

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Fagara coco (Gill) Engl. (rutácea)

González, María Magdalena

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. 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:

González, María Magdalena. (1950). Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Fagara coco (Gill) Engl. (rutácea). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0630_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, María Magdalena. "Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de Fagara coco (Gill) Engl. (rutácea)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0630_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA
presentada por:

MARIA MAGDALENA GONZALEZ

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS
DEL ACEITE DE SEMILLA DE FAGARA COCO (GILL)ENGL.
(RUTACEA)

Tesis: 630

Año del Libertador General San Martín

1950



Agradesco al Dr. Pedro Gattaneo la
dirección y asesoramiento del presente
trabajo y a la Dra. Germaine Karman su
colaboración eficaz.

I - INTRODUCCION

La literatura menciona muy pocos estudios de composición de aceites de semilla de Rutáceas. Así Jamieson, Baughman y Gertler (1) realizaron un estudio de composición en ácidos del aceite de semillas de "grape fruit" (citrus decumana), señalando como componentes mayores los ácidos palmítico, oleico y linoleico sin mencionar la presencia de ácido linolénico. Posteriormente Dunn, Hilditch y Riley (2) vuelven a estudiar la composición de los aceites de semilla de citrus decumana, variedades Foster y Marsh, procedentes de Trinidad, señalando por vez primera la presencia de ácido linolénico, en concentración correspondiente a la de un "componente menor" (5,9 % de ácidos totales).

van Atta y Dietrich (3) estudian el aceite de semilla de naranjas (citrus aurantium) procedentes de California mencionando los mismos "componentes mayores" y solo vestigios de ácido linolénico. Dunn, Hilditch y Riley, (2) examinan el aceite de semilla del citrus aurantium dulcis de Jamaica comprobando la presencia de 5,3 % de ácido linolénico. Los mismos autores estudian también el aceite de semilla de limas (citrus limetta) de Trinidad (2) constatando en este caso 13,1 % de ácido linolénico (este valor coloca a este ácido como componente mayor.

En 1935 Child (4) estudia el aceite de semilla del *Aegle marmelos*, vegetal que se desarrolla en la India, estableciendo la presencia de 6% de ácido linolénico; Rao, Seshadri y Veeraraghaviah, en 1940 (5) presentan un análisis del aceite de semilla de toronja de la India (*Indian shaddock*) señalando sólo 0,5 % de ácido linolénico.

Los valores de composición en ácido de los aceites de semilla de Rutáceas señalados en la literatura figuran en el cuadro I, expresados en ácidos % de ácidos totales.-

ANEXO I - VALORES DE OBTENCIÓN DE ALCANOS EN LOS CÍTRICOS EN LA INDUSTRIA DE LA MIEL

Nutrón	ácidos saturados						ácidos no saturados			Bibliografía	Fórmula empírica
	ácido caproico	ácido octoico	ácido decanoico	ácido dodecanoico	ácido tetradecanoico	ácido hexadecanoico	ácido octadecanoico	ácido eicosenoico	ácido aráquico		
Citrus decumana	-	20.2	7.5	-	0.2	20.7	52.4	-	(1)	F	
Citrus decumana (variedad Foster)	0.5	23.9	2.1	0.6	-	25.1	36.6	5.9	(2)	C F S	
Citrus decumana (variedad March)	1.2	27.5	2.9	2.1	-	21.1	39.3	5.9	(2)	C F S	
Citrus aurantium	-	21.7	4.7	0.9	-	36.5	36.5	grams	(3)	F F	
Citrus aurantium dulce	-	23.8	8.3	0.7	-	24.0	37.1	5.3	(2)	C F S	
Citrus Limetta	0.3	26.1	9.6	0.5	-	11.1	39.3	13.1	(2)	C F S	
Apple pomelo	-	16.6	8.8	-	-	31.0	39.0	6.0	(4)	F T	
Apple mandarina (Citrus decumana)	-	21.7	15.3	-	-	55.4	8.1	0.5	(5)	F	

Se fraccionaron en vacío de éter etílico. G: cristalización por filtrar a bajas temperaturas de los ácidos totales en acetato etílico.

S: Determinación de los contenidos en ácidos limónico y linoléico caproico, octoico, decanoico, dodecanoico, tetradecanoico, hexadecanoico y eicosenoico. Método de identificación analítico por la banda de absorción en el infrarrojo.

T: Determinación de los contenidos en ácidos caproico, linoléico y linoleico utilizados en la síntesis de biocloroformo.

II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.

teniendo en cuenta la poca información que la literatura registra sobre composición en ácidos grasos de aceite de semilla de rutáceas y disponiendo de aproximadamente 600 g. de semilla de pagara coco (Gill), Engl., una rutácea que se desarrolla en el país desde Córdoba hasta el Norte argentino llegando hasta Bolivia, resolvimos hacer el estudio de composición de su aceite.-

El pagara coco (Gill) Engl. es un árbol alto, conocido vulgarmente como "coco" en la provincia de Córdoba y "sauco hediondo" en el Norte argentino; sus frutos son drupas globosas, moradas y brillantes del tamaño de una arveja, con teniendo una semilla.

El pagara coco ha sido motivo de especiales estudios por su contenido en diversos alcaloides; así Stuckert (6) en 1933 señaló la presencia de 3 alcaloides la α -fagarina a la cual asignó la fórmula $C_{18}H_{22}NO_4$, de punto de fusión 168° , la β -fagarina con posible fórmula $C_{12}H_{26}NO_6$ y punto de fusión 176° y la γ -fagarina con fórmula $C_{15}H_{15}NO_3$ y punto de fusión 139° . Las estructuras de estos alcaloides han sido estudiadas por Deulofeu, Labriola y De Langhe (7), Deulofeu y Luppi (8), Deulofeu, Berinzaghi, Labriola y Murunzábal (9) y por Redemann, Wisegaver y Alles (10).-

La semilla del pagara coco utilizada en la obtención del aceite, nos fué remitida por el Dr. Venancio Deulo feu, quien se proponía estudiar el contenido en alcaloides de la misma. Una vez molidas fueron extraídas en frío con éter de petróleo (P.E. 30-70°C) y el aceite disuelto en éter de petróleo fué extraído con soluciones acuosas al 5% de ácido clorhídrico (en volumen), con el objeto de liberarlo de probables alcaloides. (Los extractos acuosos dieron reacción positiva muy débil de alcaloides). En los extractos etéreos así tratados se separó totalmente el disolvente, aislándose aproximadamente 140 g. de aceite (24,4 %), sobre el que se determinaron algunas características físico-químicas que pueden verse en el Cuadro III, (ver parte experimental).-

determinación de la composición química.-

Aproximadamente 130 g. de aceite se saponifican con hidróxido de potasio en etanol, según Hilditch (11) y la solución alcohólica de jabones convenientemente diluida con agua, se extrae repetidamente con éter etílico, aislándose así la mayor parte del material insaponificable. La solución hidroalcohólica libre de este material se acidifica con ácido sulfúrico empleando heliantina como indicador y los ácidos totales liberados, se aíslan por extracción etérea. por apli

cación del método de Twitchell (12), modificado por Hilditch (11), que aprovecha la menor solubilidad en etanol de los jabones de plomo de los ácidos saturados, los ácidos totales se separan en ácidos "sólidos" y "líquidos", los que a su vez se transforman en los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" por esterificación con metanol y ácido sulfúrico en las condiciones descritas en la parte experimental (los rendimientos de esterificación observados son altos y los ésteres brutos se liberan de la pequeña cantidad de ácidos no esterificados).-

En operaciones separadas, los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se destilan fraccionadamente en vacío de aproximadamente 0,5 mm., utilizando una columna según Longenecker (13), con material de relleno formado por hélices de vidrio de una vuelta y calentamiento externo regulable para alcanzar condiciones adiabáticas de destilación y con ello mejor efecto separador. La eficacia de este equipo es de aproximadamente 10 platos teóricos, medida por el método gráfico de McCabe y Thiele (14), con mezcla benceno-tetracloruro de carbono. Sobre las series de fracciones obtenidas en ambos casos se determinan los pesos e índices de saponificación y con estos últimos se calculan los correspondientes equivalentes de saponificación (pesos moleculares medios en este caso, por tratarse de ésteres de ácidos

monobásicos). En las fracciones "líquidas" se determinan también los índices de tiocianógeno, preparando el reactivo según A.O.A.C. (15) pues la presencia de ácidos oleico, linoleico y linolénico exige esta determinación para las resoluciones de composición.-

Por cálculo (ver "detalle de composición de fracciones") se determinan las composiciones de las fracciones de destilación en ésteres metílicos de diferentes ácidos y con ello las de los ésteres "sólidos" y "líquidos" de las que se deducen las de los ácidos "sólidos" y "líquidos". Los cuadros IV y V que figuran en la parte experimental resumen las marchas de estas destilaciones y los valores de composición encontrados.-

Finalmente teniendo en cuenta estas composiciones y los contenidos en ácidos "sólidos" y "líquidos" de los ácidos totales y del aceite se calculan las composiciones finales de los mismos. El cuadro II resume los valores hallados expresados en ácidos % de ácidos "sólidos" y "líquidos", % de aceite, % de ácidos totales y en moles % moles.

CUADRO II

COMPOSICION EN ACIDOS DEL ACEITE DE SEMILLA DE FAGARÁ COCO

Acidos	% de ácidos sólidos	% de ácidos líquidos	% de aceite	% de ácidos totales	soles % soles
mirístico	4,92	1,14	1,5	1,6	1,93
palmitico	3,97	4,15	14,6	15,5	16,77
estearico	74,40	-	2,6	2,8	2,72
oleico	17,11	52,78	42,1	45,0	43,98
linoleico	-	27,80	21,8	23,3	22,90
linolénico	-	14,13	11,0	11,8	11,71

discusión de la composición hallada.-

El aceite de semilla de pagara coco (Gill) Engl. tiene una composición en ácidos sencilla. Sus "componentes mayores" son los ácidos palmítico, oleico, linoleico y linolénico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Son "componentes menores" los ácidos mirístico y esteárico. En el presente análisis no han tenido cabida ácidos saturados o no saturados en C₂₀. Este comportamiento es común al de algunos aceites de Rutáceas registrados en el Cuadro I. El contenido en ácido linolénico (11,8% sobre ácidos totales), coloca a este ácido como "componente mayor". Un examen de los contenidos en ácido linolénico en aceites de semilla de Rutáceas registrados en la literatura (ver Cuadro I) muestra que en sólo un caso es componente mayor (aceite de semilla de Citrus limetta, 13,1%). De esto se deduce que el ácido linolénico en aceites de semilla de Rutáceas puede ser también un componente mayor, bastando para confirmarlo hacer el examen de otros aceites de semillas de vegetales pertenecientes a esta familia, ya que la información acumulada es relativamente escasa.-

Reconocimiento de los ácidos oleico y linolénico.-

El ácido oleico fué reconocido operando sobre el re

residuo de destilación de los ésteres "sólidos" (ver parte experimental), habiéndose elegido a éste en razón de estar libre de los ésteres metílicos de los ácidos linoleico y linolénico. Los ácidos totales de este residuo fueron oxidados en solución diluida alcalina al estado de jabones potásicos, con permanganato de potasio según la técnica de Lapworth y Mottram (16). Se aisló ácido 9-10 dihidroxiesteárico reconocido por su temperatura de fusión (132°C) y por punto de fusión mezcla con ácido 9-10 dihidroxiesteárico puro.-

El ácido linolénico fué reconocido operando sobre los ácidos totales por bromuración de los mismos a 0°C en éter etílico. Se aisló el ácido hexabromoesteárico de punto de fusión 181-182°C, que coincide con el correspondiente al ácido linolénico. El ácido linoleico no pudo ser reconocido aunque su presencia es indudable, por no haberse obtenido fracciones libres de ácido linolénico.-

valores de reconstrucción.-

Teniendo en cuenta los valores de composición en ácidos hallados, se han calculado los índices de iodo y saponificación del aceite, ácidos totales y ácidos "sólidos" y "líquidos", obteniéndose valores muy concordantes con los registrados por determinación directa como puede verse a conti

nuación:

	Índice de Iodo		Índice de saponificación	
	Determi- nado	Calculado	Determi- nado	Calculado
Aceite	108,0	108,0	194,1	190,2
Ácidos Totales	114,9	114,8	203,4	203,2
Ácidos "sólidos"	4,1	4,4	213,1	215,1
Ácidos "líquidos"	136,3	136,4	200,9	200,8

III - PARTE EXPERIMENTAL.

1) - extracción del aceite. -

Aproximadamente 570 g. de semilla entera y madura de p~~ag~~ara coco, se muelen finamente y extraen con éter de pe~~tr~~óleo (punto ebullición 30-70°C) hasta agotamiento. La so~~lu~~ción etérea obtenida se concentra parcialmente por destila~~ci~~ón y se extrae repetidamente con solución acuosa de ácido clorhídrico al 5% para eliminar probables alcaloides. Las extracciones se continúan hasta reacción negativa de los ex~~tr~~actos acuosos con el reactivo de Mayer. La capa etérea se lava luego con agua, recuperando el disolvente por destila~~ci~~ón y arrastrando las últimas porciones con vapor de agua. El residuo tomado por éter etílico, se seca con Na_2SO_4 , recu~~pe~~ra el éter y calienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 139,3 g. de aceite de color amarillo claro (24,4 %).

2) - determinación de algunas características físico-químicas

El cuadro III resume algunas características deter~~mi~~nadas antes del examen de composición.

CUADRO III - CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS.

Indice de Refracción a 16°C	1,4704
Indice de Iodo (Hanus)	108,0
Indice de saponificación (A.O.A.C.)	194,1
Nº de Acidez (mg HOK/g.)	5,5
Acidos grasos totales %	93,60
Insaponificable %	0,68
Indice de Iodo de los ácidos totales	114,9
Índ. de saponif. de los ácidos totales	203,4
P.N.M. de los ácidos totales (calc.)	275,9
I. de Iodo del insaponificable (17) (Rosenmund)	75,1

3) - Acidos totales e Insaponificable. -

132 g. de aceite se saponifican a B.M. durante 5 horas con 80 g. de hidróxido de potasio en 500 ml. de etanol. Se diluye con 2 litros de agua extrayendo el insaponificable con éter etílico (5 extracciones empleando 1 litro por vez).

Los líquidos etéreos reunidos se concentran por destilación a 500 ml. lavando con solución de hidróxido de potasio al 10 % (eliminación de jabones) y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína. Por eliminación del solvente, secado con sulfato de sodio y estufa de

vacío a 100°C se obtienen 0,90 g. del insaponificable (0,60%).

La solución hidroalcohólica de jabones reunida con los líquidos alcalinos de lavado del insaponificable se descompone con ácido sulfúrico (1,1) en presencia de heliantina como indicador. Los ácidos liberados se extraen con éter etílico, lavando con agua hasta reacción neutra al tornasol; se seca con sulfato de sodio, elimina el éter por destilación y calienta en estufa de vacío a 100°C. Se obtienen 123,6 g. de ácidos totales (93,60%). Las características químicas de los ácidos totales y del insaponificable figuran en el cuadro III.-

4) - Ácidos "sólidos" y "líquidos".-

82 g. de acetato de plomo se disuelven en 500 ml. de etanol de 96°, más 20 ml. de ácido acético; esta solución se lleva a ebullición agregando entonces otra solución formada por 117,55 g. de ácidos totales en 500 ml. de etanol de 96°. Después de 24 horas a la temperatura ambiente (15-20°C) la parte líquida se decanta y los jabones insolubles se recristalizan en 600 ml. de etanol y 5 ml. de ácido acético, dejándolo reposar (previo calentamiento a reflujo durante unos minutos) 24 horas. Los líquidos alcohólicos se concentran en corriente de nitrógeno y reservan para la recupera-

ción de los ácidos grasos líquidos. Los ácidos grasos sólidos son liberados del precipitado de las sales de plomo por agregado de ácido clorhídrico concentrado y agua hirviendo (1:1). Se calienta a B.M. hasta obtener en la superficie de la solución acuosa, una capa de ácidos grasos que solidifican en forma de torta al enfriarse el vaso que los contiene. De esta manera, son fácilmente trasvasados y disueltos en éter etílico.

El extracto etéreo se pasa a una ampolla de decantación agregando las pequeñas porciones de éter, provenientes de los lavados del vaso, solución acuosa, precipitado de cloruro de plomo, etc. Una vez reunidos los extractos etéreos de ácidos sólidos se lavan con agua hasta reacción neutra al tornasol, secándose con sulfato de sodio, filtrando y recuperando el éter. Se seca en estufa de vacío a 100°. Se obtienen 19,23 g. de ácidos sólidos.

El residuo concentrado, del filtrado alcohólico reservado para la recuperación de ácidos grasos líquidos, se diluye con agua y extrae con éter etílico hasta agotamiento (tres extracciones) y se lava con agua para eliminar el ácido acético y el acetato de plomo; esta solución acuosa de la lavado, se reextrae con éter.

Los líquidos etéreos reunidos, se lavan con agua hasta reacción neutra al tornasol, secan en estufa de vacío

a 100°C y pesan. Se obtienen 98,32 g. de "ácidos líquidos".

A continuación se muestran los rendimientos observados en esta separación y los índices de iodo, saponificación y peso molecular medio (P.M.M.) de los "ácidos sólidos y líquidos".

ACIDOS	% Acidos	% Aceite	I. Iodo	I. Sapon.	P.M.M.
Sólidos	16,36	15,30	4,1	213,1	263,2
Líquidos	83,64	78,30	136,3	200,9	279,3

5 - esterificación de ácidos sólidos y líquidos. -

Estas dos fracciones se esterifican con alcohol metílico.

A los ácidos utilizados se agrega cuatro veces su peso de metanol puro y un 1% de ácido sulfúrico concentrado con respecto al metanol, como catalizador.

Se calienta a reflujo durante 4 horas, luego se destila la mayor parte del alcohol metílico y los residuos se toman con éter etílico. Se lava con agua (reextrayéndose la capa acuosa con éter), hasta reacción neutra al tornasol. Lá-vase luego con carbonato de potasio al 0,5%, para eliminar los ácidos no esterificados y finalmente con agua dos veces; seca con sulfato de sodio anhidro, recupera el éter por desti

lación y calienta en estufa de vacío a 100°C, hasta constancia de peso.

En el cuadro siguiente pueden verse los rendimientos y las determinaciones efectuadas;

Esteres	Acidos en esterificación (g)	Esteres obtenidos (g)	Rend. %	I. Iodo	I. Sap.	P.M.M.
Sólidos	17,55	18,08	98,3	4,0	205,5	272,9
Líquidos	96,08	99,00	98,0	128,6	191,2	293,5

6 - destilación de ésteres metílicos.

Se efectúa con una columna según Longenecker (loc. cit.) como se detallara anteriormente. Se obtienen 7 y 4 fracciones y los residuos correspondientes, de ésteres líquidos y sólidos respectivamente. El curso de la destilación se controla por la temperatura del termómetro superior (cabeza) y el final por la menor rapidez en la destilación y por las caídas de temperatura en cabeza. Una vez frías las fracciones se pesan y analizan (determinaciones de índices de Iodo, saponificación y Tiocianógeno).-

CUADRO IV

DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES "SOLIDOS"

frac ción Nº	peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	oleato de metilo	Esteres saturados		
						mirás tico	palmí tico	esteá rico
1	1,58	0,9	211,7	265,0	0,02	0,50	1,26	-
2	2,25	0,2	257,9	269,8	↑	↑	↑	↑
3	3,91	0,1	208,2	269,4	0,01 ↓	0,15 ↓	6,10 ↓	↓
4	4,13	0,2	208,1	269,6	0,10	0,18	3,85	-
Resi duo	3,85	14,3	190,8	294,0	0,64	-	0,53	2,68
To- tal	15,72				0,77	0,63	11,64	2,68
Esteres % Esteres "sólidos"					4,90	4,10	74,05	17,05
Acidos % Acidos "sólidos"					4,92	3,97	74,00	17,11
Acidos % Aceite					0,75	0,61	11,32	2,62

CUADRO V - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS FRACCIONES LIQUIDAS

Fracción Cilindro No.	Peso (G)	I.L.	I.F.	I.S.	P. Mole.	Intereses saturados		Intereses no saturados			Índice de refracción
						Índice de refracción	Índice de refracción	Índice de refracción	Índice de refracción	Índice de refracción	
1	2,78	74,8	59,3	205,1	273,5	0,76	0,66	0,77	0,32	0,33	-
2	5,15	125,9	89,9	192,5	291,4	-	0,71	2,39	1,01	1,04	-
3	7,59	120,7	90,6	191,8	292,5	-	0,76	3,53	2,07	1,23	-
4	8,31	131,0	93,5	191,4	293,1	-	0,65	4,14	2,05	1,47	-
5	11,39	133,0	96,9	191,1	293,6	-	-	6,64	3,20	1,47	-
6	11,15	134,1	95,3	190,4	294,6	-	-	↑ 14,39	↑ 7,99	↑ 3,13	-
7	14,36	134,1	96,6	190,3	294,8	-	-	↓	↓	↓	-
Residuo	4,08	127,2	105,6	175,0	320,5	-	-	2,55	1,42	0,55	0,36
Total	65,61					0,76	2,72	34,41	10,14	9,22	0,36
Intereses % Intereses líquidos					→	1,16	4,17	52,74	27,80	14,13	-
Acidos % Acidos líquidos					→	1,14	4,15	52,70	27,80	14,13	-
Acidos % Acido					→	0,89	3,25	41,33	21,77	11,06	-

Índice de refracción. Intereses Reales Residuo 100,6 - P. Mole.: 297,4

7 - detalle del cálculo de composición de fracciones de ésteres metílicos "sólidos".-

a) parte no saturada de todas las fracciones.

En todas las fracciones se calcula como oleato de metilo (x), según:

$$85,7 = w \cdot I_w$$

donde w e I_w son los pesos e índices de Iodo de cada fracción, x peso del oleato de metilo y 85,7 índice de Iodo del oleato de metilo.-

b) parte saturada.

El contenido en ésteres metílicos saturados de cada fracción (y) está dado por la diferencia (w - x). El índice de saponificación (S_y) de los ésteres saturados presentes se calcula con la expresión,

$$w \cdot S_w = 189,2 \cdot x + y \cdot S_y$$

donde S_y y 189,2 son respectivamente los índices de saponificación de cada fracción y del oleato de metilo. Con los valores de S_y se calcula el peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción (M_y). En el cuadro que figura en la página siguiente pueden verse los valores de x, y, S_y y M_y así calculados.

Observando los valores de m_y se deduce que las fracciones 1, 2, 3 y 4 están formadas por miristato y palmitato,

y el residuo por palmitato y estearato.

La resolución en estos componentes se hace resolviendo sistemas del tipo,

$$z + p = y$$

$$z \cdot S_z + p \cdot S_p = y \cdot S_y$$

donde z y p son los contenidos buscados en ésteres metílicos de dos ácidos consecutivos de índices de saponificación (S_z y S_p que comprendan a S_y.-

Fracción Nº	x	y = w - x	S _y	M _y
1	0,02	1,56	212,0	264,6
2	↑	↑	↑	↑
	0,01	6,15	208,0	269,7
3	↓	↓	↓	↓
4	0,10	4,03	208,5	269,1
Residuo	0,64	3,21	191,1	293,6

8 - detalle del cálculo de composición de las fracciones de destilación de los ésteres metílicos líquidos.-

fracción 1

Como solución aproximada se admite que los ésteres metílicos de los ácidos oleico, linoleico y linolénico se encuentran en esta fracción en la misma relación de destilación que en la fracción 2 (A esta mezcla corresponde un índice de Iodo de 146,0). La cantidad de esta mezcla (x) presente en la fracción 1 es:

$$146,0 x = 2,78 \cdot 74,8$$

$$x = 1,42$$

El índice de saponificación de los ésteres saturados (S_y) se calcula según:

$$2,78 \times 205,1 = 1,42 \times 190,0 + 1,36 \cdot S_y$$

$$S_y = 220,8$$

$$M_y = 254,1$$

Se reparte 1,36 entre miristato (x) y palmitato (y) de metilo resolviendo el siguiente sistema:

$$x + y = 1,36$$

$$231,4 x + 207,4 y = 1,36 \times 220,8$$

resultando:

$$(C_{14}) x = 0,76$$

$$(C_{16}) y = 0,60$$

fracción 2

se resuelve en palmitato (x), oleato (y), linoleato (z) y linolenato (p) de metilo; utilizando el siguiente sistema de ecuaciones;

$$\begin{aligned}x + y + z + p &= 5,15 \\207,4x + 189,2y + 190,5z + 191,8p &= 5,15 \times 192,5 \\8x + 85,7y + 172,5z + 258,8p &= 5,15 \times 125,9 \\8x + 85,7y + 91,7z + 159,3p &= 5,15 \times 89,9\end{aligned}$$

fracciones 3 y 4:

se resuelven independientemente de igual modo que la fracción 2.-

fracción 5

se resuelve en oleato (x), linoleato (y) y linolenato (z) de metilo según el siguiente sistema de ecuaciones.

$$\begin{aligned}x + y + z &= 11,39 \\85,7x + 172,5y + 258,8z &= 11,39 \times 133,0 \\85,7x + 91,7y + 159,3z &= 11,39 \times 96,9\end{aligned}$$

Fracción 6 + 7

se resuelve de igual modo que la fracción 5.-

Residuo

sobre el líquido procedente de la determinación del índice de saponificación del residuo, se separa el material

insaponificable por extracción con eter etílico, recuperando los ácidos libres de insaponificable sobre los que se determina el índice de saponificación (198,0; P.M.M.:283,3). Con estos valores se calculan los correspondientes a los ésteres metílicos (I.S. 188,6; P.M.M. 297,4). Se determina también el índice de iodo de los ácidos libres de insaponificable (131,5) calculando el correspondiente a los ésteres (125,2). El contenido en ésteres reales del residuo se calcula según:

$$\frac{320,5}{4,88} = \frac{297,4}{x}$$

obteniéndose un valor de 4,52 o sea que en el total de residuo hay $4,88 - 4,52 = 0,36$ g. de insaponificable. El peso molecular medio de los ésteres del residuo (297,4) indica la presencia de ésteres no saturados en C₁₈ (oleico, linoleico y linolénico, según se desprende de los índices de iodo y tiocianógeno de la fracción) y una pequeña cantidad de ácidos no saturados en más de C₁₈. No ha sido posible encontrar solución exacta a este residuo pero sin cometer un error apreciable se expresa su composición en oleato, linoleato y linolenato de metilo en la misma relación de destilación que en la fracción 7.-

9 - reconocimiento del ácido oleico.-

como en los ácidos totales o en las fracciones de

destilación líquidas se lo encuentra mezclado con ácidos linoleico y linolénico, se lo reconoce en el residuo de destilación de los ésteres "sólidos" (en los ésteres sólidos sólo puede haber oleato de metilo como éster no saturado; se elige el residuo por ser la fracción sólida de mayor índice de iodo).-

Aproximadamente 2 g. de ácidos provenientes de este residuo se disuelven en 200 ml. de agua y 20 ml. de hidróxido de potasio al 10%; se añaden 240 ml. de agua y trozos de hielo (temperatura $\pm 5^{\circ}\text{C}$). se agregan 25 ml. de permanganato al 1% en agua y después de 5 minutos se destruye el exceso de permanganato con sulfito ácido de sodio y ácido clorhídrico. Los ácidos saturados y los hidroxiaácidos precipitados se separan por filtración y se los lava a fondo con agua. se deja secar en desecador de vacío y se hierve con éter de petróleo (solubilización de ácidos saturados); el insoluble se separa por filtración y se lo cristaliza de alcohol decolorando con carbón. Da punto de fusión 130-132°C (el ácido 9-10 dihidroxiesteárico funde según Robinson a 132°C). Un punto de fusión mezcla con 9-10 dihidroxiesteárico obtenido de oleico puro, no da depresión.-

10 - reconocimiento del ácido linolénico.-

Aproximadamente 1 ml. de ácidos totales se disuel-

ve en 30 ml. de éter etílico anhidro enfriando la solución a 0°C. se añade entonces bromo hasta ligero exceso observándose la separación inmediata de un precipitado que separado por filtración y lavado con éter etílico funde, sin descomposición a 181-182°C. (punto de fusión del ácido hexabromoestérárico obtenido a partir del ácido linolénico, 181°C).-

IV- CONCLUSIONES

- 1) se presenta una recopilación bibliográfica sobre la composición química de aceites de semilla de Rutáceas registrado en la literatura.-
- 2) con el fin de contribuir al conocimiento fitoquímico del pagara coco (Gill) Engl. que desarrolla en las zonas Central y Norte del país, conocido vulgarmente con los nombres de "coco" y "sauco hediondo" se presenta un estudio del aceite de sus semillas. Se pudo probar:
 - a) que el rendimiento en aceite por extracción con éter de petróleo es de 24,4 %.
 - b) que en apariencia se trata de un aceite semisecante (Índice de Iodo 108,0) pero su comportamiento frente a la oxidación no es el correspondiente a este tipo de aceites por contener alrededor de un 10% de ácido linolénico.-
- 3) por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición del aceite en ácidos grasos con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales y en moles % moles.-

Acidos	Acidos % Ac. totales	moles % Moles
Mirístico	1,6	1,93
Palmitico	15,5	16,77
Estearico	2,8	2,71
Oleico	45,0	43,98
Linoleico	23,3	22,90
Linolénico	11,8	11,71

Del examen de este cuadro se deduce:

- a) que los componentes mayores son los ácidos palmitico, oleico, linoleico y linolénico.
- b) que el contenido en ácido linolénico (11,8%) coloca a este ácido como componente mayor contrariamente al comportamiento registrado para la mayoría de los aceites de semilla de Rutáceas consignadas en la literatura.
- c) que entre los componentes menores no han tenido cabida ácidos en C₂₀ o más, mencionados en la composición de otros aceites de semilla de Rutáceas.
- 4) de los componentes mayores han sido reconocidos los ácidos oleico y linolénico.-

