

## Tesis de Posgrado

# Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Ammi Visnaga Lamb.

Robles, German Alberto

1950

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Robles, German Alberto. (1950). Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Ammi Visnaga Lamb.. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0626\\_Robles.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0626_Robles.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Robles, German Alberto. "Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Ammi Visnaga Lamb.". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0626\\_Robles.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0626_Robles.pdf)

T.  
78

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD de CIENCIAS EXACTAS, FISICAS y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL de BUENOS AIRES

Tesis presentada por:

GARRAN ALBERTO ROBLES

para optar al título de Doctor en Química.-

"Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de

Anni Visnaga Lamb."

*Tesis: 626*

Buenos Aires, 1950

Año del Libertador General San Martín

**TRABAJO EFECTUADO BAJO LA DIRECCION DEL PROFESOR**

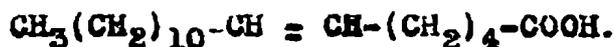
**Dr. PEDRO CATTANEO**

**A QUIEN TESTIMONIO MI RECONOCIMIENTO POR SU  
INFATIGABLE CONSEJO.-**

A LA DOCTORA GERMAINE KARMAN DE SUTTON  
MI AGRADECIMIENTO POR SU COLABORACION.-  
AL DR. OSVALDO M. DACHARRY AGRADEZCO EL  
SUMINISTRO DE SEMILLA DE ANISI VIENNA L.-

## INTRODUCCION

En 1909 Vongerichten y Köhler (1),- analizando el aceite de semilla de perejil (*petroselinum sativum*) que corresponde a la familia de las Umbelíferas, aislaron un componente ácido al que calcularon en proporción superior al 70 % de los ácidos totales; este compuesto que describieron con punto de fusión 32-34°C era un ácido monoetilénico en C<sub>18</sub>, cuya doble ligadura situaron en la posición  $\Delta^{6-7}$ , después de localizarla por los métodos de Baruch (2) y Harries (3). Por lo tanto la estructura de este ácido, que llamaron petroselinico, sería



En 1914 Palazzo y Tamburello (4),- estudiando la composición química del aceite de semilla de *Hedera helix*, perteneciente a la familia de las Araliáceas, encontraron que contenía un ácido, cuya sal de plomo era insoluble en éter etílico, que fundía a 29-30°C, que era no saturado en C<sub>18</sub> (monoetilénico) y que por oxidación con permanganato de potasio en medio alcalino, producía un ácido dihidroxiesteárico del mismo punto de fusión que el que había señalado Vongerichten y Köhler para el ácido petroselinico. De ello dedujeron la presencia de este ácido en el aceite de semillas mencionado. En 1927, Van Loon (5) reestudió el aceite de semillas de perejil, confirmando la presencia de ácido petroselinico como componente mayor acompañado de ácido linoléico, oléico, palmítico y esteárico. A resultados semejantes han llegado Hilditch y Jones (6) en el estudio de este mismo aceite confirmando definitivamente la presencia y estructura del ácido petroselinico. Steger y --

Van Loon (7) consideran nuevamente la composición química del aceite de semilla de *Hedera helix*, confirmando la presencia de ácido petroselinico, oleico y linoleico.-

En forma sistemática y principalmente a cargo de Hilditch y sus colaboradores se siguieron estudiando los aceites de semilla de otras Umbelíferas, demostrándose en todos los casos y en forma indudable la presencia de ácido petroselinico. El Cuadro I, resume los valores de composición de aceites de semilla de diversas Umbelíferas registrados en la literatura, expresados en ácidos % de ácidos totales.-

DESIGNACION BOTANICA	ACIDOS % DE ACIDOS TOTALES				BIBLIOGRAFIA
	Palmi- tico	Olei- co	Lino- leico	Petrose- linico	
<i>Angelica sylvestris</i>	4	44	33	19	Hilditch y Jones (8).
<i>Anthriscus Cerefolium</i>	5	0,5	53,5	41	Christian y Hilditch (9)
<i>Apium graveolens</i>	3	26	20	51	" "
<i>Carum carvi</i>	3	40	31	26	" "
<i>Coriandrum sativum</i>	8	32	7	53	" "
<i>Daucus carota</i>	4	14	24	58	" "
<i>Foeniculum officinale</i>	4	22	14	60	" "
<i>Heracleum sphondylium</i>	4	52	25	19	Hilditch y Jones (8)
<i>Pastinaca sativa</i>	1	32	21	46	Christian y Hilditch (9)
<i>Petroselinum sativum</i>	3	15	6	76	Hilditch y Jones (6)
<i>Petroselinum sativum</i>	3	9	18	70	van Loon (5)

CUADRO I.- Composición química de aceites de semilla de Umbelíferas.

Todos los aceites mencionados en este Cuadro han sido estudiados por el procedimiento de destilación de esteres metílicos de ácidos "sólidos" y "líquidos", con excepción del último señalado (van Loon) que lo fué por simple separación en ácidos "sólidos" y "líquidos" de acuerdo al método de las sales de plomo y separación por sales de litio y derivados bromados.-

De la observación de este Cuadro, surge que el ácido petroselinico es en todos los casos un componente mayor de los aceites de semilla de Umbelíferas, que por otra parte es prácticamente característico de esta familia botánica. Este ácido ha sido reconocido también en los aceites de semilla de Araliaceas (7), (4) (*Hedera helix*) una familia botánica muy cercana a las Umbelíferas: Tsujimoto y Koyanagi (10) estudiando el aceite de semilla de "*Pterocarya quassioides*", perteneciente a la familia de las "Samarubaceas" demuestran que en este caso también ocurre la presencia de un alto porcentaje de ácido petroselinico.-

La ocurrencia en el reino vegetal de ácidos grasos monoetilénicos cuya no saturación comienza en el carbono  $\Delta^6$  parece así confinada a tan solo tres familias botánicas, de las cuales una (Umbelíferas) es la más característica. Dentro de las Samarubaceas, el ácido  $\Delta^{6-7}$  octadecinoico (ácido tarírico) es también un componente corriente como fuera inicialmente señalado por Arnaud en 1892 (11), aunque cabe señalar que este ácido solo se encuentra en esta familia en el género *Pteronia*. Llama la atención -- que a pesar de los esfuerzos realizados para identificar ácidos di ó tri etilénicos en  $C_{18}$  cuya no saturación comienza en el carbono  $\Delta^6$ , hayan fracasado, pues siempre se ha encontrado exclusivamente a los ácidos linoléico y linolénico junto al petroselinico.-

## II.- DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.-

El objeto de este trabajo ha sido el de establecer la composición química del aceite de semilla del "Amni visnaga Lamb", una Umbelífera que en forma espontánea se desarrolla abundantemente en una extensa zona del país (zona litoral, central y Norte).-

Este vegetal que no es originario de la Argentina crece en forma intensa, bastando para ello tener en cuenta que en algunas zonas de la provincia de Santa Fé, se llegan a encontrar de 70 a 100 ejemplares por metro cuadrado. Los ejemplares chicos producen término medio 8 frutos, mientras que los grandes (que alcanzan 2 m de altura) rinden de 20 a 24. Cada fruto proporciona 2 semillas de muy reducido tamaño y de difícil molienda.-

El aceite fué extraído partiendo de semilla (aproximadamente 3 Kg) procedente de frutos maduros cosechados en los alrededores de San Lorenzo (Pcia. de Santa Fé). Previa eliminación de materiales extraños, la semilla fué molida y posteriormente extraída con éter de petróleo en las condiciones descriptas en la parte experimental. El rendimiento en aceite fué de tan sólo 6,5 %, obteniéndose un producto de color verde intenso que separó materiales insolubles por estacionamiento a la temperatura normal: el aceite sometido a estudio fué el liberado de estos insolubles por filtración.-

El Cuadro III, que puede verse en la parte experimental resume algunas características físico-químicas del aceite estudiado. Destácanse los elevados valores de peso específico, insaponificable e índice de todo

del insaponificable. El elevado contenido en insaponificable no es extraño en aceite de semilla de Umbelíferas, pues resultados semejantes han sido observados por otros autores (ha sido señalado que los disolventes de extracción, incorporan a los extractos cantidades apreciables de productos no grasos cuando se opera sobre Umbelíferas). El valor del índice de saponificación (200,8) resulta elevado, máxime si se tiene en cuenta el elevado contenido en insaponificable: el análisis posterior de composición demostró que los ácidos grasos estaban fundamentalmente formados por ácidos en  $C_{18}$ , pero en cambio, el valor de 13,7 registrado para el índice de Reichert-Meissl es muy elevado (ácidos volátiles solubles en agua probablemente presentes en combinación con productos no grasos contenidos en el aceite).-

#### DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA.-

Con este fin y de acuerdo al detalle que se menciona en la parte experimental, aproximadamente 160 g de aceite fueron saponificados según Hildicht (12): se aisló el material insaponificable y separó los ácidos totales. Estos fueron divididos en dos fracciones, los ácidos "sólidos" y los "líquidos", de acuerdo al procedimiento de Twitchell (13) que aprovecha la menor solubilidad en etanol de las sales de plomo de los ácidos saturados. Este procedimiento ha sido repetidamente aplicado en el estudio de aceites de Umbelíferas ya que tiene la ventaja de separar la mayor parte del ácido petroselinico (como sal de plomo insoluble) del ácido oléico y linoléico (sales de plomo solubles en etanol). Por lo tanto en esta separación el ácido petro-

selínico y los ácidos saturados en más de C<sub>16</sub> forman los ácidos "sólidos". La separación del ácido petroselínico a través de este procedimiento no es total pues aparece también formando parte de los ácidos "líquidos". Este comportamiento ha sido verificado por otros autores y principalmente por Hilditch y colaboradores.-

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" fueron transformados en los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" y éstos, librados de la pequeña cantidad de ácidos no esterificados fueron destilados en vacío de 0,5 mm en una columna según Longenecker (14) y con las precauciones mencionadas en la parte experimental. Sobre la serie de fracciones obtenidas, se determinaron los pesos, índices de saponificación y tiocianógeno (estos últimos sólo en las fracciones "sólidas") y con los valores obtenidos se las resolvió por cálculo, en ésteres metílicos de distintos ácidos (ver en la parte experimental: "Detalle de cálculo de composición de fracciones"). Resueltas estas composiciones, se calculó la composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos", y finalmente la de los ácidos totales, que expresada en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles figura en el Cuadro II.-



fenólica derivados de la hidrólisis de sustancias que existen en los frutos de este vegetal y que químicamente corresponden a las llamadas aromonas. En la parte experimental -- (destilación de ésteres metílicos "líquidos") puede apreciarse la forma en que estos compuestos cristalinos se separaron y como aprovechando su solubilidad en soluciones diluidas de álcalis, se logró la separación y evaluación. La existencia de aromonas en los frutos del "Amal Vianaga" ha sido especialmente estudiada por Spath y Grüber (15) El producto aislado por nosotros es una sustancia amarilla cristalina que se cristaliza muy bien de etanol pero que -- funde en forma indefinida entre 74 y 90°C; esto indica que muy posiblemente se trata de una mezcla, cuya naturaleza no ha sido abordada por escapar a los fines de este trabajo.-

En las dos últimas columnas del Cuadro II figuran las composiciones de los ácidos reales, lo -- gradas por cálculo a partir de las dos primeras y por eliminación del insaponificable y productos fenólicos. Se deduce que los "componentes mayores" son los ácidos octodecenico y linoleico. Como octodecenico se comprende a los ácidos petroselinico y oléico, no siendo posible establecer la proporción exacta de uno y otro, ya que en los ácidos "sólidos" -- pudo calcularse ácido petroselinico por no estar presente el ácido oléico, pero en los líquidos la presencia simultánea de los dos fué confirmada, no pudiéndose en este último caso ( con los valores analíticos que se poseían) establecer las proporciones relativas. El problema de la determinación de mezclas de ácido petroselinico y oléico o de sus ésteres metílicos, no tiene solución por cálculo sobre la base de --

los índices de saponificación, iodo o tiocianógeno: para su resolución queda un solo camino que es el de transformar la mezcla de ambos componentes en sus productos de ruptura oxidativa (ozonización o permanganato de potasio en medio alcalino o permanganato en acetona en el caso de los ésteres) y análisis posterior de la mezcla de productos de oxidación.- Es sabido que el ácido petroselinico por la posición de su doble ligadura, engendra por oxidación ácido láurico, cuya determinación permitiría la valoración del ácido petroselinico. Hemos reservado para el futuro la resolución de este problema y con ello la determinación exacta del contenido - en ácido petroselinico del aceite estudiado. Por el momento solo puede afirmarse que ha sido determinado un 44 % de ácido petroselinico sobre ácidos totales. Este valor es el encontrado determinando a este componente en los ácidos "sólidos", que como hemos explicado están prácticamente libres - de oléico. Cabe sin embargo afirmar que el real contenido - en ácido petroselinico es apreciablemente mayor, ya que los ácidos "líquidos" en  $C_{19}$  eran cristalinos  $20^{\circ}C$  lo que solo puede ocurrir en presencia de cantidades elevadas de ácido petroselinico.-

El Cuadro II señala también la existencia de 4,8 % de ácido palmítico, 1,6 % de esteárico, 0,4 % de araquídico y 0,7 % de behénico sobre ácidos totales. El valor encontrado para palmítico es bajo frente a lo señalado para aceites vegetales en general, pero muy de acuerdo con lo señalado en la literatura para aceites de semilla de Umbelíferas, como puede apreciarse en el Cuadro I. Los valores registrados para araquídico y behénico no signi

fican que estos ácidos hayan sido caracterizados sino calculados sobre la base del peso molecular medio del residuo de destilación de ésteres "sólidos" (ácidos de esta magnitud molecular no se registran en la literatura para aceites de Umbelíferas).-

#### CARACTERIZACIÓN DE LOS "COMPONENTES ÁCIDOS MAYORES".-

En el curso del presente trabajo y operando sobre los ácidos no saturados en  $C_{18}$  procedentes de las fracciones de destilación "líquidas", pudieron ser reconocidos en forma indudable los ácidos linoléico y petroselinico. El ácido linoléico fué caracterizado por su transformación en el correspondiente tetrabromoderivado, a su vez reconocido por su temperatura de fusión y por punto de fusión mezcla con ácido 9-10-12-13 tetrabromosteárico. El ácido petroselinico fué separado del oléico y linoléico de acuerdo al método de Moore (16) (cristalización en etanol de las sales de litio) seguido de purificación de la sal de plomo -- (Twitchell). Pudo aislarse así ácido petroselinico puro, reconocido por su temperatura de fusión ( $30-31^{\circ}C$ ) y por su índice de iodo 89,5 (teórico 89,9). Como una confirmación el ácido petroselinico aislado se transformó en el correspondiente derivado dihidroxilado, el ácido 6-7 dihidroxiestérico obtenido por oxidación con permanganato en medio alcalino bien frío según la técnica de Lapworth y Mottram (17). Se aisló este compuesto que fué caracterizado por su temperatura de fusión ( $121-122^{\circ}C$ ). De este modo se demuestra también que el ácido petroselinico forma parte importante de la composición de los ácidos "líquidos" y que el método de Twitchell no permite una insolubilización total de la sal de plomo en el ácido petroselinico confirmando observaciones de otros autores.-

### III.- PARTE EXPERIMENTAL. -

1) Extracción del aceite. Aproximadamente 3 kg de semilla procedente de frutos maduros, se muelen finamente y se extraen con éter de petróleo (P.A. 30-70°C) en un extractor continuo que permite cargas de 1,5 kg por vez. El extracto etéreo se concentra por destilación y los últimos restos de éter de petróleo se separan por arrastre con vapor. El no - arrastrado se toma por éter etílico, lava con agua y la capa etérea se seca con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ; el éter se recupera por destilación y el aceite se calienta en estufa de vacío a 100°C - hasta constancia de peso. Se obtienen 195 g de aceite (6,5%)  
Por estacionamiento durante varios días a temperatura normal se separa un insoluble que se redisuelve por calentamiento a 50°C; este producto, una vez reprecipitado se lo separa por filtración.-

2) Determinación de algunas características físicas y químicas. Antes de proceder al estudio de composición se determinan las siguientes características, que figuran en el Cuadro III.-

Peso Específico a 22/4°C	0,9377
Índice de saponificación(A.O.A.C.)	200,8
Índice de Iodo(Hanus)	100,1
Índice de refracción a 23°C	1,4776
Índice de acido (A.O.A.C.)	7,0
Índice de Reichert-Meissl(A.O.A.C.)	13,7
Nº de Polenske (A.O.A.C.)	0,8
Índice de peróxidos (IB)	33,7



$\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1), empleando heliantina como indicador. Los ácidos liberados se extraen por éter y el extracto etéreo se lava con agua hasta reacción neutra al tornasol.- Por recuperación del disolvente, secado con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y finalmente en estufa de vacío a  $100^\circ\text{C}$ , se obtienen 134,6 g de ácidos -- (84,16 %). El siguiente cuadro resume algunas características del insaponificable y ácidos totales así aislados.-

	% de .aceite .	I.I.	I.S.	P.M.M.
Insaponificable	7,91	212,2	-	-
Ácidos totales	84,16	100,7	197,9	283,5

4) Obtención de los ácidos "sólidos" y "líquidos". Como ya ha sido mencionado, la sal de plomo del ácido petroselinico es muy poco soluble en éter y en alcohol. Por ese motivo se ha aplicado aquí la técnica de Twitchell (13). Con este fin 131,1 g de ácidos totales se disuelven en 660 ml de etanol de  $96^\circ$ , llevando a ebullición; se añade entonces una solución también hirviente de 92,6 g de acetato neutro de plomo en 660 ml de etanol de  $96^\circ$ . Después de 24 horas de reposo a la temperatura normal el insoluble separado se recrtaliza en 400 ml de etanol, abandonando por otras 24 horas. Por filtración se separan los jabones de plomo insolubles, - que se lavan con una pequeña porción de etanol. Los líquidos alcohólicos reunidos se concentran a un pequeño volumen por destilación del etanol en corriente de  $\text{N}_2$ ; el residuo se tome por éter etílico, lava con agua (eliminación del acetato de plomo) y luego se descompone con ácido acético para liberar los ácidos "líquidos". Se lava entonces a fondo con a--gua hasta eliminación total del ácido acético, seca con sull

fato de sodio, filtra, recupera el éter por destilación y calienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 61,65 g de ácidos "líquidos". Los jabones de plomo insolubles se descomponen en un vaso de precipitados y al baño maría, con 100 ml de HCl (1:1), calentando -- hasta obtención de una capa límpida de ácidos fundidos. Por enfriamiento en heladera esta capa se transforma en un disco sólido, que se separa y disuelve en éter etílico; la fase acuosa se extrae por éter etílico previamente utilizado en el lavado del precipitado de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ . Los extractos etéres reunidos se lavan con agua (hasta obtención de líquidos acuosos neutros al tornasol); se recupera el éter previo secado con sulfato de sodio y seca en estufa de vacío a 100°C obteniéndose 69,45 g de ácidos "sólidos". El siguiente cuadro resume algunas características de estas 2 fracciones de ácidos.-

ACIDOS	% de aceite.	% de ácidos totales.	I. I.	I. S.	P. M. M.
Sólidos	44,94	53,41	86,2	197,5	284,0
Líquidos	39,22	46,59	116,2	198,4	282,8

5) Esteres metílicos "sólidos" y "líquidos". Según las indicaciones de Hilditch (12) y en operaciones separadas, los ácidos "sólidos" y "líquidos" se hierven a reflujo con 4 veces su peso de alcohol etílico puro, conteniendo este el 1 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en peso, como catalizador. La ebullición se prolonga por 4 horas después de lo cual el metanol se recupera por destilación y los residuos, tomados por éter etílico, se lavan primero con agua (eliminación de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

y luego con solución acuosa de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  al 0,5 % (eliminación de ácidos no esterificados). Se seca con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , recupera el éter y calienta en estufa de vacío a  $100^\circ\text{C}$  hasta constancia de peso. En el siguiente Cuadro se resumen los rendimientos de esterificación observados y las características químicas de los ésteres obtenidos.-

Acidos en esterif. (g.)	Esteres obtenidos (g.)	Rend. %	I.I.	I.S.	P.M.M.	
64,93	66,20	97,1	83,4	189,6	295,9	Sólidos
55,52	56,14	96,9	112,1	184,9	303,2	Líquidos

8) Destilación de los ésteres metílicos "sólidos". Como ya ha sido mencionado, el fraccionamiento de los ésteres se hace en vacío de aproximadamente 0,5 mm, empleando una columna, según Longenecker (14), con material de relleno formado por hélices de vidrio de una vuelta, de 4 mm de diámetro; la eficacia de esta columna es de aproximadamente 10 platos teóricos, medida por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (20). La destilación se controla registrando en forma continuada las temperaturas del baño de aceite del centro de la columna (calentamiento eléctrico regulable) y de cabeza. Las fracciones, separadas sin alteración del vacío, quedan ordenadas en orden creciente de temperaturas de ebullición (cabeza). Como residuo de la destilación se computa el material obtenido por lavado etéreo de todo el sistema de destilación una vez terminada la misma.-

Sobre cada fracción se determina el peso, los índices de iodo (I.I.), tiocianógeno (I.T.) y sa-

ponificación (I.S.) y con estos últimos se calculan los correspondientes pesos moleculares medios (P.M.M.). El Cuadro IV resume la marcha de esta destilación, los índices y composición en ésteres metílicos de diferentes ácidos de las fracciones obtenidas. En la parte inferior del mismo figura la composición final de los ésteres y ácidos "sólidos".-

7) Detalle del cálculo de composición de las fracciones sólidas.-

Fraciones 2 a 7. En todas estas fracciones, excepto en la 2, el índice de iodo es superior al que corresponde al petroselinato de metilo (85,7). Los índices de tiocianógeno, indican la presencia de ésteres de ácidos dietilénicos y los P.M.M. son del orden correspondiente a ésteres en C<sub>18</sub>. Como es evidente que en las mismas fracciones debe calcularse palmitato de metilo, se hace también necesario admitir la presencia de estearato de metilo.-En consecuencia estas fracciones se resuelven en palmitato (x), estearato (y) petroselinato (z) y linoleato de metilo (p), resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z + p = w \\ x.Sx + y.Sy + z.Sz + p.Sp = w.Sw \\ x.Ix + y.Iy + z.Iz + p.Ip = w.Iw \\ x.Tx + y.Ty + z.Tz + p.Tp = w.Tw \end{array} \right.$$

donde Ix, Sx y Tx son respectivamente los índices de iodo, saponificación y tiocianógeno del palmitato de metilo, que dando así explicados los demás casos.- w, Iw, Sw y Tw son los pesos y respectivos índices de cada fracción.-

Las fracciones 4 y 5 fueron resuel

Fracción Nº	Peso (g)	TEMPERATURAS			Indice de saponi- ficación	Peso molecu- lar medio	Indice de Iodo	Indice de tiocia- nógeno	ESTERES SATURADOS					Petro- Lin selina leat to de metilome- ti	
		Baño	Mitad	Cabeza					C14	C16	C18	C20	C22		
1	2,81	215-230	180-194	90-147	201,1	278,9	38,9	33,9	0,09	1,62	-	-	-	0,92	0,1
2	4,39	230-234	194-204	147-150	191,2	293,4	81,7	75,1	-	0,47	0,10	-	-	3,46	0,3
3	8,57	234-234	204-206	150-151	190,0	295,2	86,2	79,1	-	0,55	0,36	-	-	7,11	0,7
4	12,07	234-239	206-207	151-151	189,7	295,7	86,8	79,8	-	↑	↑	-	-	↑	↑
5	10,02	239-240	207-212	151-151	189,7	295,7	86,9	79,8	-	↓	↓	-	-	↓	↓
6	10,68	240-245	212-224	151-151	189,7	295,7	86,7	82,2	-	↑	↑	-	-	↑	↑
7	8,98	245-258	224-245	151- ↓	189,7	295,7	86,7	82,2	-	↓	↓	-	-	↓	↓
Residuo	5,35	-	-	-	181,7	308,(x)	70,2	-	-	-	-	-	-	0,44	0,2
Total	62,87														
ESTERES % ESTERES "SOLIDOS" →															
ACIDOS % ACIDOS "SOLIDOS" →															
ACIDOS % ACEITE →															
ACIDOS % ACIDOS TOTALES →															

CUADRO IV.- DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS

(x) P.M.M. corregido por insaponificable → 305,9; I.S. → 183,4

"SOLIDOS".-

tas en forma conjunta, al igual que las 6 y 7. La resolución de estos sistemas dió soluciones exactas, con los resultados que se ven en el Cuadro IV.-

Fración 1.- Por su P.M.M. debe admitirse la presencia de ésteres saturados, principalmente formados por palmitato de metilo, debiéndose también calcular ésteres no saturados en  $C_{18}$ , que, de la observación conjunta de índices de iodo, tiocianógeno y P.M.M. no pueden ser sino petroselinato y linoleato de metilo. En consecuencia la fracción se resuelve en miristato, palmitato, petroselinato y linoleato de metilo, por resolución de un sistema semejante al anterior, que da también solución exacta.-

Residuo.- Como el P.M.M. es elevado e indica la presencia de ácido en más de  $C_{18}$ , se resolvió verificar este valor estableciendo la presencia o no de sustancia insaponificable. Con este fin, 2,1183 g de residuo se saponifican y se extrae con éter etílico el material insaponificable. Se recuperan los ácidos libres de insaponificable, sobre los que se determina el índice de saponificación, obteniéndose un valor de 192,2 (P.M.M. 291,8), por lo tanto el P.M.M. de los ésteres del residuo es 305,9 (índice de saponificación 183,4) En consecuencia deben calcularse ácidos en más de  $C_{18}$ . Como la determinación del índice de tiocianógeno de este residuo no pudo realizarse por no haberse solubilizado durante la determinación del mismo, se ha supuesto que la parte no saturada está formada por una mezcla (x) de petroselinato y linoleato de metilo en la misma relación de destilación que en la fracción 7. A esta mezcla corresponde un índice de iodo de 90,7 y un índice de saponificación de 189,3. Por lo -

tanto la cantidad de ésteres no saturados en el residuo es  $5,30.70,2 = 90,7.x$ . - Con este valor (que se reparte en petroselinato y linoleato) se calcula la cantidad de ésteres saturados ( $y$ ), cuyo índice de saponificación  $Sy$  se deduce de la expresión  $5,30.183,4 = 189,3.x + y.Sy$ , obteniéndose un valor de 163,2 al que corresponde un P.M.M. de 343,7; este valor indica la presencia de ésteres de ácidos en  $C_{20}(z)$  y  $C_{22}(p)$  entre los que se reparte la cantidad  $y$ , según:

$$\begin{cases} z + p = y \\ z.Sz + p.Sp = y.Sy \end{cases}$$

El Cuadro V resume los índices de iodo, tiocianógeno y saponificación correspondientes a los ésteres de ácidos calculados en el presente análisis. Se incluyen también los factores para la conversión de ésteres metílicos en los correspondientes ácidos.-

8) Destilación de los ésteres metílicos "líquidos". Se ha procedido del mismo modo señalado en el caso de los ésteres sólidos. Durante la destilación pudo notarse en las fracciones 1, 2 y 3 la separación de un producto cristalino, intensamente amarillo, que comunicaba además esa coloración a la fase líquida. Las fracciones subsiguientes resultaron también amarillas, pero sin que de ellas se separase producto alguno.-

Al determinar los índices de saponificación de las fracciones se verificaron valores excesivamente bajos, en las fracciones 1, 2 y 3, lo que se traducía en elevados P.M.M.

Es evidente que el compuesto mencionado no tiene vinculación con los componentes grasos pro-

	I.S.	P.M.M.	I.I.	I.T.	Factor de conversión ester → áe.
Mirístico C14	231,4	242,4	--	--	0,9418
Palmítico C16	207,4	270,4	--	--	0,9482
Estéarico C18	187,9	298,5	--	--	0,9527
Araquídico C20	171,8	326,5	--	--	0,9567
Behénico C22	158,2	354,6	--	--	0,9604
Petroselinico	189,2	296,5	85,7	85,7	0,9527
Linoléico	190,5	294,5	172,5	91,7	0,9522

**CUADRO V - Valores utilizados en los cálculos de composición.**

piamente dichos; por otra parte pudo probarse que este compuesto podía ser separado totalmente de las fracciones agitando a éstas en solución etérea con solución diluida de  $\text{OHNa}$  N/20. Este comportamiento indica que ese producto es de carácter ácido (probablemente un fenol). Aprovechando esta propiedad las distintas fracciones fueron liberadas de este impurificante recuperando los ésteres incoloros cuantitativamente, lo que permitió determinar sobre los mismos los índices de iodo y saponificación, que luego fueron empleados en los cálculos de composición.-

Esta operación permitió también determinar la cantidad de este producto en cada fracción. El Cuadro VI muestra la marcha de destilación de los ésteres líquidos, las características químicas de cada fracción y las correspondientes a los ésteres reales de cada una de ellas, previa eliminación del compuesto impurificante.-

9) Detalle del cálculo de composición de las fracciones "líquidas".-

Determinación de los contenidos en ésteres reales de las distintas fracciones. Cantidades comprendidas entre 2 y 3 g de las distintas fracciones se disuelven en 40 mm de éster etílico, extrayendo a esta solución con  $\text{OHNa}$  N/20; las extracciones se repiten hasta obtener extractos acuosos incoloros.-

De la capa etérea, lavada con agua se recuperan los ésteres cuantitativamente. Por diferencia se calculan los contenidos en compuestos solubles en álcali de cada fracción. Sobre los ésteres obtenidos se determinan los índices de iodo y saponificación, calculando con estos últimos los P.M.M. de los ésteres reales de cada fracción,-

Res.	6,30	-	-
Total	53,23		
ESTERES % ESTERES "LIQUIDOS"			
ACIDOS % ACIDOS "LIQUIDOS"			
ACIDOS % ACEITE			
ACIDOS % ACIDOS TOTALES			

CUADRO VI.- DESTILACION Y COMPOS

(x) I.I. Esteres reales del re  
 (xx) P.M.M. " " "

FRACCIÓN Nº	PESO TOTAL (g)	ESTERES REALES Pso (g)	PRODUCTO ACIDICO Pso (g)	ESTERES REALES		
				I.I.	I.S.	P.M.M.
1	2,58	1,22	1,36	45,0	201,5	278,4
2	6,05	4,98	1,07	102,2	191,9	292,4
3	8,84	8,65	0,19	117,3	190,7	294,1
4	9,66	↑	↑	↑	↑	↑
5	10,70	29,28	0,18	115,3	189,3	296,4
6	9,10	↓	↓	↓	↓	↓
Res	6,30	5,59	0,71	101,6	169,6	330,8

Fracción 2 y 3.- La fracción de ésteres se reparte en octodecanoato (x), linoleato (y) y palmitato (z) de metilo con sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w \\ xSx + ySy + zSz = wSw \\ xIx + yIy + zIz = wIw \end{array} \right. \quad \text{en los que } Sw \text{ é } Iw \text{ son --}$$

los índices de saponificación y de iodo de los ésteres reales de estas fracciones.-

Fracción 1.- La parte de ésteres de esta fracción se reparte en ésteres no saturados en  $C_{18}$  (x) considerados como octodecanoato y linoleato de metilo en la misma relación de destilación que en la fracción 2 a la que corresponde índice de iodo 117,0 y de saponificación 189,7. La cantidad de esta mezcla está dada por la expresión:

$$117,0 x = wIw.$$

La cantidad x encontrada se reparte en octodecanoato y linoleato de metilo teniendo en cuenta la relación de destilación de la fracción 2.-

Los ésteres saturados (y), calcula

dos según:  $w - x$  tienen un índice de saponificación  $Sy$  que se calcula según:

$$wSw = 189,7 x + ySy.$$

Se encuentra un valor de 209,2 correspondiendo por lo tanto resolver  $y$  en palmitato y miristato de metilo.-

Fracciones 4-5 y 6.- Se resuelven conjuntamente en octodecanoato ( $x$ ) y linoleato de metilo ( $y$ ) según:

$$\begin{cases} x + y = w \\ 85,7x + 172,6x = wIw \end{cases}$$

Residuo: Al determinar por extracción alcalina el contenido en compuesto acídico se encontró para el total de residuo 0,71 g del mismo y 5,59 g de ésteres reales mas insaponificable. La cantidad de compuesto acídico es elevada en relación a las fracciones anteriores pero debe tenerse en cuenta que el mencionado compuesto cristalizó en el equipo de fraccionamiento, acumulándose en las partes frías -- (sistema separador). Por esta razón al obtener el residuo total por lavado etéreo del equipo de destilación el mencionado compuesto se acumula en el mismo.-

Sobre una fracción de residuo liberado de compuesto acídico se determinó el índice de iodo y de saponificación obteniéndose los valores anteriormente mencionados de 101,6 y 169,6 respectivamente. Sobre el líquido resultante de la determinación de este índice de saponificación se determina el contenido en insaponificable, que referido al total de residuo resulta ser 0,03 g; los ácidos libres de insaponificable se recuperan determinando sobre ellos el índice de iodo y de saponificación; con esos valo-

res se calculan los correspondientes a los ésteres reales - del residuo que resultaron ser : I.I. → 99,9; I.S. → 191,2; - P.M.M. 293,5. Estos valores señalan que estos ésteres -- (4,96 g) están formados por octodecanoato (x) y linoleato - de metilo (y) cuyos contenidos se deducen de:

$$\begin{cases} x + y = 4,96 \\ 88,7x + 172,5y = 4,96 \cdot 99,9 \end{cases}$$

A través de estos cálculos puede observarse que no se ha calculado en ninguna fracción oleato de metilo; ello se debe al hecho de que el método de las sales de plomo (Twitshell) no permite una separación total del ácido petroselinico bajo la forma de jabón de plomo insoluble. Por esta razón los contenidos de las distintas fracciones en ésteres - monoetilénicos en C<sub>18</sub> se expresan en octodecanoato de metilo, que comprende en realidad a mezclas de oleato y petroselinato (isómeros de posición).-

10) Reconocimiento de ácido linoléico. Aproximadamente - 1 g de los ácidos libres de compuesto ácido, provenientes de las fracciones 4-5 y 6 "líquidas se disuelve en 20 ml de éter etílico anhidro, enfriando a 0°C y añadiendo luego bromo hasta color rojo persistente. Después de 2 horas de estacionamiento a 0°C no se observa la separación de insoluble alguno lo que indica ausencia total de ácidos con 3 o más - dobles ligaduras. La solución etérea se agita con solución de bisulfito de sodio (destrucción del exceso de bromo), lavando luego con agua; se elimina el éter por destilación y el residuo se toma por éter de petróleo. Por enfriamiento a 0°C se observa la separación de un producto blanco cristalino

no que separado por filtración y lavado con éter de petróleo funde a 113-114°C; un punto de fusión mezcla con ácido tetrabromosteárico obtenido a partir de ácido linoléico, no produce depresión, lo cual prueba la existencia de ácido linoléico.-

11) Reconocimiento del ácido petroselinico. Aproximadamente 7 g de los ácidos libres de compuesto ácido obtenidos de las fracciones 4-5 y 6 "líquidas" se disuelven en 25 ml de etanol neutralizando luego a la fenolftaleína con solución acuosa de hidróxido de litio al 3 %. Por enfriamiento se separa un abundante insoluble cristalino que se aísla por filtración reeristalizándolo 2 veces en alcohol de 80°. Este insoluble de acuerdo a Moore (16) debe estar formado fundamentalmente por las sales de litio de los ácidos monoetilénicos y en pequeña proporción por las de ácidos dietilénicos. Por descomposición de este insoluble con HCl se aíslan los ácidos que acusan un índice de iodo de 93,5 lo que confirma lo anteriormente dicho. Los ácidos obtenidos solidifican y cristalizan a temperatura normal lo que indica la presencia de un ácido sólido en esas condiciones (esto no habría ocurrido en ausencia de ácido petroselinico). Con el fin de aislar ácido petroselinico puro el remanente de índice de iodo 93,5 (aproximadamente 3 g) se disuelve en 20 ml de etanol hirviendo añadiendo entonces otra solución también hirviendo de acetato neutro de plomo en 30 ml de etanol; el insoluble separado por filtración después de de 24 horas se descompone con HCl aislando con éter etílico los ácidos liberados. Se obtiene así un producto blanco cristalino que funde a 30°C (temperatura de fusión -



## C O N C L U S I O N E S

1) Se presenta una revisión bibliográfica sobre la composición química en ácidos grasos de aceites de semilla de Umbelíferas.-

2) Con el objeto de contribuir al conocimiento fitoquímico del "Ami Vianaga Lamb", perteneciente a la familia de las Umbelíferas, que desarrolla abundantemente y en forma de plaga en nuestro suelo y que ha sido motivo de especiales estudios en el exterior por su contenido en aromas, - presentamos un estudio de composición en ácidos grasos del aceite de semilla del mencionado vegetal. Del mismo se deduce:

a) que el rendimiento en aceite es bajo (6,5 %).-

b) que el aceite, obtenido por extracción con éter de petróleo, resulta impurificado por la extracción simultánea de sustancias no grasas, que dificultan el estudio de composición.-

c) que el aceite posee elevados valores de índice de saponificación y Reichert Meissl; este último está vinculado a productos no grasos y por lo tanto no es una indicación de la existencia de ácidos volátiles combinados a los glicéridos.

d) que por destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" y subsiguiente cálculo de composición, se encontraron los siguientes valores expresados en ácidos % de ácidos y en moles % de moles.-

	‰ ACIDOS TOTALES	MOLES ‰ MOLES
Mirístico.....	0,1.....	0,14
Palmitico.....	4,8.....	5,26
Estearico.....	1,6.....	1,60
Araquídico.....	0,4.....	0,34
Behénico.....	0,7.....	0,56
Octodecenóico.....	73,8.....	73,44
Linoléico.....	18,6.....	18,66

3) Que por lo tanto son "componentes mayores" los ácidos octodecenóicos y linoléico. El contenido en ácido palmitico es bajo frente a lo registrado para aceites vegetales en general, pero muy concordante con lo registrado en la bibliografía para aceite de semilla de Umbelíferas.-

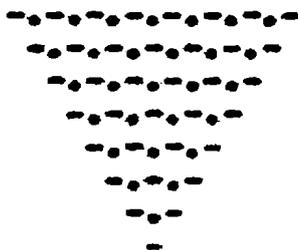
4) Como ácidos octodecenóicos se expresan en forma conjunta los ácidos petroselinico y oléico, de los que, el primero es el contenido en mayor proporción. El real contenido en ácido petroselinico no ha sido determinado por ser imposible su evaluación en presencia de ácido oléico, sobre la base del análisis corriente.-

5) Ha sido confirmado que el método de Twitchell no impide el pasaje de ácido petroselinico a los ácidos "líquidos" lo cual determina que en la fracción de esteres metílicos - "líquidos" se tengan mezclas de oleato, petroselinato y linoleato de metilo que no pueden ser resueltas en sus tres componentes sobre la base de los índices de iodo, saponificación y tiocianógeno, haciéndose necesario el examen de estas mezclas por procesos de ruptura oxidativa.-

6) Los ácidos totales de aceite de semilla de "Anni Visnaga Lamb" tienen un mínimo dosado de 44 ‰ de ácido petroselinico.

línico, determinado en los ácidos "sólidos", donde el contenido en oléico es despreciable. El real contenido en ácido petroselinico es sin duda sensiblemente mayor.-

7) Durante la destilación de los ésteres metílicos de -- los ácidos "líquidos" se notó la separación de un producto cristalino, amarillo, de fusión indefinida entre 74 y 90°C, soluble en los álcalis. Este producto es ajeno a los ácidos grasos probablemente se trata de un fenol procedente de la hidrólisis de las aromonas y cuya naturaleza no fué estudiada por ser ajena a los fines de este trabajo.-



-BIBLIOGRAFIA-

- (1).- VONGERICHTEN y KOHLER.- Ber. 42.-1638.- (1909).-
- (2).- HANCOCK.- Ber. 27 - 172.- (1895).-
- (3).- HARRIES.- Ber. 39 - 2.735 - 3.728.- (1906).-
- (4).- PALAZZO y TAMBURELLO.- Atti. R. Accad. Lincei 23, (II) 382 - (1914).-
- (5).- Van LOGD.- Rec. Trav. Chim. 46 - 492.- (1927).-
- (6).- HILDITCH y JONES.- J. Soc. Chem. Ind. 46 - 174 T.- (1927).-
- (7).- STAMER y Van LOGD.- Rec. Trav. Chim. 47 - 471 - (1928).-
- (8).- HILDITCH y JONES.- Biochem. J. 22 - 326 - (1928).-
- (9).- CHRISTIAN y HILDITCH.- Biochem. J. 23 - 327.- (1929).-
- (10).- TSUJIMOTO Y KOYAMAGI.- Bull. Chem. Soc. Japan 6 - 161 - (1933).-
- (11).- ARNAUD.- Compt. Rend. 114 - 79 - (1892); Bull. Soc. Chim. 27 - 484.- (1902).-
- (12).- HILDITCH T. P.- The Chemical constitution of Natural Fats.- Londres.- (1947).-
- (13).- TWITCHELL.- J. Ind. Eng. Chem. 13 - 806.- (1921).-
- (14).- LONGENECKER.- J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T.- (1937).-
- (15).- SPATH y GRUBER.- Ber. 71 B - 106 - (1938); Ber. 74 B- 1492 (1941); Ber. 74 B.- 1549 (1941).-
- (16).- MOORE.- J. Soc. Chem. Ind. 38 - 320 T - (1919).-
- (17).- LAPWORTH y NOTTRAM.- J. Chem. Soc. 127 - 1629 - (1935).-
- (18).- RIEMENSCHNEIDER, FURER y SPECK.- Oil and Soap 20 - 169 - (1943).-
- (19).- ROSENMUND KUNNHENN.- Z. Natur. U, Genuss. 46 - 154 - (1923).-
- (20).- MAC CABE y THIELE.- Ind. Eng. Chem. 17 - 605.- (1925).-

.....

*L. G. G. G.*

*L. G. G. G.*