOLATILES PRESENTES EN EL ACEI
TE DE SEMILLA DEL "CELASTRUS MAYTENUS
DISTICHA".-

Trabajo de Tesis presentado por

JUAN BERNARDO ETCHEGOIN

para optar al título de Doctor en Química

Tesis 515

1940

MIS PADRES

Al presentar este trabajo de Tesis a la consideración de los señores profesores, quiero expresar mi reconocimiento al Profesor Dr. Pedro Cattaneo por el honor que me ha dispensado al tutelar este estudio, como asimismo mi agradecimiento por su valiosa dirección.

Es mi deseo hacer llegar mi gratitud a la Doctora Germaine Karman por la ayuda que en todo momento me ha dispensado; al Doctor Rafael Labriola por su asesoramiento en la parte relativa a las degtilaciones moleculares; a la Doctora Blanca Berinzaghi por las de-terminaciones efectuadas en el Laboratorio de Microanálisis (Cátedra de Química Orgánica, Ing. Industrial, Prof. Dr. Venancio Deulo-feu) y al Ing. Ernesto Galloni del Instituto de Física de la F.C.E. F. y N. de Buenos Aires, por la realización de los diagramas y estudio de la estructura cristalina del compuesto aislado.

El objeto de este trabajo ha sido el de establecer un proceso de aislamiento de los compuestos que en el aceite de semilla del "Celastrus Maytenus Disticha", contienen a los ácidos volátiles.

En publicaciones anteriores, Darnet (1), Cattaneo, Karman y Darnet (2) y Peruzzotti (3), estudiaron las características físicas y químicas de los aceites de semilla libre de arilo en el primer caso y del de arilo en el segundo, como así también las respectivas composiciones químicas en ácidos grasos de los mismos. Extrayendo de esos trabajos los datos que interesan en esta ocasión, recopilados en el cuadro I, se pone en evidencia la existencia en el aceite de semilla libre de arilo, de notables cantidades de ácidos volátiles.

Barkenbus y Krewson (4) estudiaron las características y composición del aceite de semillas del "Celastrus scandens", un arbusto que crece en una extensa zona de las Montañas Rocallosas en los Estados Unidos. Este aceite cuyo índice de Reichert-Meissl era de 70,8 fué analizado en lo que se refiere a su contenido en ácidos volátiles determinándose la existencia de los ácidos acético, fórmico y probable caprónico, que calculados en ácido acético representaban el 15,7% del aceite. Asimismo afirmaron no conocer el estado de combinación de estos ácidos.

Kumaraswamy y Manjunath (5) determinaron las principales constantes físicas y químicas del aceite de "Celastrus paniculatus", planta que crece en los Montes Himalaya externos, observando la presencia de los ácidos acético y benzoico sin mencionar el fórmico.-

Godbole y Gunde (6) encuentran estudiando el mismo aceite la presencia de 15,3% de ácidos solubles en agua, sin dar detalles de su naturaleza.

CUADRO I

Tabla comparativa de los valores de las constantes del aceite de semilla libre de arilo y del aceite de arilo, del "Celastrus Maytenus Disticha".-

C O N S T A N T E S	Aceite de semilla.- (sin arilo)	Aceite de arilo.
Indice de iodo (Hanus)	97,3	87,5
Indice de saponificación (AOAC)	244,2	192,4
Indice de Reichert-Meissl (AOAC)	53,7	3,4
Indice de Polenske (AOAC)	4,3	1,5
Acidez % (en oléico)	3,66	37,7
Acidos grasos fijos totales % de aceite	78,67	89,45
Indice de iodo de ácidos totales	117,1	84,1
Ind. de saponificación de ácidos totales	206,6	208,7
P.M. medio de ácidos totales	271,1	268,8
	(a)	(b)

(a).- Valores obtenidos por Darnet (loc.cit.)

(b).- Valores obtenidos por Peruzzotti (loc.cit.)

La primera información acerca del estado de combinación de los ácidos volátiles presentes en aceite de semillas de Celastráceas fué dada por Gunde y Hilditch (7) quienes estudiaron el "Celastrus paniculatus" ya mencionado. En un extenso estudio sobre el aceite de semilla libre de arilo determinaron la composición química de los ácidos fijos (no arrastrables por vapor) y también comprobaron la presencia de los ácidos fórmico, acético y benzóico entre los ácidos volátiles o arrastrables por vapor de agua. Por procesos combinados de oxidación con MnO_4K en medio alcalino y valoración de la acidez total en el destilado previamente extraído por éter, hallaron la cantidad de 5,78% y 1,84% de ácidos fórmico y acético respectivamente, y 1,96% de ácido benzóico determinado por cálculo.

Aplicando un procedimiento de separación difásico lograron con centrar en una de ellas los compuestos que contienen a los ácidos volátiles, estableciendo que estos pueden ser extraídos por el meta nol de 80% juntamente con glicéridos y material insaponificable, cuando el aceite de origen, previamente disuelto en éter de petróleo es agitado con aquel disolvente. Este comportamiento hizo presu mir ya que tales compuestos no eran glicéridos.

Operando sobre una fracción rica en compuestos de ácidos volátiles así obtenida, por saponificación y arrastre con vapor de los ácidos volátiles obtuvieron dos grandes fracciones: un destilado que contiene los ácidos volátiles y un residuo de destilación que contiene glicerina, los ácidos fijos y el o los compuestos alcoholi cos a los que se combinan los ácidos volátiles. Operando sobre esta última fracción previamente neutralizada (eliminación de ácidos fijos) obtienen por concentración y extracción del residuo con acetona la glicerina y otros compuestos alcohólicos que acetilan, eliminando luego la triacetina por extracción acuosa. El resto acetilado,

por destilación en vacío de 1 mm. da una principal fracción que a esa presión hierve entre 180-185° C, que una vez fría es un cuerpo resinoso de color amarillo pálido con P.M. = 441 (Rast), cuyo contenido en C e H es de 60,32% y 7,4% respectivamente. No han hecho posteriores estudios sobre este compuesto pero dado su equivalente de saponificación 110,3, sospechan que se trata del tetra acetato de un alcohol de probables fórmulas $C_{14}H_{24}O_5$ ó $C_{15}H_{26}O_5$.

En el aceite de semilla del "Celastrus Maytenus Disticha", Darnet (1) y Cattaneo, Karman y Darnet (2) probaron por un camino totalmente distinto que los ácidos volátiles no formaban parte de glicéridos. Después de haber caracterizado a los ácidos benzóico como tal y acético como acetanilida, determinaron por el micro método de Gunnar-Blix (8), la cantidad de glicerina producida por 100 g. de aceite. En grasas comunes (sin ácidos volátiles), con índice de saponificación de alrededor de 190 el rendimiento en glicerina es de aproximadamente el 10,5%. En presencia de ácidos volátiles y más aún acético esta cantidad sería mucho mayor si tales ácidos estuviesen bajo forma de glicéridos. En el aceite en estudio el rendimiento en glicerina habría sido del 13,6% considerando a todos los ácidos bajo forma de glicéridos (calculado en base al I.S. del aceite: 242,2). Si se admite que sólo los ácidos fijos (78,7%; I.S.: 206,6) son los que forman los glicéridos, el rendimiento en glicerina sería sólo del 8,90%. El valor encontrado, 9,7%, indica que este último criterio es el más probable con lo cual se descartó el estado de combinación de los ácidos volátiles como glicéridos.

Primera Parte

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

I).- CALCULO DEL PROBABLE INDICE DE SAPONIFICACION DE LOS COMPUESTOS QUE CONTIENEN LOS ACIDOS VOLATILES.-

Con los datos proporcionados por Darnet (loc.cit.) ha sido posible hacer este cálculo del siguiente modo. Teniendo en cuenta que el contenido en ácidos fijos (no volátiles) es de 78,67% y que el peso molecular medio de los mismos es de 271,1, se calculó que el contenido en glicéridos del aceite es de 82,4% y que el índice de saponificación de estos glicéridos es de 197,4. El contenido X en compuestos de ácidos volátiles está dado por la expresión:

$$X = 100 - (82,4 + 1) = 16,6$$

donde 1 es el contenido en insaponificable % de aceite. En consecuencia el índice de saponificación I_x de los compuestos volátiles estará dado por la expresión:

$$100 \times 244,2 = 82,4 \times 197,4 + 16,6 \times I_x$$

$$I_x = 491,2$$

Sobre la base de este índice de saponificación se puede calcular el peso molecular medio de estos compuestos, suponiendo que se trata de un éster proveniente de un alcohol tetrahidroxiado, (Gunde y Hilditch, loc.cit.), con la expresión:

$$\frac{4 \times 56.100}{491,2} = 456,8$$

El cálculo anterior se refiere al caso del aceite estudiado por Darnet. En nuestro caso, hemos trabajado sobre aceite proveniente de semilla entera, es decir que comprende al aceite proveniente del arilo. Como puede verse en la parte experimental, el contenido en ácidos fijos de este aceite fué de 79,7%, de I.S. = 208,1 y P.M. medio ~~269~~,6. El índice de saponificación del aceite es de 235,1. Con estos datos se determina que el contenido en glicéridos es de 83,4%, cuyo P.M. medio e I.S. son respectivamente 846,8 y 198,7.

Aplicando el mismo criterio anterior, se calcula el contenido X en compuestos de ácidos volátiles según:

$$X = 100 - (83,4 + 1,8) = 14,8$$

donde 1,8 es el contenido en insaponificable % de aceite. Este valor es menor que el calculado por Darnet, pero debe tenerse en cuenta que el aceite de arilo aquí presente no contiene ácidos volátiles como fué probado por Peruzzotti (loc.cit.). El índice de saponificación I_x de tales compuestos se calcula según:

$$100 \times 235,1 = 83,4 \times 198,7 + 14,8 \times I_x$$

$$I_x = 469$$

El peso molecular medio sería en este caso:

$$\frac{4 \times 56.100}{469} = 478,4$$

II).- SOBRE EL AISLAMIENTO DEL MATERIAL QUE CONTIENE A LOS ACIDOS VOLATILES DEL ACEITE DEL "CELASTRUS MAYTENUS DISTICHA".

a) Material graso de partida.-

Los ensayos de aislamiento fueron practicados en esta oportunidad sobre el extracto graso procedente de la extracción con éter de petróleo de semillas enteras de "Celastrus Maytenus Disticha".

Antes de proceder con este fin se determinaron las principales constantes físicas y químicas del material graso obtenido y los resultados figuran en el cuadro II conjuntamente con los observados por Darnet y Peruzzotti para los extractos de semilla libre de arilo y arilo respectivamente.

Se observa en general que los valores del aceite en estudio son intermedios entre los correspondientes a los otros dos, como cabría esperar con excepción del índice de iodo que en esta oportunidad ha resultado más elevado.

b) Ensayos de orientación.-

Conociendo el hecho ya observado por Gunde y Hilditch (loc. cit.) de que el metanol de 80° tiene efecto disolvente selectivo sobre los compuestos que nos interesan, se hizo un ensayo de extracción directa del material graso con metanol puro por ebullición a reflujo sobre baño maría. El residuo resultante de la evaporación del metanol no pudo ser totalmente disuelto en éter de petróleo (30-60), ni siquiera por ebullición a reflujo, quedando un abundante resto insoluble de color amarillo y aspecto gomoso, que separado, lavado con éter de petróleo y secado en desecador de vacío, solidifica en una masa friable y liviana. Un índice de saponificación determinado sobre este producto, así obtenido, dió el valor de 406,3 que por su magnitud indica que se trata de un éster

CUADRO II

Tabla comparativa de los valores de las constantes del aceite de semilla entera con los valores correspondientes del aceite de semilla libre de arilo y de la grasa del arilo del "Celastrus Maytenus Disticha".-

CONSTANTES	Aceite de semilla entera.	Aceite de semilla (sin arilo)	Grasa de Arilo
Indice de iodo (Hanus)	109,0	97,3	87,5
Indice de saponificación (AOAC)	235,1	244,2	192,4
Indice de Reichert-Meissl(AOAC)	37,5	53,7	3,4
Indice de Polenske (AOAC)	1,1	4,3	1,5
Acidez % (en oléico)	9,76	3,66	37,7
Insaponificable % de grasa	1,80	1,05	3,16
Acidos grasos fijos totales % de aceite	79,72	78,67	89,45
Indice de iodo de ácidos fijos totales	117,2	117,1	84,1
Indice de saponificación de ácidos fijos totales	208,1	206,6	208,7
P.M.medio de ácidos fijos totales	269,6	271,1	268,8
		(a)	(b)

(a).- Valores obtenidos por Darnet (loc.cit.)

(b).- Valores obtenidos por Peruzzotti (loc.cit.)

polibásico y posiblemente contiene los compuestos que interesan.

c) Aislamiento.-

En consecuencia se dispuso aplicar este procedimiento al total del material graso disponible (aproximadamente 500 g.); el hecho de que el o los compuestos buscados sean insolubles en éter de petróleo está en contradicción con el proceso de extracción del material graso de origen que emplea el mismo disolvente, y que lo extrae conjuntamente con los glicéridos. Corresponde admitir que los compuestos en cuestión son en cambio solubles en una mezcla de glicéridos y éter de petróleo.

Los extractos en alcohol metílico deben contener además de estos compuestos, alguna pequeña cantidad de glicéridos (poco solubles en alcohol), los ácidos grasos libres y principalmente el material insaponificable (soluble en alcoholes). Por lo tanto al tomar con éter de petróleo los extractos metílicos libres de metanol, tan solo queda insoluble el compuesto que nos interesa, lo cual es una ventaja. Únicamente quedarían insolubles en éter de petróleo hidroxilácidos y glicéridos de hidroxilácidos los cuales difícilmente pueden estar presentes, porque en los estudios de composición de esta grasa no han sido encontrados.

En la parte experimental puede verse el detalle operatorio seguido en estas extracciones; aquí solamente presentamos un esquema de las mismas consignando las características (índice de iodo y saponificación registrados) de los extractos en metanol obtenidos en cada oportunidad como así también los correspondientes a los residuos obtenidos de cada uno de ellos solubles en éter de petróleo.

Como puede observarse sólo produjeron precipitación con éter de petróleo aquellos extractos metílicos cuyo índice de saponificación era superior a 260; sin embargo el procedimiento seguido no

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Esquema

Alto: 44

Ancho: 56

Descripción: Extracciones metálicas.

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

pudo haber agotado los compuestos de ácidos volátiles pues estos deben existir en todo extracto cuyo índice de saponificación sea superior a 200 ya que valores inferiores corresponden a los glicéridos de ácidos fijos del aceite en estudio.

Los precipitados fueron lavados con éter de petróleo y secados en desecador de vacío hasta constancia de peso, haciendo un total de aproximadamente 23 g.; el índice de saponificación de este producto fué de 425,1.

d) Ensayos de purificación.-

Se intentó en primer término la destilación de una pequeña cantidad en vacío de 0,5 mm., no habiéndose observado destilación alguna y si en cambio evidentes signos de descomposición del producto (ver parte experimental).

Intentando otro camino y habiendo observado que el producto es extraordinariamente soluble en éter etílico, se disolvieron aproximadamente 5 g. en este disolvente y se reprecipitó con éter de petróleo. El precipitado obtenido fué tratado de la misma manera. La mayor parte del material de origen quedó en solución a través de estos dos tratamientos y la pequeña cantidad obtenida por precipitación acusó un I.S. de 440,8. Este proceso no fué aplicado posteriormente en vista de la considerable pérdida de material que ocasionaba (3,1 g. sobre 5 g.).

El proceso de purificación aplicado al resto del material fué como puede verse en la parte experimental él de la destilación molecular, de a pequeñas porciones por vez, habiendo efectuado dos procesos consecutivos y determinando los índices de saponificación de cada destilado como indicador de la marcha de la purificación. Los valores obtenidos fueron de 440,9 y 442,8 para el producto de

la primera destilación y 436,7 y 440,3 para él de la segunda, lo cual indica que este camino no mejora la purificación si es que cabe esperarla, a través de nuevas destilaciones. Los índices de saponificación así encontrados son concordantes con los hallados en el producto obtenido por disolución y reprecipitación pero el último método presenta la ventaja de un mayor rendimiento. Recordamos que los cálculos de los índices de saponificación hechos antes de estas separaciones (ver I).-) dieron valores de 491 y 469.

III).- PESO MOLECULAR.- FORMULA MINIMA Y FORMULA BRUTA.- ESTRUCTURA CRISTALINA.-

Como puede verse en la parte experimental y aplicando el método de Rast, se hicieron seis determinaciones de Peso Molecular con valores que oscilaron entre 550 y 570, con un valor promedio de 561.

Por combustiones en micro escala se determinó C e H en ensayos por triplicado con los resultados siguientes:

C %	H %	O %
62,91	6,93	30,16
62,63	6,75	30,62
63,10	6,87	30,03

El oxígeno fué calculado por diferencia luego de haber probado en este producto la ausencia de nitrógeno.

En base a estos análisis se calculó la fórmula mínima $C_3 H_4 O_1$ concordante para los tres análisis. Teniendo en cuenta ésta y el peso molecular medio (561) se calculó la fórmula bruta que resultó ser $C_{30} H_{40} O_{10}$.

Remitida la sustancia al Instituto de Física para el estudio de su posible estructura cristalina, el Ing. Ernesto Galloni (9) obtuvo diagramas de difracción de rayos X con radiaciones de Cu y Co, no habiendo aparecido indicios de estructura cristalina bien definida. Aparecen solamente anillos difusos, uno intenso y el otro más débil, correspondientes a espaciados medios:

$$\begin{array}{l} d_1 \quad 8,7 \text{ A} \\ \text{y} \quad d_2 \quad 4,7 \text{ A} \end{array}$$

típicos de los diagramas que aparecen citados en la bibliografía para el caso de los líquidos orgánicos y en especial para los alcoholes (Davey, "Study of crystal structures" -p.474- y Clark, "Applied X-Rays" -p.479-).



DIAGRAMA DE DIFRACCION DE RAYOS X CON RADIACION
DE Co OBTENIDO EN CAMARA PLANA

IV).- CARACTERIZACIONES DE LOS ACIDOS FORMICO, ACETICO Y BENZOICO.

a) Acidos acético y benzóico.-

Aproximadamente tres gramos de producto obtenido de la primera destilación molecular, se saponificaron con solución alcohólica de KOH (ver parte experimental) y después de la eliminación del alcohol y acidificación con ácido sulfúrico se sometió a arrastre con vapor de agua colectando aproximadamente un litro de destilado. Este fué alcalinizado a la fenolftaleína y concentrado hasta un pequeño volumen (aproximadamente 30 ml.). Por acidificación y extracción repetida con grandes volúmenes de éter sulfúrico, se obtuvieron extractos etéreos que fueron reunidos recuperándose el éter por destilación. El residuo de olor picante fué fraccionadamente destilado recogién dose una pequeña fracción entre 115 y 122° C., que pudo ser transformada en acetanilida, reconocida por su punto de fusión (114° C.) y por su punto de fusión mezcla con acetanilida pura no observándose depresión.

El residuo de la destilación de aspecto cristalino fué recristalizado de agua pudiéndose caracterizar ácido benzóico (P.F.122°C) y por punto de fusión mezcla con benzóico sublimado.

b) Acido fórmico.-

Para reconocer a este ácido, es difícil obtener derivados del mismo. En cambio es difundido su reconocimiento a través de ensayos de reducción tanto de sales de plata como de compuestos mercurícos.

El reconocimiento hecho se funda en la saponificación de aproximadamente 3 g. de producto con KOH alcohólico, eliminación total del alcohol por destilación, secado del residuo en estufa de vacío. y destilación, previa neutralización exacta a la fenolftaleína seguida de acidificación con ácido tártrico y arrastre con vapor de

agua. Los vapores ácidos arrastrados se recogen sobre una suspensión hirviente de CO_3Ba que fija todos los compuestos acídicos. De esta suspensión, terminado el arrastre, se elimina el carbonato de bario por filtración y en el filtrado se reconoce la presencia de ácido fórmico por reducción del bicloruro de mercurio. Como este procedimiento puede ser practicado cuantitativamente hemos hecho al mismo tiempo la caracterización y dosaje (ver parte experimental). Los tres ensayos efectuados acusaron reducción del HgCl_2 y la cantidad de calomel recogido y pesado indica que el contenido en este ácido a través del proceso señalado es muy pequeño. La reducción de sales Hg^{++} puede además ser producida por aldehidos, etc., que no pueden interferir en este ensayo, a menos que tengan también carácter acídico.

Con lo expuesto, damos por terminada esta primera nota sobre el aislamiento de los compuestos que contienen a los ácidos volátiles del aceite de semilla del "Celastrus Maytenus Disticha".

Señalamos también que es esta la primera oportunidad en que se describe a tal substancia, que por otra parte existe en los aceites de Celastráceas en general.

Gunde y Hilditch (loc.cit.) aislaron un derivado acetilado del probable alcohol que interviene en la esterificación de los ácidos volátiles describiendo para ese acetilado características físicas muy semejantes a las del compuesto aislado por nosotros. Reservamos para el futuro el estudio estructural del mismo.



Segunda Parte
PARTE EXPERIMENTAL

I).- OBTENCION DEL MATERIAL GRASO.- CONSTANTES.- DETERMINACIONES EFECTUADAS.-

El material graso proviene de la extracción con éter de petróleo de semillas enteras de "Celastrus Maytenus Disticha", cosechadas en la zona del Lago Correntoso, Nahuel Huapí, (Gobernación de Río Negro); y que nos fueron facilitadas por la Doctora Germaine Karman. La extracción se efectuó en un aparato Soxhlet hasta completo agotamiento de las semillas que se colocan debidamente molidas.

Una vez recuperado el éter de petróleo por destilación y sometido el residuo a calentamiento en estufa de vacío por espacio de seis horas para eliminar todo el solvente remanente en la muestra, queda un aceite de color marrón rojizo y de viscosidad bastante elevada. La cantidad de aceite obtenido y sobre él que hemos realizado todos los trabajos experimentales se eleva aproximadamente a los 500 gramos.

Sobre este material graso se determinaron las constantes físicas y químicas, cuyos valores figuran en el cuadro II, utilizando los métodos que figuran en el A.O.A.C. (10)

a) Dosaje de ácidos grasos fijos totales e insaponificable.-

Utilizando el líquido proveniente de la determinación de los índices de Reichert-Meissl y Polenske (*), efectuado sobre 5,5 g. de aceite, se hizo la extracción de los ácidos fijos totales y del insaponificable.

(*).- El residuo de la determinación de los índices de Reichert-Meissl y de Polenske es ácido y en él se encuentran glicerina, agua, ácido sulfúrico, los ácidos grasos fijos totales al estado libre y el insaponificable.-

Se siguió la siguiente técnica: El residuo se pasó cuantitativamente a un embudo de decantación donde se le hicieron cuatro extracciones con éter sulfúrico, lavándose (x) los extractos etéreos cinco veces con H_2O hasta que no se observa reacción ácida al papel de tornasol. Se seca con SO_4Na_2 anhidro y se recupera el solvente terminándose de eliminarlo en la estufa de vacío hasta constancia de pesada.--

La cantidad de ácidos grasos fijos totales e insaponificable obtenido fué de 4,4842 g., lo que representa el 81,53% de aceite.

b) Extracción y dosaje del insaponificable.--

Al residuo graso anterior se agregan 150 ml. de una solución hidroalcohólica (70 ml. de alcohol y 80 ml. de agua) y se calienta a baño maría hasta total disolución. Se añade solución concentrada de KOH en cantidad suficiente hasta viraje de la fenolftaleína agregando después un ligero exceso y se vuelve a calentar a baño maría; de esta manera los ácidos grasos libres se transforman en jabones.

Se pasa el líquido a un embudo de decantación y se extrae el insaponificable con éter de petróleo. Se juntan los extractos etéreos que se lavan cuatro veces con solución de KOH al 10 por mil, lavando finalmente con agua hasta eliminación del álcali. Los lavados hechos con la solución al 10‰ de KOH se juntan al residuo acuoso.

Por secado con SO_4Na_2 , recuperación del solvente y secado en estufa de vacío hasta constancia de peso se obtuvieron 0,0994 g. de insaponificable que representa el 1,80 % del aceite.

(x).-- Los lavados tienen por objeto eliminar la glicerina y la acidez mineral.--

c) Obtención de los ácidos grasos fijos totales.-

La solución hidroalcohólica libre de insaponificable al que se reunieron los lavados con solución al 10 por mil de KOH que contienen jabones, se pasa a un embudo de decantación y se acidifica con SO_4H_2 1:1 que pone en libertad los ácidos grasos, los cuales se extraen con éter sulfúrico hasta agotamiento.

Se reúnen los extractos etéreos y se lavan hasta eliminar la acidez mineral, lo que se reconoce al papel de tornasol azul. Con sulfato de sodio anhidro se seca el extracto, se filtra y se recupera el solvente por destilación, terminándose de eliminar el mismo en estufa de vacío a 100°C . hasta constancia de peso.

De este modo se llega a obtener una cantidad de 4,2626 g. de ácidos fijos que representan el 77,50 % del aceite.

Es un dato menor que el que se obtiene por diferencia entre la suma de los ácidos grasos fijos totales y del insaponificable al que se sustrae este último que da el valor de 4,3838 o sea el 79,72 % del aceite. Pero dado el manipuleo numeroso realizado adoptamos este último valor para las tablas.

Sobre dichos ácidos se determinaron las siguientes constantes:

Indice de iodo (Hanus).....	117,21
Indice de saponificación (A.O.A.C.)..	208,07
P.M. medio.....	269,62

d) Observación efectuada.-

Al hacer la determinación de acidez libre, cuando se agrega la solución alcohol-éter sobre el aceite, se observa la precipitación de una sustancia blanco amarillenta de consistencia gomosa. (El mismo ensayo efectuado sobre extractos etílicos del aceite no presenta ninguna precipitación).

Sobre ese material gomoso se efectuaron diversos ensayos de solubilidad pudiendo observarse que:

En metanol..... es insoluble

En benzol (en frío)..... es insoluble

En benzol (en caliente)..... es soluble

Sobre este último ensayo de solubilidad, si se agrega alcohol etílico precipita de nuevo la sustancia con propiedades mucho más elásticas. Esta última comprobación ha sido hecha por simple presión y estirado del "insoluble gomoso".

II).- EXTRACCIONES METÁLICAS.-

Ensayo preliminar.-

Sobre 50 g. de aceite que se disolvieron en éter de petróleo se hicieron tres extracciones con una solución de metanol al 80 %. De los extractos metálicos se recuperó el solvente por destilación y quedó un residuo muy oleoso, al que se agregó éter de petróleo obteniéndose un precipitado amarillo pardo que en exceso de solvente se disolvía.

Sobre este residuo oleoso se hicieron las siguientes determinaciones:

Indice de saponificación (A.O.A.C.)..... 285,00

Acidez (oléico % de aceite)..... 26,02

Sospechando que quizás el comportamiento del precipitado y su posterior disolución en exceso de solvente precipitante fuese debido a una alta proporción de ácidos libres, sobre el líquido proveniente de la determinación de acidez libre, en donde estos ácidos pasan a jabones se hizo un agregado de agua para extraer los jabones de sodio y el alcohol, y liberar el éter que contiene disuelta la sustancia en estudio.

Esta operación tropezó con el inconveniente de obtenerse una emulsión muy viscosa que tarda en romperse. Pero sobre una pequeña parte de solución etérea de la que se elimina el éter por evaporación al baño maría, con N y finalmente en estufa de vacío, se agregó éter de petróleo, comprobándose la formación de un precipitado al observarse turbidez del líquido, sin posterior aclaración del mismo.

Extracciones metálicas.- Técnicas.-

Todo el material disponible se hierve a reflujo con 500 ml. de metanol durante una media hora, agitando al principio hasta que en-

tre en ebullición para evitar sobresaltos. Finalizado el calentamiento se enfría bajo corriente de agua, terminándose el enfriamiento en baño de agua y hielo aproximadamente a 6 - 7° C. de temperatura. Se deja reposar y por decantación se separa el metanol, pasándose a un erlenmayer de un litro, se recupera el solvente por destilación. En esta forma obtenemos el Extrato N° 1.

Cuatro extracciones más se realizan en análoga forma, obtenemos de ese modo los extractos N° 2, 3, 4, y 5. El residuo de la extracción se conserva y lo denominamos residuo A.

En el cuadro que sigue figuran los pesos de los extractos obtenidos y los valores de las constantes de cada una de ellos.

Extractos	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
Peso en gramos	56,24	24,50	14,50	8,54	7,69
Ind. de iodo (Hanus)	82,57	85,66	99,70	107,50	115,80
Ind. de sap. (A.O.A.C.)	291,52	282,30	259,66	249,80	244,97
Acidez % (en oléico)	29,60	33,30	28,90	24,50	17,06

PRECIPITACIONES:

Extracto N° 1. - Se funde al baño maría y se añade éter de petróleo; se forma un precipitado denso que se reúne con una varilla y se separa; se añade otra porción de éter de petróleo y el nuevo precipitado se separa en la misma forma, siguiendo con porciones sucesivas de solvente hasta no observar más precipitación. Aproximadamente se emplean unos 500 ml. de éter de petróleo.

La solución se enfría en agua-hielo y el precipitado se separa por filtración en frío en un Buchner. Finalmente se deseca en desecador de vacío hasta constancia de peso.

Es necesario que el éter de petróleo sea puro. Este se recupera por destilación, se pesa el residuo después de haberlo secado en

estufa de vacío. La diferencia entre el peso de este residuo que llamaremos Residuo n° 1 y el peso del Extracto n° 1 nos da la cantidad de ppdo obtenido que figura en el cuadro que sigue.

Extracto n° 2.- En análogas condiciones se obtuvo precipitación quedando el Residuo n° 2.

Extractos n° 3, 4 y 5.- Por el mismo procedimiento no se observa precipitación.

Precipitado obtenido	
Del extr. n° 1	Del extr. n° 2
g.	g.
10,87	5,07

	Constantes de los residuos	
	n° 1	n° 2
Peso en g.	45,37	19,43
I.I	92,91	89,93
I.S.	250,20	258,52

Los extractos 3, 4 y 5 que no precipitan con éter de petróleo y los residuos 1 y 2 se juntan y son sometidos a dos extracciones con metanol al 80%; cada extracción se efectúa con 300 ml. de solución durante una media hora a ebullición a reflujo siendo necesario agitar seguido pues se produce una separación neta entre la capa oleosa inferior y la solución extractiva.

Por enfriamiento en baño de agua a 6° C. y decantación se separan los extractos 6-7 del que luego recuperamos el solvente por destilación. Como queda un remanente de agua se trata el extracto con éter sulfúrico hasta agotamiento completo, se lavan con agua estos extractos y se secan con sulfato de sodio anhidro. Se filtra, se recupera el solvente y se seca en estufa de vacío. Este extracto lo denominamos Extracto 6-7.

Extracto 6-7

Peso en g.... 15,90 g.

I.S..... 332,00

PRECIPITACION: Como en la precipitación anterior, se sigue la misma técnica obteniéndose precipitado y quedando el Residuo 6-7.

Precipitado obtenido

6,82 g.

Residuo 6-7

Peso en g.... 9,08

I.S.....269,0

El residuo 6-7 se trata con metanol al 70% efectuándose tres extracciones con 300 ml. cada una. Las mismas se reúnen y se sigue idéntica técnica que para las extracciones con metanol al 80%. En estas extracciones se hace aún más visible la separación nítida entre la capa oleosa y la solución de metanol, siendo necesario agitar casi continuamente para permitir que el solvente entre en contacto íntimo con el aceite. Lo mismo que en el caso anterior es necesario agotar el extracto hidroalcohólico con éter etílico.

Extracto 8-9-10

Peso en g..... 8,54

I.S..... 269,00

PRECIPITACION: Como en la primera precipitación, se aplica idéntica técnica obteniéndose precipitado y quedando el Residuo 8-9-10.

Precipitado obtenido

0,28 g.

Residuo 8-9-10

Peso en g..... 8,26

I.S.....251,30

El Residuo A proveniente de las primeras extracciones se junta con el Residuo 8-9-10 y se trabaja sobre el conjunto. Se efectúan tres extracciones, la primera con metanol al 70% por contener el Residuo A metanol 100% y las otras dos con metanol al 80%.

De los extractos reunidos se recupera el solvente y se agota con éter etílico, produciéndose al extraer con este solvente una

emulsión que a las 24 horas se separa completamente. Con la técnica acostumbrada, secado con sulfato de sodio anhidro, recuperación de solvente y secado en estufa de vacío, se obtiene el Extracto 11-12-13 y queda un residuo B.

Extracto 11-12-13

Peso en g..... 12,88

I.S..... 253,60

PRECIPITACION: Al añadir éter de petróleo se produce una ligera opalescencia. Se filtra a través de un Buchner pero lo que queda en el filtro es prácticamente despreciable. Siguiendo la técnica acostumbrada se obtiene el residuo 11-12-13.

Precipitado obtenido

Despreciable

Residuo 11-12-13

Peso en g..... 12,70 g.

I.S..... 228,00

El Residuo B que quedaba tiene una goma de color blanco amarillento que es necesario eliminar. Para ello se disuelve el mismo en éter sulfúrico y se pasa a través de un filtro Buchner. Esta goma precipitó al ser tratado al comienzo el material graso con metanol puro. La goma separada se reserva y la solución etérea se seca con SO_4Na_2 , filtra a través de un filtro plegado, se recupera el solvente y se termina de eliminar el mismo en estufa de vacío.

Este residuo se junta con el residuo 11-12-13 y sobre el total se hacen tres extracciones con 300 ml. de metanol al 70% cada una. Sobre los extractos se sigue la técnica enunciada anteriormente y se obtiene el Extracto 14-15-16.

Extracto 14-15-16

Peso en g..... 4,92

I.S..... 236,04

PRECIPITACION: Al tratar con éter de petróleo no se observa precipitación.

Con el objeto de comprobar el agotamiento del material graso en lo que poseía de compuesto que se deseaba aislar, tres nuevas extracciones se hacen sobre este último residuo con metanol al 80 %. El extracto no acusa formación de precipitado al añadir éter de petróleo.

Sobre este último residuo, tres nuevas extracciones con metanol al 70%. El extracto no acusa formación de precipitado al ser tratado con éter de petróleo.

Con estas comprobaciones se considera agotada la materia grasa y se dan por finalizadas las extracciones metálicas.

La cantidad total de producto que se logra aislar por extracción metálica es de 23 gramos.

III).- PURIFICACION DEL COMPUESTO AISLADO.-

Para proceder a la purificación del compuesto aislado se hicieron previamente diversos ensayos con el objeto de hallar un método adecuado que nos permitiera obtener la menor pérdida de sustancia y a su vez mayor pureza, control que se efectuó por determinación del índice de saponificación sobre las fracciones sucesivamente obtenidas tomando como índice de saponificación del producto puro el valor de 469 calculado teóricamente como se explica en la pág.7. El producto que se somete a purificación posee un I.S. = 425,1.

ENSAYOS PRELIMINARES

a) Ensayo de purificación por destilación al vacío.-

Aproximadamente dos gramos del producto de I.S. = 425,1 se someten a un proceso de destilación al vacío de aproximadamente 0,5 mm. de Hg. Se somete a calentamiento lento en baño de aceite elevándose la temperatura a 270° C. sin observar destilación del producto, pero si en cambio una parcial sublimación de una sustancia que por enfriamiento toma un aspecto cristalino blanco. El residuo que queda en el balón de destilación es de color pardo oscuro.

Suponiendo que se hubiera producido una descomposición del producto y para comprobar si realmente ha sublimado ácido benzóico se lavó el residuo del balón de destilación con agua caliente dos veces, los líquidos de lavado se juntaron con el producto que destiló que se disuelve en agua caliente. Se dejó enfriar no observándose aparición de cristales. Entonces se trató con éter etílico la solución en pequeños embudos de decantación, efectuándose dos extracciones. El éter se evapora y se observa la formación de pequeñas agujas monoclinicas transparentes.

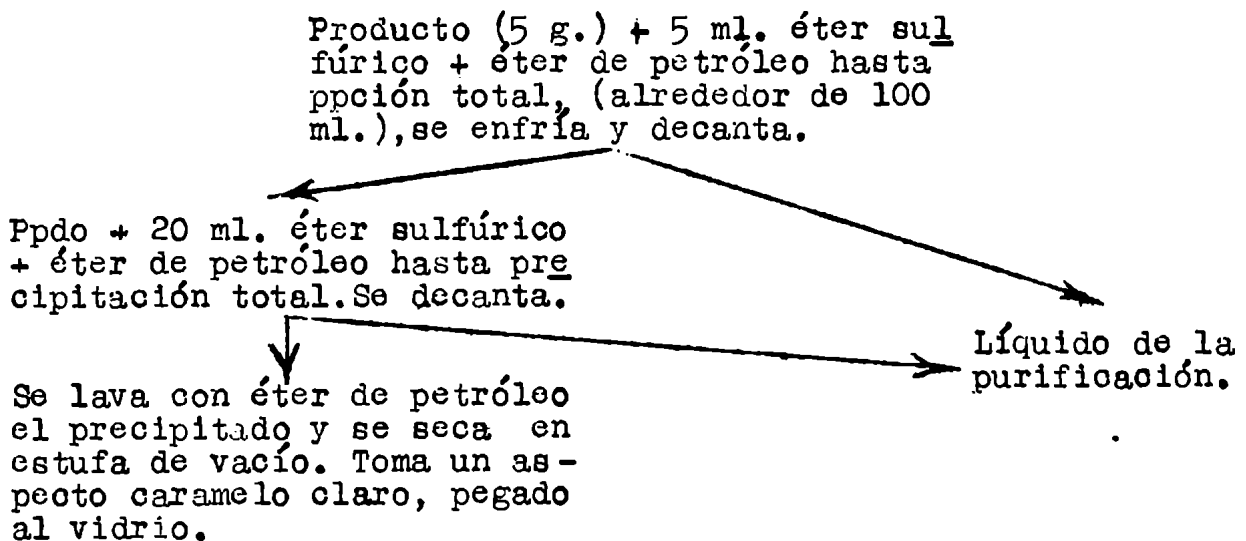
b) Ensayo de purificación del producto por disolución y reprecipitación.-

Cinco gramos del producto se disuelven en la menor cantidad de éter etílico - 5 ml. - A la solución se añade 100 ml. de éter de petróleo. Se observa la precipitación de un cuerpo amarillo lechoso de aspecto esponjoso. Los líquidos madres se separan y se conservan.

El producto precipitado anteriormente se disuelve como la primera vez en la menor cantidad de éter etílico. Se precisan 20 ml. cantidad superior a la de la primera purificación. Se añade 100 ml. de éter de petróleo y precipita un cuerpo amarillo claro. Se separa el precipitado por decantación, se reúne con un poco de éter en un erlenmayer, se evapora el mismo a baño maría y se termina de secar en estufa de vacío tomando la sustancia un aspecto caramelo claro pegado al vidrio.

De los 5 gr. se recuperaron 1,915 g. de producto que posee un índice de saponificación de 440,8.

ESQUEMA DE LA PURIFICACION



Cant. = 1,9 g.
I.S. = 440,8
I.I. = 12,66

c) Ensayo de purificación por destilación molecular.-

Sobre aproximadamente 0,100 g. se hizo un ensayo de destilación molecular. (El equipo utilizado está descrito más adelante).

Calentando lentamente alrededor de los 85 - 90° el producto amarillo comenzó a fundir y transformarse en una masa de color amarillo marrón (caramelo) con desprendimiento de burbujas que hicieron variar la presión interna del aparato de 2×10^{-3} mm. a $4 - 5 \times 10^{-3}$ mm.

Continuando el calentamiento la masa llega a permanecer fundida sin desprendimiento ninguno, luego a los 185-190° C. comienza a destilar (sublimar) adhiriéndose al fondo del condensador ligeras partículas amarillentas que se van acumulando en el transcurso del tiempo. Al cabo de 1 1/2 horas se da fin a la operación de destilación que en total dura 3 horas.

Al retirar el condensador se observó todo el fondo cubierto con una capa amarilla clara que se desprendió con una espátula, la que se encontraba firmemente adherida.

Para hacer una comparación del producto sublimado con el producto original se hicieron con ambos determinaciones del punto de fusión observándose análogos comportamientos, comienzo de fusión a 90° C. sin oscurecerse quedando transparente entre 102-103° C.

Se volvió a hacer un nuevo ensayo con 0,800 g. de sustancia, semimicroescala, en las mismas condiciones del anterior observándose en todo un análogo comportamiento.

Sobre este producto se hizo una determinación del índice de saponificación que dió un valor de 461,13.

PURIFICACION DEL TOTAL DE PRODUCTO DISPONIBLE

Habiéndose adoptado por los resultados de los ensayos preliminares el método de sublimación molecular pasaremos a describir so-

meramente el aparato utilizado, pudiéndose ver los fundamentos y detalles en Morton (11) y Strong (12).

Consta el mismo de una bomba de aceite para vacío, un manómetro diferencial de mercurio, una bomba de difusión de mercurio, un manómetro de MacLeod y el aparato de destilación.

La bomba de difusión utilizada permite alcanzar el alto vacío en que se trabaja $1-2 \times 10^{-3}$ mm. y el aparato de destilación empleado (fig.1) consta de un colector refrigerado que se ajusta por unión esmerilada a una camisa exterior que lo recubre dentro del cual se coloca la sustancia a purificar.

El sistema de trabajo empleado es el siguiente: Previamente se coloca la sustancia en el aparato de destilación, se verifican todas las juntas colocando en las mismas vaselina a fin de evitar toda entrada de aire. Se conecta la bomba de aceite y se espera hasta tener un vacío de 1-2 mm. de Hg, el cual se obtenía generalmente a los 5-6 minutos; luego se hace funcionar la bomba de difusión para lo cual se coloca un mechero encendido debajo del bulbo y entra en ebullición el mercurio que destila en circuito cerrado. Con el manómetro de MacLeod se efectúan lecturas sucesivas hasta alcanzar la presión de $1-2 \times 10^{-3}$ mm. de Hg. Cuando se llega a obtener ese vacío se calienta en baño metálico el aparato de destilación hasta que la sustancia entre en fusión manteniéndose la temperatura alrededor de 125° C. hasta que vuelva a estabilizarse la presión, pues al calentarse se producía un desprendimiento de burbujas del producto fundido posiblemente solvente remanente que producía la consiguiente variación de presión hasta $12-15 \times 10^{-3}$ mm. A medida que se va obteniendo de nuevo el vacío se calienta gradualmente hasta 180° C. temperatura a la que se observa el comienzo de la destilación.

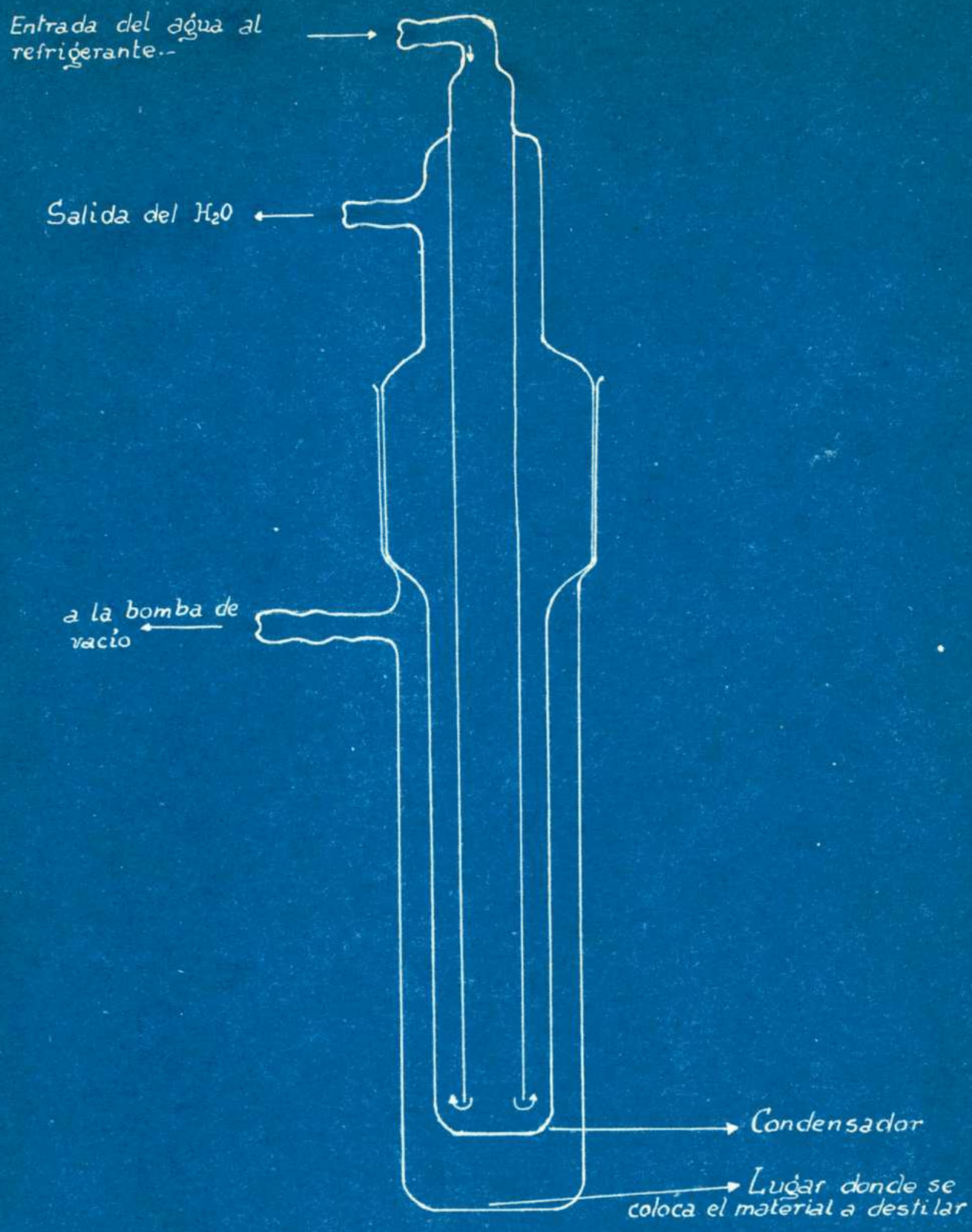


Fig. 1.- Esquema del aparato de destilación utilizado en la destilación molecular

A partir de ese momento se vigila periódicamente la presión y se eleva lentamente la temperatura hasta los 230° C. aproximadamente. La operación completa dura de tres a cuatro horas. Cada destilación se hizo con 0,900 a 1 g. de sustancia, capacidad media del aparato utilizado.

Como ejemplo presentamos el control de una operación unitaria que se puede apreciar en el cuadro III.

Finalizado el calentamiento se deja enfriar el aparato, se deja entrar el aire y se quita del colector con una espátula la capa adherida mientras en el recipiente queda una capa fina oscura como residuo difícilmente soluble en éter, probablemente una resina o el producto de una polimerización.

La destilación de aproximadamente 15 g. de sustancia se efectúa en 16 operaciones cada una controlada como más arriba se describe, que se resumen en el cuadro IV donde se dan a conocer los rendimientos de cada operación y la suma total de los mismos.

Sobre el producto obtenido se hizo una determinación de índice de saponificación que dió como valores:

$$\text{I.S.} = 440,9$$

$$\text{I.S.} = 442,8$$

Parte del producto de destilación se redestiló en las mismas condiciones anteriormente citadas, observándose tan sólo que al fundirse la sustancia la variación de presión acusada por el MacLeod era menor y que mucho más rápidamente se lograba restablecer el valor de $1-2 \times 10^{-3}$ mm. de Hg; que la fusión de la sustancia se produce con formación de abundante espuma, que cuando el baño metálico alcanza alrededor de 160° C. se transforma en un líquido claro; además en ningún momento se observa el desprendimiento de burbujas observado en la primera destilación. Alrededor de los 190° C. comienza

CUADRO III

PRIMERA DESTILACION MOLECULAR

Control de una de las destilaciones parciales

5a. destilación

24-VII-47 (mañana)

Cantidad de sustancia a destilar: 1.000 g.

PRESION mm. Hg	HORA	TEMPERATURA DEL BAÑO °C
1×10^{-3}	9.20	amb.- 20°C

Se coloca el baño metálico a las 9.20 a 123°C

fundido el producto se toma la presión y temp.

15×10^{-3}	9.23	128°C
5×10^{-3}	9.30	131°C
5×10^{-3}	9.35	129°C
2×10^{-3}	9.40	131°C
1×10^{-3}	9.45	130°C

Se empieza a hacer aumentar la temperatura

4×10^{-3}	10.00	145°C
2×10^{-3}	10.15	153°C
3×10^{-3}	10.30	170°C
1×10^{-3}	10.45	177°C
2×10^{-3}	11.00	190°C
1×10^{-3}	11.15	200°C
1×10^{-3}	11.30	200°C
1×10^{-3}	12.00	210°C
1×10^{-3}	12.07	235°C

Se dió por finalizada la operación

Sublimado obtenido: 0,760 g.

Rendimiento: 76 %

CUADRO IV

PRIMERA DESTILACION MOLECULAR

Resumen de las destilaciones efectuadas.
Cantidad de producto obtenido y rendimientos.

Operaciones	Sustancia a destilar. g.	Producto obtenido g.	Rendimiento %
1	0,990	0,790	79,79
2	0,990	0,730	73,73
3	0,990	0,720	72,72
4	0,990	0,770	77,77
5	1,000	0,760	76,00
6	1,000	0,825	82,50
7	0,990	0,780	78,78
8	1,000	0,720	72,00
9	1,000	0,790	79,00
10	1,000	0,780	78,00
11	0,990	0,850	85,85
12	1,000	0,800	80,00
13	0,540	0,435	80,50
14	1,000	0,800	80,00
15	1,000	0,780	78,00
16	1,490	1,250	83,80
<u>16 oper.</u>	<u>15,970</u>	<u>12,580</u>	<u>78,77</u>

a sublimar la sustancia.

En el cuadro V se puede ver el control de una de las operaciones de esta segunda destilación.

Observando este control unitario puede señalarse que la conservación del vacío sin variantes se logró con mucha regularidad, lo que permitió acelerar el calentamiento en la primera fase de la sublimación manteniéndolo luego dentro de una misma temperatura hasta elevarlo al final de la operación. En el fondo del recipiente queda una muy fina cutícula soluble en éter etílico.

En el cuadro VI resumimos las operaciones y los rendimientos de la segunda destilación.

Sobre el producto obtenido se hicieron determinaciones de índice de saponificación según las técnicas del A.O.A.C.

I.S. = 436,7

I.S. = 440,3

CUADRO V

SEGUNDA DESTILACION MOLECULAR

Control de una de las destilaciones parciales

1^a. destilación 5-VIII-47 (tarde)

Cantidad de sustancia a destilar: 1.000 g.

PRESION mm. Hg	HORA	TEMPERATURA DEL BAÑO °C
1×10^{-3}	15.35	amb. 20°C

A las 15.36 se coloca el baño metálico y se hace una lectura cuando las sustancia está fundida.

6×10^{-3}	15.39	130°C
1×10^{-3}	15.42	158°C
1×10^{-3}	15.47	180°C
1×10^{-3}	15.57	188°C
1×10^{-3}	16.08	189°C
1×10^{-3}	16.25	195°C
1×10^{-3}	16.40	192°C
1×10^{-3}	17.15	189°C
1×10^{-3}	17.30	210°C

Se dió por finalizada la operación.

Sublimado obtenido: 0,860 g.

Rendimiento: 86 %

CUADRO VI

SEGUNDA DESTILACION MOLECULAR

Resumen de las destilaciones efectuadas.

Cantidad de producto obtenido y rendimientos.

Operaciones	Sustancia a destilar. g.	Producto obtenido g.	Rendimiento %
1	1,000	0,860	86
2	1,500	1,210	80
3	1,000	0,890	89
<u>4</u>	<u>1,160</u>	<u>1,040</u>	<u>89</u>
4 oper. <u>-----</u>	<u>4,660</u> <u>-----</u>	<u>4,000</u> <u>-----</u>	<u>86</u> <u>-----</u>

IV).- PESO MOLECULAR Y FORMULA.-

Peso molecular.-

El peso molecular del compuesto en estudio fué determinado por el método de Rast.

El cuadro VII que sigue resume las operaciones efectuadas

CUADRO VII

Oper.	Sustancia Peso en g.	Peso alcanfor	P.F. alcanfor	Temperat. leída	D	P.M.
1	0,0132	0,1220	167,3	159,5	7,8	568
2	0,0118	0,0706	167,3	155,3	12,0	571
3	0,024030	0,1004	167,3	149,6	17,7	554
4	0,017550	0,0998	167,3	154,3	13,0	554
5	0,024030	0,1004	167,3	150,0	17,3	567
6	0,017550	0,0998	167,3	154,2	13,1	550

Se usa para calcular el peso molecular la fórmula:

$$P.M. = \frac{41 \times a \times 1000}{b \times d}$$

en la cual: 41 es la constante del alcanfor
b es el peso del alcanfor utilizado
a es el peso de la sustancia utilizada
d es el descenso de temperatura calculada entre el punto de solidificación del alcanfor puro y la temperatura anotada en el momento en que nace un cristal en la mezcla alcanfor - sustancia.

El promedio de las determinaciones de P.M. nos da un valor de:

$$P.M. = 561$$

Fórmula bruta del compuesto.-

Para llegar a determinar la fórmula bruta de la sustancia fué necesario efectuar el análisis elemental cuantitativo que fué realizado en técnica semimicro (13). Remitida la muestra al laborato-

rio de microanálisis de la Cátedra de Química Orgánica (Ing. Industrial), la Doctora Blanca Berinzaghi obtuvo los siguientes resultados:

CUADRO VIII

Oper.	Sustancia g.	CO ₂ producido en g.	H ₂ O producido en g.	C% hallado.	H% hallado.	O% por difer.
1	0,016960	0,039120	0,010530	62,91	6,93	30,16
2	0,019640	0,045110	0,011860	62,63	6,75	30,62
3	0,019010	0,043980	0,011690	63,10	6,87	30,03

Cálculo de la fórmula bruta.-

Con los datos del análisis elemental cuantitativo y el P.M. determinado, podemos calcular la fórmula bruta del compuesto. Los cálculos han sido efectuados con los valores de cada una de las combustiones separadamente (13).

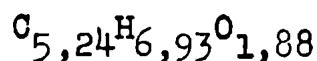
1) Con C% = 62,91; H% = 6,93; O% = 30,16 y P.M. = 561,06.

Fórmula empírica

$$C = \frac{62,91}{12} = 5,24$$

$$H = \frac{6,93}{1} = 6,93$$

$$O = \frac{30,16}{16} = 1,88$$



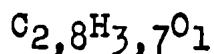
Fórmula mínima

Máximo común divisor: 1,88

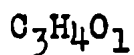
$$C = \frac{5,24}{1,88} = 2,8$$

$$H = \frac{6,93}{1,88} = 3,7$$

$$0 = \frac{1,88}{1,88} = 1$$



Para reducir a números enteros puede tomarse aproximadamente:



fórmula mínima en la que se cumple la Ley de la paridad de los átomos de valencia impar.

P.M. de la fórmula mínima: 56

P.M. del compuesto.....: 561

$$\frac{561}{56} = 10$$

multiplicando la fórmula mínima por 10 se obtiene la fórmula bruta



El siguiente cuadro resume los tres microanálisis, fórmulas empíricas, mínimas y brutas.

CUADRO IX

Op.	C %	H %	O %	Fórmula empírica.	Fórmula mínima.	Rel. P.M.	Fórmula bruta
1	62,91	9,93	30,16	$C_{5,2}H_{6,9}O_{1,8}$	$C_3H_4O_1$	10	$C_{30}H_{40}O_{10}$
2	62,63	6,75	30,16	$C_{5,2}H_{6,7}O_{1,9}$	$C_3H_4O_1$	10	$C_{30}H_{40}O_{10}$
3	63,10	6,87	30,03	$C_{5,2}H_{6,8}O_{1,8}$	$C_3H_4O_1$	10	$C_{30}H_{40}O_{10}$

V).- RECONOCIMIENTO DE LOS ACIDOS FORMICO, ACETICO Y BENZOICO.-

a) Acidos acético y benzóico.-

Se saponifican con 120 ml. de potasa alcohólica al 40 o/oo, 3,1 g. de producto y se calienta a baño maría durante tres horas.

Este líquido se somete a destilación para eliminar el alcohol, llevando a sequedad sobre baño maría. El residuo se disuelve con agua destilada caliente y se lo somete a un arrastre con vapor de agua para eliminar completamente el alcohol remanente. Cuando se tiene aproximadamente 300 ml. de destilado, se detiene el proceso, se acidifica y se somete nuevamente a arrastre con vapor para obtener los ácidos volátiles hasta recoger 1 litro de destilado.

Este destilado se neutraliza con HONa N, se gastan 20,1 ml. y se añaden 4 ml. en exceso para tener un medio netamente alcalino; sobre tela se concentra hasta un volumen de 30 ml.

Se pasa este líquido a un embudo de decantación y se añaden 2,6 ml. de SO_4H_2 concentrado, observándose la formación de agujas transparentes en el fondo. Posible cristalización de ácido benzóico.

Con éter etílico se hacen cinco extracciones, las dos primeras con 40 ml., las tres restantes con 100 ml. cada una para desplazar el equilibrio de la masa extraíble hacia el éter. Queda la capa acuosa completamente límpida, el extracto etéreo es de color amarillo. Se pasa a un balón de Willstätter para recuperar el solvente por destilación y posteriormente a un baloncito de destilación, de donde se recoge la fracción que pasa entre 115 y 122°C que tiene fuerte olor a ácido acético y acetato de etilo.

Esta fracción se trata con anilina recién destilada (0,6 g. de anilina por 0,8 g. de destilado) y se calienta a reflujo durante varias horas. El producto obtenido, recristalizado de agua varias ve-

ces, funde a 114°C; un punto de fusión mezcla con acetanilida pura no acusa depresión en ese valor, lo que nos permite asegurar la presencia de ácido acético.

El residuo que queda en el balón de destilación se toma con una pequeña cantidad de agua caliente y se pasa a través de un Buchner en caliente. Al enfriarse la solución se observa la aparición de cristales que se someten a dos nuevas cristalizaciones. Se filtra al vacío y se seca. Se determina su punto de fusión que es de 122°C., el punto de fusión mezcla con benzoico sublimado no acusa depresión con lo que llegamos a la evidencia de encontrarnos en presencia de ácido benzoico.

b) Acido fórmico.- Caracterización y dosaje.-

Se saponifican 2,9896 g. de producto con 150 ml. de potasa alcohólica y se calienta a baño maría durante dos horas. Una vez finalizada la misma se elimina el alcohol por destilación, se seca en estufa de vacío durante varias horas y se disuelve el residuo en agua llevando a volumen de 200 ml. en matraz aforado.

Sobre 50 ml. que corresponden a 0,7474 g. de sustancia se dosa el fórmico, siguiendo la técnica modificada de Moscoso Boedo (14) obteniéndose los siguientes valores:

Determ.	Sustancia	Calomel ppdo.	Fórmico %
1	0,7474	0,0456	0,59
2	0,7474	0,0360	0,46
3 (x)	0,4116	0,0174	0,41

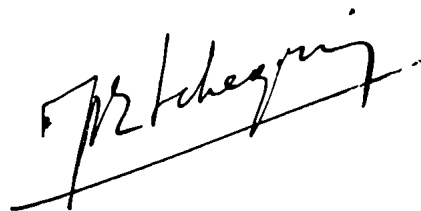
(x).- Determinación hecha sobre saponificación de 0,4116 g. por la técnica descrita.-

CONCLUSIONES

FORMA

- 1) Operando sobre el material graso aislado de semillas enteras del "Celastrus Maytenus Disticha", se pudo aislar por extracción directa con alcohol metílico una sustancia, de índice de saponificación elevado, que fué purificada, con idéntico resultado, ya sea por disolución y reprecipitación o por destilación molecular. Es esta la primera vez que se señala el aislamiento del compuesto que contiene los ácidos volátiles de una Celastrácea.
- 2) El producto obtenido es una sustancia sólida, de color amarillo, friable y aspecto resinoso que funde entre 90-95°C. Es insoluble en agua y éter de petróleo, pero muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.
- 3) Los diagramas de difracción de rayos X con radiaciones de Cu y Co indican que se trata de un producto amorfo.
- 4) El índice de saponificación de este producto es de 440 y su índice de iodo (Rosenmund - Kuhnenn) de 12. Tiene un peso molecular de 560 y una fórmula bruta de $C_{30}H_{40}O_{10}$.
- 5) Sobre esta sustancia se caracterizaron el ácido acético como acetanilida, el ácido benzoico como tal y el ácido fórmico en base a sus propiedades reductoras.

-----oOo-----



1974

BIBLIOGRAFIA

- (1).- L.M.Darnet - Tesis F.C.E.F. y N., "Sobre la composición química del aceite de semillas de *Maytenis Disticha*", (1945).-
- (2).- P.Cattaneo, G.Karman y L.Darnet - Rev.med.cienc.afines (Buenos Aires), 7, 865, (1945).-
- (3).- F.O.Peruzzotti - Tesis F.C.E.F. y N., "Examen químico del extracto graso de los arilos de semillas del *Celastrus Maytenus Disticha*", (1947).-
- (4).- C.Barkenbus y C.Krewson - J.Am.Chem.Soc. 54, 3993, (1932).-
- (5).- O.Kumaraswamy y B.Manjunath - J.Indian Chem.Soc., 13, 353, (1936).-
- (6).- Godbole y Gunde - Fette u. Seifen, 43, 249, (1936).-
- (7).- B.Gunde y T.Hilditch - J.Chem.Soc., 1980, (1938).-
- (8).- Gunnar-Blix - Microchem.Acta, 1, 75, (1937).-
- (9).- Galloni.E. - Comunicación privada.-
- (10).- Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists - Washington, (1945).-
- (11).- Morton A.A. - "Laboratory Technique in Organic Chemistry", Cap. V, pág 114 y 118. (1938).-
- (12).- Strong J. - "Procedures in Experimental Physios" - Cap. III, pág. 113 y sig.-
- (13).- Zappi E.V. - "Tratado de Química Orgánica", Tomo I - la parte - Pág. 74, 86 y sig.-
- (14).- A.Moscoso Boedo - Tesis F.C.E.F. y N., "Estudio de la determinación de ácido fórmico en alimentos", (1946).-