

Tesis de Posgrado

Composición en ácidos grasos de un aceite de fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar

Martínez, Guillermo

1954

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:

Martínez, Guillermo. (1954). Composición en ácidos grasos de un aceite de fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0796_Martinez.pdf

Cita tipo Chicago:

Martínez, Guillermo. "Composición en ácidos grasos de un aceite de fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0796_Martinez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

"Composición en ácidos grasos de un aceite de
fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar".

Resumen del trabajo de Tesis presentado por
Guillermo Martínez.

-----0-----

Esta es una contribución al estudio de composición en ácidos grasos de aceites de fusel de alcoholes de distintas materias primas. Se encara el examen de composición, en ese sentido, de un fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar.

El examen de composición se hace sobre los lineamientos utilizados anteriormente para estudios similares de aceites de fusel vinico y de maíz y centeno.

Se opera sobre un residuo resultante de la separación, por destilación simple, de la mayor parte de los alcoholes, y que contiene a los ácidos. Por saponificación de este residuo, aislaniento de los cuerpos acídicos brutos, resolución de éstos en cuerpos acídicos e insaponificable, transformación de los cuerpos acídicos

FORMA.

- 2 -

en ésteres metílicos, purificación de los ésteres metílicos, fraccionamiento de los mismos por destilación y refraccionamiento de cada fracción de destilación, se obtienen series de subfracciones de complejidad resoluble por análisis.

La composición de cada subfracción, (encontrada por cálculo sobre la base de determinaciones analíticas) permite calcular la composición de los ésteres metílicos totales y con ello la de los ácidos totales del aceite de fusel. El siguiente cuadro resume esos valores de composición:

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE UN ACEITE DE FUSEL DE
ALCOHOL DE MELAZA DE CANA DE AZUCAR.

	Acidos % Acidos Totales	Moles % Moles
Caproico	0,11	0,16
Caprílico	10,80	13,69
Cáprico	46,64	49,50
Láurico	27,06	24,69
Mirístico	3,92	3,14
Palmitico	5,44	3,87
Estearico	0,30	0,18
Exenoico	--	--
Octenoico	0,11	0,14
Dodecenoico	1,37	1,26
Tetradecenoico ..	0,97	0,78
Exadecenoico	2,05	1,48
Exadecatrienoico.	0,39	0,27
Oleico	0,10 [†]	0,05 [†]
Linoleico	0,74 [‡]	0,79 [‡]
Decenoico	0,74 [‡]	0,79 [‡]

Sobre la base de esta composición, los ácidos totales del fusel considerado tienen: Ind. de Iodo 7,5; Ind. de Sap. 289,5; Peso Mol. Medio 193,8.

Los "componentes mayores" (contenidos en proporción superior al 10 % de los ácidos totales) son los ácidos cáprico, láurico, y caprílico, nombrados en orden decreciente de sus contenidos. Los restantes son "componentes menores".

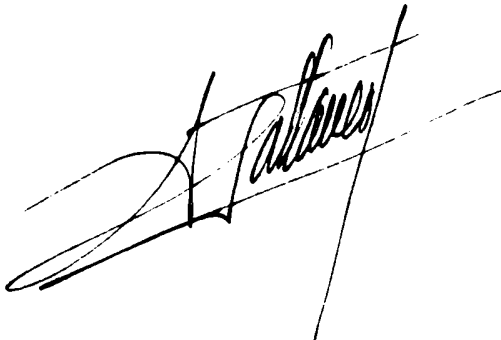
Los "Componentes Mayores" encontrados son también "Componentes Mayores" de los ácidos de aceite de fusel vinico y de aceite de fusel de maíz y centeno (exceptuando el ácido láurico en el

ultimo caso, que presenta en ese caracter a los ácidos palmítico, oleico y linoléico).

Los "Componente Menores" no-saturados calculados para el fusel de melaza de caña de azucar, comprende ácidos de C₆ a C₁₆, calculados como monoetilénicos al igual que lo encontrado para los ácidos de aceite de fusel vinico y de aceite de maiz y centeno.

En el presente caso se ha introducido como componente a un ácido oxadecatrienoico (C₁₆ trietilénico), cuya presencia se deduce de la aplicación de oxidaciones por permanganato en medio alcalino segun Bertram, en algunas subfracciones de redestilación. Es probable que la aplicación de tales oxidaciones a los casos de fusel de alcoholes de otras materias primas, hubiera llevado a los mismos resultados.

Los contenidos en ácidos no-saturados en C_{19d} de los ácidos del fusel de melaza son despreciables. Se interpreta que este hecho está vinculado a la falta de materiales ricos en esos ácidos en la materia prima que origina este fusel (melaza de caña de azucar). En afirmación de esta interpretación se indica que los ácidos de un fusel vinico contienen pequeñas proporciones de ácidos no-saturados en C₁₉ mientras que los de un fusel de maiz y centeno son muy ricos en esos componentes. Estas diferencias se atribuyen a que en el fusel de maiz y centeno se incorporan los aceites procedentes del germen de maiz, mientras que en el fusel vinico ocurriria una contaminación pequeña con componentes grasos de la semilla de uva, durante la molienda del grano.



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

" COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE UN ACEITE DE FUSEL
DE ALCOHOL DE MELAZA DE CAÑA DE AZUCAR "

Tesis para optar al título de
Doctor en Química

Presentada por:

GUILLERMO MARTINEZ

Buenos Aires

1954

TESIS 796
1954

**Al Dector Pedro Cattaneo, mi más profundo
agradecimiento por su colaboración y dirección
en el desarrollo del presente trabajo.**

A la Dra. Germaine Karman de Suttén y al Dr.
Valerio Greslebin Suarez agradezco su gentil y
desinteresada colaboración.

FOFNA

Agradezco su apoyo a la firma Cía. Nacional
para la Industria Química (Ataner) por haber pro-
porcionado el material objeto de este estudio.

FCFBA

Agradezco a las autoridades de la Dirección Nacional de Química el permiso para utilizar sus laboratorios, en los cuales se ha efectuado el presente trabajo.

INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA

En la destilación de los mostos provenientes de la fermentación alcohólica de granos, papas, melazas, orujos, etc., se separa como producto de cola una fracción formada por compuestos de mayor peso molecular llamada aceite de fusel, que significa aceite de pie. El aceite de fusel es rico en alcoholes superiores, amílicos, butílicos y propílicos; tiene en menor proporción furfural, bases orgánicas y ésteres de ácidos grasos. En el presente trabajo se estudian únicamente los ácidos grasos de un aceite de fusel obtenido por destilación de mosto de melaza de caña de azúcar, fermentado.

La mayor parte de los estudios realizados sobre la composición de aceites de fusel que registra la literatura tratan someramente la composición en ácidos grasos, casi nunca cuantitativamente. Además esta composición varía con la materia prima utilizada. La literatura consultada sobre composición de aceite de fusel, haciendo referencia a los ácidos grasos, es la que figura a continuación, ordenada de acuerdo al origen del fusel estudiado.

Melazas de Remolacha

M. C. Beswell y J. L. Goorderham (1) estudian la composición en alcoholes; indican que tiene 2,46 % de ésteres y 0,5 % de ácidos.

Melazas de Caña

C. S. Marvel y F. D. Hager (2) estudiaron la composición en ácidos grasos de un aceite que desprende por el plato más bajo de un equipo de destilación que separa fusel en el plato 15 (es evidente que los ácidos estudiados corresponden a una fracción del fusel total).

Este producto es rico en los componentes más pesados del fusel que son los menos estudiados. El material destilado es flegma de mosto de melazas fermentado. Por destilación y re-destilación al vacío separan fracciones en las que identifican los ésteres etílicos del ácido cáprico, láurico, mirístico y palmítico por su punto de ebullición, identificando luego los ácidos aislados de los ésteres. Indican este aceite como fuente de ácido cáprico que es su componente mayor.

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 64,8 % de alcoholes, 0,8 % de ácidos y 25,0 % de ésteres; también pequeñas cantidades de bases orgánicas y furfurel. Da la composición en alcoholes y en ácidos, siendo estos últimos: caproico 25,5 %; heptanoico, 58,3 %; y cáprico, 16,7 %.

Y. K. Raghunata Rao (4) estudia la fracción que hierve por encima de 130° C. Extrae las bases con ácido clorhídrico (1:1) y luego los ácidos con hidróxido de potasio 50%; acidificando obtiene 1,1 % de cristales de ácido salicílico y 6 % de una mezcla de ácido caproico, caprílico, pelargónico, cáprico y láurico que reconoce por sus temperaturas de ebullición e índices de refracción. Señala que estos componentes son independientes del material fermentado y son productos del metabolismo de las levaduras.

Patatas

E. Yoshitomi, R. Sejima y M. Igota (5) estudian un fusel oil obtenido en la destilación de mosto de patatas dulces. Destilándolo hasta 145° C. obtienen un 10,66 % de residuo, pardo obscuro y no transparente. En esta fracción encuentran ácido palmítico, (5%) como éster amílico y 1,77% más de ácidos grasos que son probablemente: caproico, cáprico, pelargónico y láurico.

Paul Shorougin, V. Isagulyants, V. Belov y S. Alexandrova (6)

trabajando sobre 800 Kg. de residuo de destilación de aceite de fusel (de patatas principalmente) obtienen por saponificación un 13 % de ácidos alifáticos saturados (hay solo 1,4 % de ácidos libres). Aislan en estado puro los ésteres etílicos de los ácidos: caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico y palmítico. Los mismos autores en otra publicación (7) encuentran 13 % de ácidos para un aceite de fusel, probablemente de patata. Identifican como ácidos libres o como ésteres a los ácidos: caproico, caprílico, cáprico, láurico y palmítico.

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 0,9 % de ácidos y 2,4 % de ésteres. Los ácidos son: 17,2 % de caproico, 26,9 % de heptanoico, 23,7% de caprílico, 23,7 % de pelargónico y 8,6 % de cáprico.

Sorge (Kaoliang)

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 0,5 % de ácidos y 0,5 % de ésteres. Los ácidos son: 1,25 % de ácido butírico, 53,2 % de ácido valerianico, 12,5 % de caproico, 7,8 % de heptanoico, 7,8 % de ácido cáprico y 6,30 % de ácido láurico.

K. Kine Kyoto (8) tratando aceite de fusel de sorgo con hidróxido de potasio obtiene cristalización de palmitato de potasio en un estado casi puro.

Madera

C. Enders y K. Karbach (9) estudiando el aceite de fusel obtenido de la destilación del mosto de azúcar de madera fermentado por el proceso Rhienan, encuentran ácido fórmico, butírico, cáprico y caprílico en muy pequeñas cantidades; ésteres amílicos del ácido cáprico y ácido palmítico: 1 %. Los mismos autores en otra publicación (10) señalan la existencia de ocho ácidos alifáticos y ácido pirocánico.

No se indica el origen de la materia prima empleada en los tres trabajos siguientes:

O. Osipova (11) por destilación de un aceite de fusel obtiene un 3 % de residuo conteniendo 13 % de ácidos grasos con alrededor de 60% de ácido cáprico.

E. Luce (12) señala la presencia de 3 % de ácido pelargónico y 9,5 % de ácido cáprico. Menciona la existencia de ácidos de C_{11} y C_{12} no habiéndose encontrado ácidos de menos número de átomos de carbono que el pelargónico. Supone que los ácidos provienen de las grasas de las células de levadura.

Tomotsune Taira (13) encuentra que los principales ácidos del aceite de fusel van de C_6 a C_{18} y todos tienen número par de átomos de carbono. La mayor parte de los ácidos están presentes como ésteres. La composición de los ácidos del aceite de fusel es más parecida a la de la levadura que a la de los demás constituyentes del aceite de fusel.

Orujo de Uva

F. Buscarons Ubeda (14) estudia los componentes de alto punto de ebullición de un aceite de fusel de orujo de uva trabajando sobre el residuo de la destilación industrial del mismo. Encuentra 30,9 % de alcoholes y 1,6 % de hidrocarburos. Los primeros son: etílico, amílico, y en menor cantidad propílico, iso-butílico, butílico e iso-propílico (que fué encontrado como éster). Estudia luego los ácidos grasos que constituyen el 59 % del residuo. Transformándolos en sus ésteres etílicos los destila en columna de puntas a 25 mm. de presión. Las fracciones obtenidas son re-destiladas y por las temperaturas de destilación de los ésteres y de los ácidos, peso específico, punto de fusión, índi-

se de ácidos e índice de ésteres y algunas reacciones específicas encuentra los siguientes ácidos: Saturados: caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico y palmítico, y como no saturados, oleico y linoleico. No se encuentran ácidos de número^{im} par de átomos de carbono.

A. R. Lynch (15); P. Cattaneo, A. Iacobacci, G.K. de Sutton y A. R. Lynch (16) estudian exclusivamente la composición en ácidos grasos de un aceite de fusel vínice. Destilaron 1.416 Kg. de aceite de fusel entre 80° C. y 145° C., obteniéndose un residuo de 17,8 %. Este residuo se saponifica con hidróxido de sodio, se arrastran los alcoholes con vapor y se obtienen los ácidos por acidificación con ácido sulfúrico. Estos se transforman en sus ésteres etílicos, los que se destilan separándose 8 fracciones y un residuo. Las fracciones son re-destiladas al vacío en columna rectificadora de gran eficacia y las sub-fracciones obtenidas son analizadas y resueltas por sus índices de iodo, saponificación y peso molecular medio. El residuo obtenido se saponifica, se recuperan los ácidos y se los esterifica con alcohol metílico destilándolos a 0,5 mm de Hg como en el caso de las fracciones anteriores. La composición de los ácidos resulta ser (en ácidos por ciento de ácidos): valérico 0,65 %, caproico 3,47 %, caprílico 17,55 %, cáprico 17,81 %, láurico 19,00 %, mirístico 5,65 %, palmítico 9,09 %, C₁₈ o más 1,43 %, entre los saturados; y los no saturados: exenoico 0,03 %, octenoico 0,33 %, decenoico 0,73 %, dodecenoico 0,36 %, tetradecenoico 0,30%, hexadecenoico 1,16 %, linoleico 2,14 %. De estos ácidos separan en estado de pureza y reconocen por sus constantes y derivados a los ácidos: caproico, caprílico, cáprico, láurico y linoleico, habiendo aislado una pequeña fracción que suponen formada por ácido iso-valérico.

Posteriormente V.L. Greslebin Suárez (17,18) se refiere al estudio de composición en ácidos grasos de un aceite de fusel de alco-

hel de maíz y centeno. En este estudio se ha partido de un residuo de la destilación a presión normal del fusel, el cual fué sometido sucesivamente a saponificación, separación por arrastre en medio alcalino de productos volátiles, aislamiento de los ácidos brutos totales, transformación en ésteres metílicos brutos, purificación de estos ésteres, fraccionamiento en vacío y redestilación en columna de cada una de las fracciones de destilación.

Previo examen de composición en ésteres de distintos ácidos de cada una de las subfracciones de redestilación, se calcula la composición en ácidos de cada fracción, y con ello, la composición final de los ácidos totales presentes en el fusel. Como en el caso del fusel de alcohol vínico (15,16) se identifican los principales componentes ácidos calculados: caprílico, cáprico, palmítico, oleico y linoleico.

En sus conclusiones y de la comparación entre los valores de composición en ácidos del fusel de alcohol de maíz y centeno con el de alcohol vínico, se comprueba que los ácidos totales del fusel de alcohol de maíz y centeno contiene a los ácidos palmítico, oleico y linoleico en proporción mucho mayor que los del fusel de orujo de uva, siendo en cambio más pobres en ácido caproico, láurico y mirístico, y no contienen ácido isovalérico. Se atribuye la mayor proporción en ácidos no saturados en C_{18} (oleico y linoleico) como procedentes en parte del aceite de germen de maíz, que indudablemente se incorpora al fusel a través de su obtención. El elevado contenido en ácido palmítico del fusel de maíz y centeno no encuentra interpretación adecuada sobre la base de la información disponible, aunque en los mencionados trabajos se cita que la distinta composición de los mostos y los procesos de sacarificación del almidón por acción de la malta y del Rhizopus japonicus o Mucor β que se emplea en la obtención del alcohol de maíz y centeno, posiblemente-

te están vinculados a las diferencias de composición señaladas, no descartándose la posibilidad de la incorporación de ácido palmítico y otros componentes ácidos, procedentes de los cuerpos celulares.

II

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Perseguendo con estudios de composición en ácidos grasos de aceites de fusel de alcohol obtenidos por fermentación de distintas materias primas, se encara en el presente caso el correspondiente a un fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar. Se ha seguido en líneas generales el mismo procedimiento de análisis empleado anteriormente (15,16,17,18) para el caso de aceite de fusel de alcohol de orujo de uva y de alcohol de maíz y centeno, con el objeto de comparar los valores de composición obtenidos. Las operaciones que comprende este proceso de análisis (referidas al presente caso), se detallan a continuación:

a). Obtención de los Acidos brutos totales del aceite de fusel, y transformación en ésteres metílicos.

La materia prima empleada en este estudio corresponde a un residuo de la destilación previa, a presión normal, del fusel ('). Como ha sido probado anteriormente (15,17), los destilados están constituidos fundamentalmente por alcoholes, alcanzándose una temperatura máxima de destilación de 130° C.

El residuo de esta destilación contiene prácticamente la totalidad de los ácidos presentes en el fusel original, como ha sido probado por los bajos índices de saponificación y acidez de los destilados.

(') Esta destilación previa ha sido efectuada en la Cía. Nac. para la Ind. Quím. S.A. (Atanor) con el objeto de separar los alcoholes superiores del fusel.

Con el detalle que puede verse en la parte experimental, este residuo se saponifica con KOH en etanol, recuperándose el alcohol por destilación. Por arrastre con vapor en medio alcalino se separan los cuerpos volátiles en estas condiciones (alcoholes y bases orgánicas). Por acidificación y agotamiento etéreo se aislan los cuerpos acídicos totales, que representan el 70,9 % del residuo de partida. Estos se resuelven a su vez en insaponificables y cuerpos realmente ácidos (64,2 % de cuerpos ácidos, 6,4 % de insaponificables y 0,3 % de pérdidas sobre el residuo, ó 9,0 % de insaponificables, 90,5 % de cuerpos ácidos y 0,5 % de pérdidas sobre cuerpos acídicos brutos). Los cuerpos ácidos así aislados son de intenso color y de olor que indica la presencia de sustancias ajenas a los ácidos grasos. Se transforman entonces en ésteres metílicos, (por esterificación con metanol y ácido sulfúrico) y los ésteres brutos, disueltos en éter etílico, se lavan con solución fría y diluída de K.OH. Mediante este tratamiento se elimina un conjunto de sustancias intensamente coloreadas que no se esterifican, recuperándose luego los ésteres metílicos.

b). Destilación previa de los ésteres metílicos

En las condiciones que se exponen en la parte experimental, los ésteres se resuelven por fraccionamiento simple y a distintas presiones en 10 fracciones de destilación y un residuo, determinando en cada uno de los índices de iode y saponificación y calculándose los respectivos pesos moleculares medios.

c). Redestilación de las fracciones de destilación.

Cada fracción de la destilación previa se resuelve en series de subfracciones por redestilación en una columna que reúne las características que se mencionan en la parte experimental. Cada subfracción se analiza determinándose los índices de iodo y de saponificación y el contenido en insaponificable, cuando las circunstancias así lo exigen. Con estos valores, cada subfracción se resuelve en ésteres metílicos de diferentes ácidos, (véase: "Detalle de los cálculos de composición de subfracciones"). Finalmente se calcula la composición en ésteres metílicos de cada fracción y con ello la de los ésteres metílicos totales y la composición en ácidos de los ácidos totales presentes en el fusel. El Cuadro 1 resume los valores de composición encontrados, que han sido expresados en ácidos por ciento de ácidos totales y en moles por ciento de moles totales. Se incluyen también (a título comparativo) los valores de composición de los ácidos totales de un fusel vínice y de un fusel de alcohol de maíz y centeno.

d). Discusión de valores de composición

La observación directa del Cuadro 1 señala analogías de composición de los ácidos del fusel vínico con el de melaza de caña de azúcar. En ambos son "componentes mayores" (contenidos en proporción superior al 10 % de los ácidos totales) los ácidos cáprico, láurico y caprílico (ácidos saturados de C_{10} , C_{12} y C_8). Ambos tienen como componente principal el ácido cáprico, siguiendo el láurico y luego el caprílico (considerándolos en ácidos por ciento de ácidos totales). Los "componentes menores" son los ácidos caproico, mirístico, palmítico, esteárico y araquídico entre los saturados y ácidos no saturados que han sido cal-

culados como monoetilénicos en C_6 a C_{16} y no saturados en C_{18} . En el fusel de alcohol de orujo de uva (vínico) se ha calculado un pequeño contenido en ácido isovalérico mientras que en el de melaza de caña de azúcar se ha calculado un pequeño contenido en un ácido exadecatrienoico (C_{16} trietilénico), sobre el que más adelante se habla. Los contenidos en ácidos no saturados en C_{18} son despreciables en el fusel de melaza de caña de azúcar y sensiblemente mayores en el fusel vínico (0,10 y 2,14 respectivamente).

Si se comparan los valores de composición de los ácidos de estos dos tipos de fusel con los correspondientes a los ácidos del fusel de maíz y centeno se destaca inmediatamente los mayores contenidos de este último en ácido palmítico y en ácidos no saturados en C_{18} (caracterizados en este caso en forma indudable como ácidos oleico y linoleico). En el fusel vínico solo se caracterizó la presencia de ácido linoleico.

CUADRO 1

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE FUSEL DE ALCOHOL DE DISTINTAS MATERIAS PRIMAS

	Fusel de Maíz y Centeno		Fusel Vínico		Fusel de Melaza de Caña de Azúcar	
	Acidos% Acidos Totales	Moles% Moles	Acidos% Acidos Totales	Moles% Moles	Acidos% Acidos Totales	Moles% Moles
Isovalérico	---	---	0,65	1,14	---	---
Caproico	0,71	1,30	3,47	5,33	0,11	0,16
Caprílico	14,97	21,99	17,56	21,72	10,80	13,69
Cáprico	17,02	20,94	37,81	39,17	46,64	49,50
Láurico	4,95	5,23	19,00	16,93	27,06	24,69
Mirístico	2,21	2,05	5,65	4,42	3,92	3,14
Palmítico	28,94	23,91	9,09	6,35	5,44	3,87
Estearico	0,04	0,03	---	---	0,30	0,18
Araquídico	0,04	0,03	---	---	---	---
Exenoico	0,01	0,02	0,03	0,05	---	---
Octenoico	0,30	0,45	0,33	0,41	0,11	0,14
Decenoico	0,64	0,70	0,73	0,77	0,74	0,79
Docenoico	0,53	0,56	0,36	0,32	1,37	1,26
Tetradecenoico	0,40	0,37	0,60	0,46	0,97	0,78
Exadecenoico	3,92	3,36	1,16	0,82	2,05	1,48
Exadecatrienoico	---	---	---	---	0,39	0,27
Oleico	10,63	7,97	---	---	---	---
Linoleico	14,69	11,09	2,14	1,35	0,10	0,05

Estas diferencias de composición hacen pensar inmediatamente en la distinta composición de los mostos de origen y en los distintos procesos de fermentación utilizados en la obtención de alcohol de maíz y centeno. Los mostos que originan el alcohol de maíz y centeno comprenden un proceso previo de sacarificación del almidón por acción de la malta y del *Rhizopus japonicus* o *Mucor* β y son ricos en proteínas procedentes de los granos utilizados. El mosto que origina el alcohol vínice es rico en azúcar invertido y prácticamente carente de proteínas, y el que origina el alcohol de melaza de caña de azúcar, contiene azúcar invertido, sacarosa y no contiene proteínas. Esto lleva a pensar que la mayor riqueza en ácido palmítico de los ácidos del fusel de maíz y centeno se debería a la incorporación de éste ácido a partir de los cuerpos celulares (*Mucor* β) que no están presentes en los mostos de alcohol vínico y de melaza de caña.

Los elevados contenidos en ácidos oleico y linoleico de los ácidos del fusel de maíz y centeno tendrían su explicación en la incorporación del germen de maíz, rico en esos ácidos, durante el proceso de obtención del fusel. El contenido intermedio en estos ácidos de los ácidos del fusel de orujo de uva, podrían ser debido, en parte, a la semilla de uva, cuya rotura se evita en lo posible en la molienda del grano. Finalmente los contenidos en ácidos no saturados en C_{18} de los ácidos del fusel de melaza de caña son despreciables, ya que en este caso no existe ninguna posibilidad de incorporación accidental de los mismos.

A través de lo expuesto aparecería que los ácidos vinculados a la fermentación alcohólica, serían los saturados de C_6 a C_{16} y los no saturados de la misma magnitud molecular. Sin embargo los pocos análisis de los lípidos de los cuerpos celulares de levaduras y hongos que menciona la literatura indican ácidos como los mencionados.

En el presente estudio se ha calculado 0,39 % de un ácido exadecatrienoico (C_{18} trietilénico). Este es el resultado de la resolución de composición de algunas subfracciones de redestilación que han comprendido aislamiento y dosaje de ácidos saturados por oxidación con MnO_4K en medio alcalino según la técnica de Bertram (19). La introducción de este ácido en tales subfracciones es la única forma de resolución posible sobre la base de las determinaciones efectuadas. El hecho que no se mencione a este ácido en la composición de los ácidos del fusel vínico y del fusel de maíz y centeno se debe a que no se realizaron oxidaciones Bertram en estos casos.

Ácidos exadecatrienoicos se mencionan en la literatura como "componentes menores" de aceite de sardina (20), y de peces de agua salada y dulce (20,21,22,23 y 24) y también como componente de los glicéridos de las hojas de nabo (*Brassica Napus L*) (25, 26)

III

PARTE EXPERIMENTAL

1). Obtención del residuo de destilación

Este residuo de la destilación nos ha sido proporcionado por la firma " Cía. Nac. para la Indust. Química S.A." (Atanor), donde el fusel original de alcohol de melaza de caña (procedente del ingenio " Santa Ana ", Tucumán) fue sometido a destilación simple, con el objeto de recuperar la mayor parte de los alcoholes superiores. No se nos ha proporcionado los rendimientos en alcohol y residuo de esta destilación. El índice de saponificación del residuo es 195,6, lo que indica claramente su alto contenido en ácidos.

2). Saponificación. Aislamiento de cuerpos acídicos

En operaciones separadas y operando sobre aproximadamente 300 g., el residuo se saponifica por reflujo durante 2 horas con 110 g. de hidróxido de potasio en 2,3 litros de alcohol. La mayor parte del alcohol se elimina por destilación y luego se pasa vapor con el objeto de terminar la eliminación del etanol y arrastrar en lo posible alcoholes, bases y otros productos volátiles en estas condiciones. Se añade ácido clorhídrico (1:1) en presencia de heliantina (liberación de todos los cuerpos acídicos). Por reposo se separa una capa ácida superior, y la capa inferior se extrae en ampollas de decantación con eter etílico, hasta agotamiento. Las soluciones etéreas reunidas se secan con sulfato de sodio anhidro, se recupera el eter por destilación y el residuo se succiona a la trompa a la temperatura de aproximadamente 70° C., pesando

en estas condiciones. En total se saponificó 1845 gramos de residuo, obteniéndose 1309 gramos de cuerpos acídicos brutos, lo que representa el 70,9 %.

3). Separación de la mayor parte del insaponificable

Operando sobre porciones de alrededor de 100 g. de cuerpos acídicos brutos (sobre un total de 1309 g.) se las resuelve en cuerpos acídicos e insaponificable. Los ácidos se disuelven en 400 ml. de eter etílico, y la solución etérea se trata, en ampolla de decantación, con solución al 20 % de hidróxido de potasio en agua, hasta obtención de extractos alcalinos acuosos incoloros. Los extractos alcalinos reunidos se extraen por una vez con eter etílico y la capa etérea se reúne a la anterior. De las capas etéreas, lavadas con agua (eliminación de álcali) se separa el insaponificable por recuperación del solvente y succión final a la trompa en caliente. De los extractos acuosos alcalinos se separan los cuerpos acídicos por acidificación (heliantina), seguida de agotamiento etéreo. Los cuerpos acídicos se aíslan en la forma ya mencionada.

En total se obtienen 117,7 g. de insaponificable y 1185 g. de cuerpos acídicos. Estos representan un rendimiento en insaponificable de 6,4 %, sobre residuo original ó 9,0 % sobre cuerpos acídicos brutos; un rendimiento en cuerpos acídicos de 64,2 % sobre residuo original ó 90,5 % sobre cuerpos acídicos brutos.

Sobre los cuerpos acídicos aislados se determina el Ind. de Saponif. (I.S.) obteniendo un valor 283,6 (Peso Molecular Medio: 197,8) y el Ind. de Iodo (I.I.) con un valor de 13,8. Los cuerpos acídicos así aislados son intensamente oscuros y su olor denota la presencia de substancias ajenas a los ácidos grasos.

4). Preparación y purificación de los ésteres metílicos de los ácidos totales.

1173 g. de los cuerpos acídicos libres de la mayor parte del insaponificable se esterifican, por reflujo durante 5 horas, con 6580 ml. de metanol y 65 ml. de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Por destilación se recupera la mayor parte del metanol, y el residuo, disuelto en éter, se lava con agua en ampolla de decantación (eliminación de acidez mineral y de metanol) y luego con solución acuosa fría al 10 % de hidróxido de potasio. Este último tratamiento elimina un conjunto de sustancias de carácter ácido que no se esterifican, prolongando el lavado hasta obtención de líquidos acuosos alcalinos incoloros. Finalmente se lava con agua hasta neutralidad al tornasol, de los líquidos de lavado, se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra, se recupera el solvente por destilación y pesa, luego de eliminar el éter residual por suave aspiración a la trompa a 70° C. Se obtienen 1180 g. de ésteres así purificados, sobre los que se determinan las siguientes características químicas:

Ind. de Saponif. (I.S.)	258,2
Peso Molecular Medio (P.M.M.) ...	217,3
Indice de Iodo (I.I.)	8,9

5). Destilación previa de los ésteres metílicos

1156 g. de ésteres metílicos se destilan fraccionadamente en un equipo simple provisto de un separador de fracciones para trabajar en vacío. El Cuadro 2 muestra el detalle de este fraccionamiento y las características químicas de las fracciones obtenidas.

CUADRO 2

DESTILACION PREVIA DE LOS ESTERES METILICOS

Frac- ción Nº	Peso (g)	Presión mm.Hg.	Temp. Baño °C.	Temp. Cabeza °C.	I.S.	P.M.M.	I.I.
1	26,5	17-17	120-126	96	332,5	168,7	2,41
2	93,2	17-17	126-130	96-106	325,9	172,1	2,17
3	293,7	17-15	130-140	106-116	308,0	182,1	2,21
4	232,3	15-14	140-150	116-125	292,6	191,7	3,01
5	173,9	14-10	150-158	125-128	282,0	198,9	4,24
6	105,9	10-8	158-165	128-135	264,0	212,5	6,67
7	85,3	8-4	165-174	135-133	248,4	225,8	9,75
8	39,3	4-1	174-195	133-141	227,2	244,6	18,19
9	34,2	1-1	195,220	141-152	204,6	274,1	30,44
10	60,3	1-1	220-240	152-168	188,7	297,3	45,48
Res.	13,2	---	---	---	---	---	7,49
Tot.	1067,8	---	---	---	---	---	---

El total recuperado en este fraccionamiento (1067,8 g.) es inferior a la cantidad de ésteres de partida (1156 g.) en 7,6 %. Esta diferencia se atribuye a la presencia de pequeñas cantidades de éter etílico en los ésteres metílicos (la eliminación total no puede lograrse sin riesgo de volatilizar algunos ésteres metílicos) y a la obtención de un residuo insoluble en éter etílico en el aislamiento del residuo de esta destilación. (Se interpreta como residuo el conjunto de substancias solubles en éter que se aíslan por lavado etéreo de todo el equipo de destilación una vez concluída la misma).

La mayoría de las fracciones de destilación son incoloras, algunas (las últimas) ligeramente amarillas y el residuo muy viscoso e intensamente oscuro.

6). Redestilación de las fracciones de la destilación previa.

Cada fracción obtenida en la destilación previa se redestila en una columna de fraccionamiento aproximadamente adiabático, construída según un esquema de Longenecker (27). El material de relleno está formado por hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm. de diámetro, y la eficacia de este equipo, medido por el método gráfico de Mc Cabe y Thiele (28) con mezcla de benzol-tetracloruro de carbono es de 12 platos teóricos. Cada fracción se resuelve así, por redestilación en series de subfracciones, que se pesan y someten a las determinaciones de I.I., e I.S., calculando el valor del P.M.M. En numerosos casos se determinó cuantitativamente el contenido en insaponificable de distintas subfracciones determinándose además el I. I. de los mismos. Esto permite calcular los I.S., P.M.M. e I.I. de los ^{reales} ésteres metílicos presentes en esas subfracciones. Las presiones de destilación varían según la fracción redestilada y en algunos casos dentro de la misma fracción. Los Cuadros 3 a 12 se refieren a las marchas de estas redestilaciones, a las características químicas de las subfracciones obtenidas y a sus valores de composición (obtenidos por cálculo) en ésteres metílicos de diferentes ácidos. Al pie de los mismos figuran las composiciones finales en ésteres metílicos de las fracciones de la destilación previa.

7). Detalle de los cálculos de composición de las subfracciones

Fracción: 1

Como se ve en el Cuadro 3 se obtienen 8 subfracciones y un residuo de redestilación.

a). Subfracciones 3,4,5 y 6: por sus P.M.M. están formadas principalmente por caprilato de metilo, conteniendo pequeñas cantidades de caprato de metilo y menores cantidades de ésteres no-saturados que se expresan en octenoato de metilo. Las cantidades de estos últimos (x) se calculan según:

$$162,6 x = w.I_v$$

donde 162,6 es el I.I. del octenoato de metilo, I_v el de la fracción y w el peso total de la fracción ('). El índice de saponificación (S_y) de los ésteres metílicos saturados ($y = w-x$) presentes en cada subfracción se deduce de:

$$w.S_w = 359.1.x + y.S_y$$

donde S_w es el Índice de Saponificación de la subfracción y 359,1 el del octenoato de metilo. Los valores de S_y encontrados indican el cálculo en la subfracción 3 de una pequeña cantidad de capreato de metilo (C_8) y de caprato de metilo en las 4, 5 y 6, además de caprilato en todas ellas (componente principal). Estas composiciones se encuentran resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} z + p = y \\ s.S_z + p.S_p = y.S_y \end{array} \right.$$

(') Las cantidades de estos ésteres son sumamente pequeñas, siendo difícil su identificación. Por ello se los expresa en el éster monoetilénico de número par de átomos de carbono de peso molecular más próximo al de la subfracción.

donde z y p representan los ésteres a calcular siendo S_z y S_p los correspondientes Índices de Saponificación. z y p corresponden a ésteres metílicos de ácidos consecutivos cuyos índices de saponificación comprenden a S_y .

I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados				Esteres no Satur.			Insa- peni- fica- ble
			C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	Octe- noico	Deca- noico	Dode- censi- co	
,12	278,3	201,6	0,44	0,81	-	-	0,02	-	-	0,47
,10	354,7	158,2	0,45	1,61	-	-	0,04	-	-	0,09
,13	358,2	156,6	0,14	2,80	-	-	0,09	-	-	-
,81	351,7	159,5	-	3,91	0,23	-	0,02	-	-	-
,85	352,8	159,0	-	3,41	0,12	-	0,02	-	-	-
,12	349,3	160,6	-	1,92	0,22	-	0,03	-	-	-
,46	316,9	177,0	-	0,87	2,08	-	0,01	0,06	-	-
,73	299,8	187,1	-	-	2,47	0,10	-	0,03	-	-
,61	262,4	213,8	-	-	0,63	0,47	-	0,04	0,03	0,10
			1,03	15,33	5,75	0,57	0,23	0,13	0,03	0,66
			4,34	64,60	24,23	2,40	0,97	0,55	0,13	2,78
acción 1			0,107	1,596	0,598	0,059	0,024	0,014	0,003	0,069

acción 1, corregido por insap. 381,0; P.M.M. 147,2
 2, " " " 371,0; P.M.M. 151,2
 Resid. " " " 284,5; P.M.M. 197,2

FRACCION 1

CUADRO 3

DISTRIBUCION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 1

Presión mm. Hg.
20 - 20
" "
" "
" "
" "
20 - 10
10 - 5
5 - 3

Sub- frac. Nº	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres	
					C ₆	C ₈
1	1,74	2,12	278,3	201,6	0,44	0,81
2	2,19	3,10	354,7	158,2	0,45	1,61
3	3,03	5,13	358,2	156,6	0,14	2,80
4	4,16	0,81	351,7	159,5	-	3,91
5	3,55	0,85	352,8	159,0	-	3,41
6	2,17	2,12	349,3	160,6	-	1,92
7	3,02	3,46	316,9	177,0	-	0,87
8	2,60	1,73	299,8	187,1	-	-
Resid.	1,27	7,61	262,4	213,8	-	-
Tot.	23,73				1,03	15,33
%					4,34	64,60
En 2,47 g. de fracción 1					0,107	1,596

I. S.	Sub-fracción 1, corregido por insap.	381,0
I. S.	" " 2, " " "	371,0
I. S.	" " Resid. " " "	284,5

REDESTILACION Y C

Subfrac- ción Nº	Peso (g .)	Temperaturas			Presión mm. Hg.
		Baño	Columna		
			Mitad	Cabeza	
1	1,74	110-125	60-83	47,53	20 - 20
2	2,19	125-130	83-90	53-66	" "
3	3,03	130-134	90-99	66-91	" "
4	4,16	134-137	99-108	91-91	" "
5	3,55	137-141	108-120	91-91	" "
6	2,17	141-146	120-125	91-84	20 - 10
7	3,02	146-155	125-128	84-93	10 - 5
8	2,60	155-160	128-131	93-87	5 -
Residuo	1,27	---	---	---	---
Total	23,73				

b). Subfracción 7: su peso molecular medio es intermedio entre los correspondientes a ésteres en C_8 y C_{10} . Por ello se considera, según Longenecker (29), que los ésteres saturados y no-saturados tienen la misma magnitud molecular. La parte no saturada se calcula en octenoato (x) y decenoato de metilo (y). Para determinar la relación en que estos componentes se encuentran, se aplica el siguiente sistema:

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 359,1 \cdot x + 304,5 \cdot y = 100 \cdot 316,9 \end{cases}$$

donde 359,1; 304,5 y 316,9 son los índices de saponificación del octenoato, decenoato de metilo y de la subfracción. La resolución de este sistema da los siguientes valores: octenoato de metilo: 22,7 %, decenoato de metilo: 77,3 %. Con estos valores se calcula el índice de iodo que corresponde a una mezcla tal, según la expresión:

$$22,7 \cdot 162,6 + 77,3 \cdot 137,9 = 100 \cdot x$$

donde 162,6; 137,9 y x son los índices de iodo del octenoato, decenoato y el valor buscado, que resulta ser: 143,5.

El contenido de ésteres no saturados (x) de la subfracción se deduce de:

$$143,5 \cdot x = w \cdot I_w$$

El valor de x hallado se reparte en octenoato y decenoato de metilo teniendo en cuenta la composición centesimal encontrada anteriormente. La parte saturada ($w-x$) se resuelve en caprilato y caprato de metilo en la forma indicada para los ésteres saturados de las subfracciones 3, 4, 5 y 6.

c). Subfracción 8: Su peso molecular medio es ligeramente superior al

del caproato de metilo. Por ello la parte no saturada se expresa en decenoato de metilo y la saturada en caprato (componente principal) y laurato de metilo. La forma de cálculo es semejante a la expuesta para las subfracciones 3, 4, 5 y 6.

d). Subfracciones 1 y 2: Ambas subfracciones presentan pesos moleculares medios superiores al de la subfracción 3; esto es debido a la presencia de pequeñas cantidades de insaponificable. El contenido en insaponificable (x) de ambas subfracciones se determina cuantitativamente operando (como se detalla más adelante), sobre los líquidos residuales de la determinación del índice de saponificación. El peso molecular medio de los ésteres reales de cada subfracción se calcula según:

$$\frac{M_v}{w} = \frac{M_r}{w-x}$$

donde M_v y M_r son los pesos moleculares medios de la subfracción (calculados sobre la base del índice de saponificación determinado) y el peso molecular medio de los ésteres reales (valor buscado), siendo w el peso total de la subfracción y $w-x$ el de los ésteres reales.

Los valores de M_r hallados son: 142,7 y 151,2 para las subfracciones 1 y 2, lo que indica fundamentalmente ésteres en C_8 con pequeñas cantidades de ésteres en C_6 .

Los ésteres no saturados de cada subfracción se expresan en octenoato de metilo y los saturados en caprilato (componente principal) y caproato de metilo. La forma de cálculo es la correspondiente a las subfracciones 3,4,5 y 6.

e). Subfracción residuo: Esta subfracción (aislada por lavado etéreo de todo el equipo de redestilación al término de la misma), contiene insaponificable, cuya determinación se efectúa según lo señalado para las subfracciones 1 y 2, obteniendo un peso molecular medio corregido para los ésteres reales de 197,2. Esto indica ésteres en C_{10} y en C_{12} , principalmente saturados. Por ello se resuelve en caprato y laurato de metilo, calculando la parte no saturada en decenoate y dodecenoate de metilo, utilizando la forma de cálculo señalada para la subfracción 7.

Fracción 2

Como se ve en el Cuadro 4 se obtienen 10 subfracciones y un residuo de destilación. Los cálculos de composición de subfracciones se ajustan en un todo (según los casos) a lo señalado para las subfracciones de la Fracción 1.

Fracción 3

Según el Cuadro 5 figuran 10 subfracciones y un residuo cuyas resoluciones de composición no presentan dificultades. Como se observa, aparecen ya ésteres saturados y no saturados en C_{14} .

Fracción 4

Comprende también, como se ve en el Cuadro 6, 10 subfracciones y un residuo, cuyas composiciones son de fácil resolución en ésteres de magnitud molecular no superior a C_{14} .

Fracción 5

Según el Cuadro 7, se observa un fraccionamiento en 10 subfracciones y un residuo. Se introducen ya ésteres saturados y no-saturados

I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados			Esteres no Satur.			Insa- poni- ficia- ble
			C ₈	C ₁₀	C ₁₂	Octe- noico	Deca- noico	Dode- cenoí- 6ao	
4,20	337,7	166,1	1,81	0,05	-	0,05	-	-	0,09
4,03	347,3	161,5	4,99	0,18	-	0,13	-	-	0,08
1,04	353,6	158,6	9,96	0,21	-	0,06	-	-	-
1,54	346,9	161,7	10,08	1,73	-	0,11	-	-	-
1,92	337,1	166,4	8,40	4,09	-	0,09	0,07	-	-
1,84	322,7	173,8	5,71	8,49	-	0,06	0,12	-	-
1,79	310,8	180,5	2,16	9,86	-	0,02	0,13	-	-
1,91	302,5	185,4	0,24	9,73	-	-	0,14	-	-
1,43	298,5	187,9	-	4,85	0,39	-	0,05	-	-
5,78	285,3	196,6	-	1,67	1,12	-	0,07	0,06	-
6,94	248,2	226,0	-	0,10	3,39	-	-	0,21	0,22
			43,35	40,96	4,90	0,52	0,58	0,27	0,39
			47,67	45,04	5,38	0,57	0,63	0,29	0,42
			4,161	3,932	0,470	0,050	0,055	0,025	0,037

racción 1, corregido por insap. 353,4; P.M.M. 158,7
 " 2, " " " 353,0; P.M.M. 158,9
 " Resid. " " " 262,9; P.M.M. 213,4

CUADRO 4

ACION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 2

	Presión
	mm. Hg.
	20 - 19
	19 - 19
	" "
	" "
	" "
	" "
	" "
	19 - 10
	10 - 10
	10 - 10

Sub- frac. Nº	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres S	
					C ₈	C ₁
1	2,00	4,20	337,7	166,1	1,81	0,
2	5,38	4,03	347,3	161,5	4,99	0,
3	10,23	1,04	353,6	158,6	9,96	0,
4	11,92	1,54	346,9	161,7	10,08	1,
5	12,65	1,92	337,1	166,4	8,40	4,
6	14,38	1,84	322,7	173,8	5,71	8,
7	12,17	1,79	310,8	180,5	2,16	9,
8	10,11	1,91	302,5	185,4	0,24	9,
9	5,29	1,43	298,5	187,9	-	4,
10	2,92	5,78	285,3	196,6	-	1,
Resid.	3,92	6,94	248,2	226,0	-	0,
Tot.	90,97				43,35	40,
§ de fracción 2					47,67	45,
En 2,73 g. de fracción 2					4,161	3,9

I. S. Sub-fracción 1, corregido por insap. 353,4;
 I. S. " " 2, " " " 353,0;
 I. S. " " Resid. " " " 262,9;

REDESTILACION Y

Subfrac- ción Nº	Peso (G.)	Temperatu ras		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	2.00	110-126	80-86	49-60
2	5.38	126-138	86-99	60-89
3	10.23	138-141	99-105	89-90
4	11.92	141-141	105-111	90-90
5	12.65	141-141	111-117	90-98
6	14.38	141-145	117-125	98-106
7	12.17	145-149	125-130	106-112
8	10.11	149-151	130-136	112-119
9	5.29	151-160	136-144	119-107
10	2.92	160-165	144-145	107-
Residuo	3.92	---	---	---

Total **90.97**

I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados				Esteres no Saturados				Insaponificable
		C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	Octe-noico	Dece-noico	Dode-cenoico	Tetra-dece-noico	
351,7	159,5	6,88	-	-	-	0,06	-	-	-	0,08
350,4	160,1	11,71	1,03	-	-	0,09	-	-	-	-
318,3	176,2	3,33	7,07	-	0	0,05	0,14	-	-	-
306,3	183,1	1,34	12,67	-	-	-	0,18	-	-	-
301,4	186,1	0,04	11,25	-	-	-	0,13	-	-	-
298,8	187,7	-	12,69	-	-	-	0,16	-	-	0,10
298,7	187,8	-	19,55	-	-	-	0,27	-	-	0,14
299,3	187,4									
280,7	199,8	-	1,66	1,79	-	-	0,09	0,13	-	-
260,0	215,8	-	-	5,20	-	-	-	0,19	-	0,04
233,8	239,9	-	-	1,35	0,80	-	-	0,15	0,12	0,17
		23,30	65,92	8,34	0,80	0,20	0,97	0,47	0,12	0,53
		23,15	65,50	8,29	0,79	0,20	0,96	0,46	0,12	0,53
Fracción 3		4,419	12,504	1,583	0,151	0,038	0,183	0,088	0,023	0,101

Fracción 1, corregido por insap. 355,9 ; P.M.M. 157,6
 " 6, " " " 301,2 ; P.M.M. 186,3
 " 7 y 8 " " " 301,2 ; P.M.M. 186,3
 " 10 " " " 261,8 ; P.M.M. 214,3
 " Residuo " " " 250,4 ; P.M.M. 224,0

CUADRO 5

REDESTILACION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 3

Presión mm Hg.	Sub- frac. Nº	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Sati	
						C ₈	C ₁₀
	1	7,02	1,43	351,7	159,5	6,88	-
19 - 19	2	12,83	1,19	350,4	160,1	11,71	1,03
" "	3	10,59	2,56	318,3	176,2	3,33	7,07
" "	4	14,19	1,77	306,3	183,1	1,34	12,67
" "	5	11,42	1,62	301,4	186,1	0,04	11,25
" "	6	12,95	1,68	298,8	187,7	-	12,69
" "	7	12,66	1,88	298,7	187,8	-	19,55
" "	8	7,30	1,87	299,3	187,4		
" "	9	3,67	7,90	280,7	199,8	-	1,66
" "	10	5,43	4,14	260,0	215,8	-	-
19 - 10	Resid.	2,59	12,14	233,8	239,9	-	-
--	Tot.	100,65				23,30	65,92
	% de fracción 3					23,15	65,50
	En 19,09 g. de fracción 3					4,419	12,504

I. S.	sub-fracción 1, corregido por insap.	3
I. S.	" " 6,	3
I. S.	" " 7 y 8	3
I. S.	" " 10	2
I. S.	" " Residuo	2

REDESTILACION

Subfrac- ción Nº	Peso (G.)	Temperaturas			Presión mm Hg.
		Baño	Columna		
			Mitad	Cabeza	
1	7,02	135-143	88-99	70-90	19 - 16
2	12,83	143-148	99-115	90-91	"
3	10,59	148-151	115-120	91-108	"
4	14,19	151-152	120-125	108-117	"
5	11,42	152-155	125-129	117-118	"
6	12,95	155-158	129-130	118-120	"
7	12,66	158-161	130-136	120-120	"
8	7,30	161-165	136-155	120-120	"
9	3,67	165-176	155-165	120-140	"
10	5,43	176-185	165-169	140-134	19 - 16
Residue	2,59	--	--	--	--
Total	100,65				

.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados				Esteres no Saturados				Insa poni- fica- ble
			C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	Octe- noico	Deca- noico	Dode- canoico	Tetra- dece- noico	
5	314,7	178,3	1,36	4,02	-	-	0,01	0,07	-	-	-
1	301,8	185,9	0,10	9,14	-	-	-	0,12	-	-	-
6	300,0	187,0	-	10,90	-	-	-	0,12	-	-	0,04
4	299,1	187,6	-	13,05	-	-	-	0,14	-	-	0,09
4	299,7	187,2	-	13,29	-	-	-	0,15	-	-	0,06
8	300,3	186,8	-	13,90	-	-	-	0,15	-	-	0,04
0	298,2	188,1	-	11,93	1,05	-	-	0,28	-	-	-
4	281,6	199,2	-	2,45	2,42	-	-	0,18	0,24	-	-
7	260,3	215,5	-	-	4,97	-	-	-	0,16	-	0,03
5	261,3	214,7	-	-	6,24	-	-	-	0,14	-	0,01
0	237,7	236,0	-	-	2,30	1,58	-	-	0,27	0,25	0,22
			1,46	78,68	16,98	1,58	0,01	1,21	0,81	0,25	0,49
			1,44	77,55	16,73	1,56	0,01	1,19	0,80	0,24	0,48
Fracción 4			0,313	16,875	3,641	0,339	0,002	0,259	0,174	0,052	0,105

ones 3,4,5 y 6, corregido por insaponif. 301,2; P.M.M. 186,3
 ón 9 corregido por insap. 261,7; P.M.M. 214,3
 10 " " " 281,7; P.M.M. 214,3
 Residuo " " " 249,4; P.M.M. 224,9

CUADRO 6

ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN 4

Fracción en Hg.	Sub- frac. Nº	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados			
						C ₈	C ₁₀	C ₁₂	
9 - 19	1	5,46	2,25	314,7	178,3	1,36	4,02	-	
" "	2	9,36	1,81	301,8	185,9	0,10	9,14	-	
" "	3	11,06	1,56	300,0	187,0	-	10,90	-	
" "	4	13,28	1,44	299,1	187,6	-	13,05	-	
" "	5	13,50	1,54	299,7	187,2	-	13,29	-	
" "	6	14,69	1,48	300,3	186,8	-	13,90	-	
" "	7	13,26	3,00	298,2	188,1	-	11,93	1,06	
" "	8	5,29	10,24	281,6	199,2	-	2,45	2,42	
" "	9	5,16	3,67	260,3	215,5	-	-	4,97	
" "	10	6,39	2,55	261,3	214,7	-	-	6,24	
19 - 10	Resid.	4,62	13,40	237,7	236,0	-	-	2,30	
-	Total	101,47				1,46	78,68	16,98	
-	% de fracción 4						1,44	77,55	16,73
-	En 21,76 g. de fracción 4						9,313	16,875	3,641

I.S. Subfracciones 3,4,5 y 6, corregido por insaponi
 I.S. Subfracción 9 corregido por insap. 261,7
 I.S. " 10 " " " 281,7
 I.S. " Residuo " " " 249,4

REDESTILACION

Subfrac- ción Nº	Peso (G.)	Temperaturas			Presión mm Hg.
		Baño	Columna		
			Mitad	Cabeza	
1	5,46	140-148	120-123	70-111	19 - 19
2	9,36	148-159	127-130	111-116	" "
3	11,06	150-155	130-131	116-118	" "
4	13,28	155-155	131-132	118-120	" "
5	13,50	155-156	132-132	120-120	" "
6	14,09	156-161	132-136	120-121	" "
7	13,26	161-170	136-140	121-121	" "
8	5,29	170-180	140-160	121-142	" "
9	5,16	180-187	160-162	142-146	" "
10	6,39	187-187	162-165	146-136	19 - 19
Residue	4,62	-	-	-	-
Total	101,47				

I.S.	P.M.M.	Est.Reales		Esteres Saturados					Esteres no Satur.				In PO Fi
		I.S.	P.M.M.	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	Deco- noico	Deco- cenoico	Tetra- deco- noico	Em de cen.	
297,0	188,9	309,0	181,5	0,92	5,39	-	-	-	0,07	-	-	-	0,
297,4	188,6	↑ 301,2 ↓	↑ 186,3 ↓	-	13,46	-	-	-	0,16	-	-	-	0,
298,2	188,1			-	12,91	-	-	-	0,17	-	-	-	0,
296,0	188,2			-	15,27	-	9	-	0,24	-	-	-	0,
297,2	188,8			-	8,01	-	-	-	0,17	-	-	-	0,
271,9	206,3	273,5	205,1	-	1,54	4,33	-	-	0,11	0,41	-	-	0,
260,2	215,6	↑ 261,7 ↓	↑ 214,3 ↓	-	-	6,81	-	-	-	0,47	-	-	0,
259,5	216,2			-	-	9,82	-	-	-	0,36	-	-	0,
257,6	217,8	259,4	216,3	-	-	10,05	1,67	-	-	0,39	-	-	0,
252,3	222,3	253,5	217,0	-	-	3,85	0,45	-	-	0,26	0,87	-	0,
192,3	291,7	218,4	256,8	-	-	-	0,83	0,98	0,7	-	0,39	0,44	0,
				0,92	56,28	34,92	2,95	0,98	0,92	1,89	0,46	0,44	1,
				0,91	55,55	34,47	2,91	0,97	0,91	1,87	0,45	0,43	1
fracción 5				0,148	9,055	5,619	0,474	0,158	0,148	0,306	0,073	0,070	0,

CUADRO 7

ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN 5

Presión mm Hg.	Sub- frac. Nº	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Est. Reales		Esteros		
						I.S.	P.M.M.	C _g	C ₁	
	1	6,64	1,50	297,0	188,9	309,0	181,5	0,92	5,0	
19 - 19	2	13,79	1,64	297,4	188,6	↑ 301,2 ↓	↑ 186,3 ↓	-	13,0	
" "	3	12,60	1,84	298,2	188,1			-	12,0	
" "	4	15,67	2,15	298,0	188,2			-	15,0	
" "	5	8,29	2,83	297,2	188,8			-	8,0	
" "	6	6,73	9,67	271,9	206,3			273,5	206,1	-
" "	7	7,33	7,63	260,2	215,6	↑ 261,7 ↓	↑ 214,3 ↓	-		
19 - 18	8	10,33	4,20	259,5	216,2			-		
18 - 18	9	12,19	3,87	257,6	217,8	259,4	216,3	-		
" "	10	4,74	8,32	252,3	222,3	258,5	217,0	-		
18 - 5	Res.	3,09	21,24	192,3	291,7	218,4	256,8	-		
	Tot.	101,31						0,92	56,0	
	% de fracción 5								0,91	55,0
	En 16,30 g. de fracción 5								0,148	9,0

REDESTILACION Y (

Subfrac- ción Nº	Peso (G.)	Temperaturas			Presión mm Hg
		Baño	Columna		
			Mitad	Cabeza	
1	6,64	145-150	125-133	110-119	19 - 19
2	13,79	150-154	133-138	119-120	" "
3	12,60	154-157	138-142	120-120	" "
4	15,67	157-162	142-143	120-120	" "
5	8,29	162-165	143-150	120-121	" "
6	6,73	165-177	150-160	121-145	" "
7	7,33	177-178	160-162	145-146	19 - 18
8	10,33	178-181	162-164	146-147	18 - 18
9	12,19	181-188	164-173	147-147	" "
10	4,74	188-206	173-200	147-129	18 - 5
Residuo	3,00	-	-	-	-
Total	101,31				

I.S.	P.M.M.	Est.Reales		Esteres Saturados					Esteres no Satur.				In sa pon.
		I.S.	P.M.M.	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	Deco noi eo	Do- de cen.	Te- tra dec.	Exa de cen.	
300,4	186,7	309,1	184,6	0,22	4,16	-	-	-	0,06	-	-	-	0,05
299,3	187,4	301,2	186,3	-	10,64	-	-	-	0,18	-	-	-	0,06
281,8	199,1	286,8	195,6	-	6,50	3,74	-	-	0,31	0,25	-	-	0,19
263,3	213,0	267,4	209,8	-	1,74	10,34	-	-	0,03	0,42	-	-	0,18
260,5	215,3	↑	↑	-	-	13,10	-	-	-	0,55	-	-	0,07
258,8	216,8	↑	↑	-	-	14,51	-	-	-	0,65	-	-	0,18
256,6	218,6	↓	↓	-	-	13,18	-	-	-	0,64	-	-	0,28
257,8	217,6	↓	↓	-	-	10,17	-	-	-	0,46	-	-	0,17
245,5	228,5	252,2	222,4	--	-	3,31	1,52	-	-	0,35	0,22	-	0,14
194,1	289,0	218,8	256,4	-	-	-	1,45	1,61	-	-	0,65	0,99	0,60
				0,22	23,04	68,35	2,97	1,61	0,58	3,32	0,87	0,99	1,92
				0,21	22,18	65,80	2,86	1,55	0,56	3,20	0,84	0,95	1,85
acción 6				0,021	2,200	6,527	0,284	0,152	0,053	0,318	0,083	0,094	0,18

CUADRO 8

ON Y COMPOSICION DE LA FRACCION 6

Presión mm. Hg.	Sub- frac. Nº	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Est.Reales		Esteres Satu			
						I.S.	P.M.M.	C ₈	C ₁₀		
	1	4,49	1,97	300,4	186,7	309,1	184,6	0,22	4,16		
	2	10,88	2,27	299,3	187,4	301,2	186,3	-	10,64		
19 - 19	3	10,99	6,71	281,8	199,1	286,8	195,6	-	6,50		
" "	4	12,71	4,36	263,3	213,0	267,4	209,8	-	1,74		
" "	5	13,72	4,79	260,5	215,3	↑ 261,7	↑ 214,3	-	-		
" "	6	15,34	5,14	258,8	216,8			-	-		
" "	7	14,10	5,51	256,6	218,6	↓	↓	-	-		
" "	8	10,80	5,14	257,8	217,6			-	-		
" "	9	5,54	12,05	245,5	228,5	252,2	222,4	--	-		
" "	Res.	5,30	34,52	194,1	289,0	218,8	256,4	-	-		
	Tot.	103,87						0,22	23,04		
19 - 2	%							de fracción 6		0,21	22,18
-	En 9,92 g. de fracción 6									0,021	2,200

REDESTILACION Y

Subfrac- ción Nº	Peso (G.)	Temperaturas		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	4,49	160-160	135-140	100-120
2	10,88	160-161	140-146	120-120
3	10,99	161-180	146-160	120-143
4	12,71	180-190	160-161	143-145
5	13,72	190-197	161-163	145-146
6	15,34	197-200	163-166	146-147
7	14,10	200-205	166-170	147-148
8	10,80	205-210	170-175	148-148
9	5,54	210-220	175-175	148-120
Residuo	5,30	-	-	-
Total	103,87			

Esteres Saturados				Esteres no Saturados				
C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Dode- noi- co	Tetra- dnoi- co	Exade- cnoi- co	Exade- catrie- noi- co	C ₁₈ (')
0,60	1,20	-	-	0,12	0,32	-	-	-
-	1,72	1,81	-	-	0,35	0,49	-	-
-	0,57	3,72	-	-	0,09	0,55	0,06	-
-	0,44	5,85	-	-	0,14	0,92	0,10	-
-	0,19	4,20	-	-	0,17	1,09	0,12	-
-	-	6,28	-	-	0,28	1,84	0,21	-
-	-	2,35	-	-	0,14 ²	0,98	0,14	-
-	-	0,64	0,62	-	-	2,11	0,71	0,20
-	-	0,39	1,44	-	-	2,80	0,88	0,42
-	0,87	0,22	-	-	1,08	-	-	-
0,60	4,99	24,66	2,06	0,12	2,57	10,78	2,17	0,62
1,10	9,16	45,26	3,78	0,22	4,72	19,78	3,98	1,14
0,062	0,517	2,552	0,213	0,012	0,266	1,116	0,225	0,064

eres no saturados en C₁₈, se consideran formados por octadecanoato y octodeca-
o de metilo en partes iguales.

CUADRO 9

REDISTILACION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 10

I.S.	P.M.M.	Esteres Reales			Insaponificable		Esteres Saturados			
		I.I.	I.S.	P.M.M.	I.I.	Peso (G.)	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
10,1	267,0	21,7	241,6	232,2	134,9	0,35	0,60	1,20	-	-
98,1	283,2	19,0	219,1	256,0	109,2	0,46	-	1,72	1,81	-
98,7	282,4	16,0	210,8	266,1	91,7	0,31	-	0,57	3,72	-
97,8	283,6	19,8	209,8	267,4	84,1	0,40	-	0,44	5,05	-
96,5	285,8	27,1	209,4	267,9	73,1	0,38	-	0,19	4,20	-
96,3	285,8	30,7	208,7	268,8	72,4	0,54	-	-	6,28	-
92,2	291,9	41,2	209,0	268,4	64,7	0,31	-	-	2,35	-
84,0	304,9	100,6	205,3	273,2	62,1	0,50	-	-	0,64	0,62
70,9	328,3	94,9	202,7	276,8	59,8	1,10	-	-	0,39	1,44
33,3	420,7	52,5	230,0	243,9	79,4	1,57	-	0,87	0,22	-
						5,92	0,60	4,99	24,66	2,06
						10,86	1,10	9,16	45,26	3,78
Fracción 10						0,613	0,062	0,517	2,552	0,213

(1) Los ésteres no saturados en C₁₈, se convirtieron a dienoato de metilo en partes iguales.

REDESTILACION

Sub- frac. Nº	Peso (G.)	Temperat uras			Presión mm.Hg.	Sub frac. Nº	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.M.M.
		Baño	Columna							
			Mitad	Cabeza						
1	2,59	200-212	168-181	90-130	3-3	1	2,59	37,0	210,1	267,0
2	4,83	212-216	181-185	130-145	3 -2,5	2	4,83	27,6	198,1	283,2
3	5,30	216-220	185-187	145-150	2,5-2,5	3	5,30	20,4	198,7	282,4
4	7,05	220-225	187-189	150-151	" "	4	7,05	23,5	197,8	283,6
5	6,15	225-230	189-190	151-153	" "	5	6,15	29,9	196,5	285,5
6	9,15	230-232	190-192	153-154	" "	6	9,15	33,2	196,3	285,8
7	3,92	232-237	192-195	154-142	2,5-0,5	7	3,92	43,1	192,2	291,9
8	4,78	237-237	195-203	142-145	0,5-0,5	8	4,78	96,6	184,0	304,9
9	6,98	237-262	203-240	145-160	" "	9	6,98	89,4	170,9	328,3
Res.	3,74	-	-	-	-	Res.	3,74	63,8	133,3	420,7
Tot.	54,49					Tot.	54,49			

% de fracción 10

En 5,64 g. de fracción 10

en C₁₆ (palmitato y palmitoleato de metilo). Las resoluciones de composición no presentan dificultades.

Fracción 6

El Cuadro 8 indica 9 subfracciones y un residuo de redestilación. Las composiciones se hacen con ésteres hasta C₁₆.

Fracción 10

Todas las subfracciones contienen cantidades de insaponificable, por lo cual se lo determina cuantitativamente en cada caso, efectuando además la determinación de su Índice de Iodo. Con el valor del Peso Molecular Medio de cada subfracción, el peso total de la misma y el contenido en insaponificable, se calcula el contenido real en ésteres, y el Peso Molecular Medio de los ésteres reales de cada subfracción en la forma ya descripta. Así mismo se calcula el Índice de Iodo de los ésteres reales (I_R) de cada subfracción según:

$$w \cdot I_w = i \cdot I_i + R \cdot I_R$$

donde i e I_i son los contenidos en insaponificable y sus respectivos Índices de Iodo; w e I_w el peso de cada subfracción y sus Índices de Iodo.

- a).- Subfracción 1: la parte no saturada se resuelve en dodecenoato y tetradecenoato de metilo, y la saturada en laurato y miristato, según ya se ha explicado.
- b).- Subfracción 2: se resuelve en tetradecenoato y exadecenoato, miristato y palmitato de metilo.

e).- Subfracción 7: todos los intentos para resolver su composición en ésteres saturados y no saturados monoetilénicos conducen a soluciones inexactas. Las mismas complicaciones surgen al tratar de resolver las subfracciones 8 y 9. Por ello se recurre a determinar cuantitativamente en las subfracciones 4,5,6,7,8 y 9 los contenidos en ácidos saturados, aplicando el conocido método de Bertram (19) que destruye los ácidos no-saturados por oxidación con permanganato de potasio en medio alcalino a baja temperatura y operando sobre solución de jabones. Se trabaja sobre los ácidos de cada subfracción libres de insaponificable, recuperados de la determinación del Índice de Saponificación (ver más adelante la técnica utilizada).

El cuadro siguiente se refiere a los detalles de estas oxidaciones, figurando además las características correspondientes a los ácidos destruidos (no-saturados), obtenidas por cálculo sobre la base de los rendimientos en ácidos saturados, el Índice de Saponificación de éstos (determinado sobre los ácidos saturados aislados) y el peso total de ácidos en oxidación y sus Índices de Iodo y Saponificación.

Subf. N°	Acidos en oxidación (g.)	Acidos Saturados obtenidos (g.)	I.S. ac. satur.	P.M.M. ac.sat.	Ac.no sat. (g.)	I.I.ác. no-sat. (calc.)	I.S.ác. no-sat. (calc.)
4	0,6182	0,7992	220,7	254,2	0,2060	92,9	224,2
5	1,3564	0,9876	218,8	256,4	0,3688	105,2	226,9
6	1,3574	0,9902	218,7	256,5	0,3672	119,8	224,2
7	1,3458	0,8778	218,9	256,3	0,4680	125,1	223,7
8	1,2814	0,3786	208,1	269,6	0,9028	150,6	220,0
9	1,3078	0,4067	201,2	278,8	0,9011	145,1	219,1

Por sus Pesos Moleculares Medios, los ácidos saturados aislados de las subfracciones 4,5,6 y 7 están constituidos por ácido palmítico,

cuyo peso molecular es 256,4. En las subfracciones 8 y 9 debe considerarse además la presencia de ácido esteárico. En las subfracciones 4,5,6 y 7 el Peso Molecular Medio de los ácidos no-saturados destruidos en la oxidación Bertram, corresponde a la serie C_{16} y probablemente conteniendo algo de ácidos en C_{14} ; los Indices de Iodo de estos ácidos, obtenidos por cálculo, indican la presencia principalmente de ácidos monoetilénicos y de ácidos en C_{16} con más de una doble ligadura. En las subfracciones 8 y 9 debe admitirse la presencia de contenidos pequeños en ácidos no-saturados en C_{18} .

El cuadro siguiente se refiere a las características químicas de los ésteres metílicos no-saturados presentes en cada subfracción, incluyéndose además los contenidos en estos ésteres de cada subfracción. Todos estos valores fueron obtenidos por cálculo sobre la base de los consignados en el cuadro anterior.

Subf. No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.
4	1,50	87,9	212,4	264,1
5	1,57	99,6	214,7	261,3
6	2,33	113,4	212,2	264,4
7	1,26	118,0	212,0	264,6
8	3,02	142,6	208,5	269,1
9	4,05	137,8	207,7	270,1

El contenido en ésteres totales de la subfracción 7, es: 3,61 g. equivalente a 3,42 g. de ácidos conteniendo 2,23 g. de ácidos saturados Bertram. Estos corresponden a 2,35 g. de ésteres saturados de Índice de Saponificación 207,4; Peso Molecular Medio 270,4 (palmitato de metilo). Los ésteres no-saturados son 1,26 g. de Índice de Iodo 118,0; Ind. de Saponificación 212,0 y Peso Molecular Medio 264,6. El Peso Molecular Medio de estos ésteres no saturados es incompatible con el Índice de Iodo a

menos que exista tetradecenoato de metilo conjuntamente con ésteres no saturados en C_{16} (exadecenoato y exadecatrienoato de metilo). Sobre la presencia de exadecatrienoato de metilo se han hecho consideraciones en la discusión de la parte experimental. Por lo tanto la parte no saturada se resuelve en tetradecenoato (x), exadecenoato (y) y exadecatrienoato (z) aplicando el siguiente sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = 1,26 \\ 233,4.x + 209,0.y + 212,2.z = 1,26 \cdot 212,0 \\ 105,6.x + 94,6.y + 288,1.z = 1,26 \cdot 118,0 \end{array} \right.$$

donde los coeficientes de la segunda ecuación son los Ind. de Saponificación de los ésteres considerados y de los ésteres no-saturados totales; los de la tercera ecuación los correspondientes Ind. de Iodo.

Este sistema tiene solución exacta.

d).- Subfracción 6: el contenido en ésteres totales de la subfracción es 8,61 g., equivalentes a 8,16 g. de ácidos totales. Estos contienen 5,95 g. de ácidos saturados de oxidación Bertram, correspondientes a 6,28 g. de ésteres saturados de Ind. de Sap. 207,3; Peso Mol. Med. 270,6 (palmitato de metilo). Los ésteres no-saturados, 2,33 g. de Ind. de Iodo 113,4 ; Ind. de Sap. 212,2 y Peso Mol. Med. 264,4, se resuelven también en miristoleato (x), exadecenoato (y) y exadecatrienoato (z) según el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = 2,33 \\ 233,4.x + 209,0.y + 212,2.z = 2,33 \cdot 212,2 \\ 105,6.x + 94,6.y + 288,1.z = 2,33 \cdot 113,4 \end{array} \right.$$

e).- Subfracción 5: los ésteres totales (5,77 g.) equivalen a 5.47 g. de ácidos totales, conteniendo 3,98 g. de ácidos saturados de oxidación Bertram. Estos equivalen a 4,20 g. de ésteres saturados de Ind. de Sap. 207,4; Peso Mol. Med. 270,4 (palmitato de metilo). Los ésteres no-saturados (1.57 g.) tienen Ind. de Iodo 99,6 ; Ind. de Sap. 214,7 y Peso Mol. Med. 261,3. Se observa una disminución del Peso Mol. Med. con respecto a los ésteres no-saturados de la subfracción 6 y también una disminución del Ind. de Iodo. Esto indica una mayor concentración en ésteres en C_{14} . No es improbable que éstos estén formados por miristoleato y miristato de metilo. La presencia de este éster saturado puede ocurrir, ya que en la oxidación Bertram las sales de magnesio de los ácidos saturados en menos de C_{16} son solubles, escapando así a su determinación como ácidos saturados determinados (30). La parte no-saturada se resuelve en una mezcla de miristoleato, exadecenoato y exadecatrienoato con la misma composición señalada para la subfracción 6 (Ind. de Iodo 113,4) y en miristato de metilo.

f).- Subfracción 4: los ésteres totales (6,65 g.) equivalen a 6,30 g. de ácidos totales, conteniendo 4,88 g. de ácidos saturados de oxidación Bertram, de Ind. de Sap. 220,7; Peso Mol. Med. 254,2; y equivalentes a 5,15 g. de ésteres saturados de Peso Mol. Med. 268,3; Ind. de Sap. 209,1, que se resuelven en palmitato y miristato de metilo. Los ésteres no-saturados (1,50 g.) tiene Ind. de Iodo 87,9, Ind. de Sap. 212,4 y Peso Mol. Med. 264,1. El bajo Ind. de Iodo indica la presencia de ésteres saturados como única solución. La parte no saturada se resuelve en una mezcla de miristoleato, exadecenoato, y exadecatrienoato de metilo con la composición señalada pa-

ra la subfracción 6 y en miristato y palmitato de metilo.

g).- Subfracción 8: los ésteres totales (4,28 g.) equivalen a 4,06 g. de ácidos totales conteniendo 1,20 g. de ácidos saturados de oxidación Bertram, equivalentes a 1,26 g. de ésteres saturados de Peso Mol. Med. 283,6, Ind. de Sap. 197,8 (palmitato y estearato de metilo). La parte no saturada 3,02 g. de Ind. de Iode 142,6; Ind. de Sap. 208,5; Peso Mol. Med. 269,1, está formada fundamentalmente por ésteres no saturados en C_{16} y ésteres en C_{18} .

La complejidad de esta mezcla es grande, pues comprende por lo menos a dos ésteres en C_{16} y dos en C_{18} , no siendo posible una solución directa. Por ello se la resuelve en exadecenoato (x), exadecatrienoato (y) y una mezcla equimolecular (z) de octodecenoato y octodecadienoato de metilo (Ind. de Iode 129,1; Ind. de Sap. 189,8), resolviendo el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = 3,02 \\ 209,0 \cdot x + 212,2 \cdot y + 189,8 \cdot z = 3,02 \cdot 208,5 \\ 94,6 \cdot x + 288,1 \cdot y + 129,1 \cdot z = 3,02 \cdot 142,6 \end{array} \right.$$

que tiene solución exacta.

h).- Subfracción 9: los ésteres totales (5,88 g.) equivalen a 5,59 g. de ácidos totales conteniendo 1,74 g. de ácidos saturados de oxidación Bertram, equivalentes a 1,83 g. de ésteres saturados de Ind. de Sap. 191,5; Peso Mol. Med. 292,9 (estearato y palmitato de metilo). Los ésteres no-saturados (4,05 g.) de Ind. de Iode 137,8; Ind. de Sap. 207,7 y Peso Mol. Med. 270,1, se resuelven en la misma forma

señalada para la subfracción 8.

- i).- Subfracción 3: la parte no-saturada de esta subfracción se considera formada por miristoleato, exadecenoato y exadecatrienoato de metilo, con la composición encontrada para la subfracción 6 (Ind. de Iodo 113,4; Ind. de Sap. 212,2). El valor hallado para esta mezcla (0,70 g.) indica que los ésteres saturados son 4,29 g. a los que corresponde un Ind. de Sap. calculado de 210,6. La parte saturada se resuelve en miristato y palmitato de metilo.
- j).- Subfracción Residuo: esta subfracción contiene abundante insaponificable (1,57 g.). El Peso Mol. Med. de los ésteres reales de este residuo, corregido por la presencia de insaponificable, es de 243,9; Ind. de Sap. 230,0. Esto indica la presencia de ésteres en C_{14} y en C_{16} exclusivamente. La explicación de este hecho no puede ser sino la de admitir que estos ácidos están esterificados con los componentes del insaponificable formando ésteres de poca volatilidad, por lo cual se acumularon en el residuo. La parte no-saturada se expresa en miristoleato de metilo (1,08 g.) y la saturada (1,09 g.) de Ind. de Sap. 226,6 / Peso Mol. Med. 247,6 se resuelve en miristato y palmitato de metilo.

Fracción 7

Todas las subfracciones contienen insaponificable, aunque solo las 7,8,9 y 10 y el residuo en cantidad apreciable. Los contenidos en insaponificable se determinan cuantitativamente, y el Peso Mol. Med. e Índice de Saponif. de los ésteres reales de cada subfracción se corrige por la presencia de estos insaponificables.

		Esteres no Saturados						Insaponificable
C ₁₆	C ₁₈	Decenoico	Dodecenoico	Tetradecenoico	Hexadecenoico	Octadecenoico	C ₁₈ ⁽¹⁾	
-	-	0,13	0,12	-	-	-	-	0,08
-	-	-	0,39	-	-	-	-	0,10
-	-	-	0,21	-	-	-	-	0,11
-	-	-	0,32	-	-	-	-	0,10
-	-	-	0,42	-	-	-	-	0,18
-	-	-	0,47	-	-	-	-	0,18
-	-	-	0,97	-	-	-	-	0,42
-	-	-	0,14	0,59	-	-	-	0,37
0,46	-	-	-	0,86	-	-	-	0,46
2,98	-	-	-	0,10	0,65	0,07	-	0,31
1,38	0,22	-	-	-	0,64	0,21	0,06	0,37
4,82	0,22	0,13	3,04	1,55	1,29	0,28	0,06	2,68
5,79	0,27	0,16	3,65	1,86	1,55	0,34	0,07	3,22
0,463	0,022	0,013	0,292	0,149	0,124	0,027	0,005	0,257

no saturados en C₁₈ se consideran formados por octadecenoato y octadecadienoato en partes iguales.

CUADRO 10

DESTILACION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 7

I.S.	P.M.M.	Esteres Reales		Esteres Saturados					Esteres no Saturados		
		I.S.	P.M.M.	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Decenoico	Dodecenoico	Terdeceico
278,2	201,6	284,9	196,9	1,95	1,38	-	-	-	0,13	0,12	
259,0	216,6	263,3	213,0	0,20	5,13	-	-	-	-	0,39	
258,6	216,9	↑ 261,7 ↓	↑ 214,3 ↓	-	8,24	-	-	-	-	0,21	
259,5	216,2			-	11,27	-	-	-	-	0,32	
258,4	217,1			-	13,25	-	-	-	-	0,42	
258,5	217,0			-	13,64	-	-	-	-	0,47	
246,6	227,5			256,8	218,4	-	7,29	1,69	-	-	-
215,1	260,8	239,4	234,3	-	0,66	1,83	-	-	-	0,14	0,
201,5	278,4	228,7	245,3	-	-	2,09	0,46	-	-	-	0,
197,4	284,2	211,3	265,5	-	-	0,54	2,98	-	-	-	0,
179,6	312,4	206,1	272,1	-	-	-	1,38	0,22	-	-	
				2,15	60,86	6,15	4,82	0,22	0,13	3,04	1,
				2,58	73,12	7,39	5,79	0,27	0,16	3,65	1,
Fracción 7				0,206	5,842	0,590	0,463	0,022	0,013	0,292	0,

(1) Los ésteres no saturados en C₁₈ se consideran de metilo en partes iguales.

REDESTILACION Y

Sub- frac. Nº	Peso (g.)	Temperaturas			Presión mm. Hg.	Sub- frac. Nº	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.
		Baño	Columna							
			Mitad	Cabeza						
1	3,66	162-170	146-150	100-135	19-18	1	3,66	9,05	278,2	201,6
2	5,82	170-174	150-159	135-144	18-18	2	5,82	8,15	259,0	216,6
3	8,56	174-176	159-163	144-147	" "	3	8,56	2,95	258,6	216,9
4	11,69	176-180	163-165	147-147	" "	4	11,69	3,30	259,5	216,2
5	13,85	180-182	165-165	147-147	" "	5	13,85	3,67	258,4	217,1
6	14,29	182-196	165-178	147-147	" "	6	14,29	4,00	258,5	217,0
7	10,37	196-225	178-205	147-164	" "	7	10,37	11,55	246,6	227,5
8	3,59	225-240	205,211	164-170	" "	8	3,59	24,71	215,1	260,8
9	3,87	240-250	211-215	170-181	" "	9	3,87	26,67	201,5	278,4
10	4,65	250-260	215-225	181-167	18- 5	10	4,65	21,54	197,4	284,2
Res.	2,88	-	-	-	-	Res.	2,88	51,60	179,6	312,4
Tot.	83,23					Tot.	83,23			

§ de fracción 7

En 7.99 g. de fracción 7

- a).- Subfracción 1 y 2: las partes saturadas se calculan en caproato y laurato de metilo; la no-saturada de la subfracción 1 en decenoato y la de la 2 en dodecenoato.
- b).- Subfracciones 3 a 6 inclusive: en todas ellas se calcula laurato y dedecenoato de metilo, ya que el Peso Mol. Med. de los ésteres reales es 214,3.
- c).- Subfracción 7 : se resuelve en laurato, miristato y dodecenoato de metilo.
- d).- Subfracción 8: se resuelve en laurato, miristato, dodecenoato y tetradecenoato de metilo.
- e).- Subfracción 9: se resuelve en miristato, palmitato y tetradecenoato de metilo.
- f).- Subfracción 10: por el Peso Mol. Med. de los ésteres reales (265,5) está formada fundamentalmente por ésteres en C_{16} y teniendo en cuenta que las subfracciones en C_{16} de la Fracción 10, dieron lugar a la introducción de exadecatrienoato de metilo, la parte no-saturada se resuelve en una mezcla de tetradecenoato, exadecenoato y exadecatrienoato de metilo de la misma composición que la registrada en la subfracción 6 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 113,4; Ind. de Sap. 212,2; Peso Mol. Med. 264,4). La parte saturada (3,52 g.) se resuelve en miristato y palmitato de metilo, luego de calcular su Ind. de Sap., que resulta ser 211,1.
- g).- Subfracción Residuo: el Peso Mol. Medio de los ésteres reales es 272,1, lo que indica ésteres en C_{16} y C_{18} . La parte no-saturada se considera de análoga composición a la parte no-saturada de la sub-

fracción 8 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 142,6; Peso Mol. Med. 269,1; Ind. de Sap. 208,5). La parte saturada (1,60 g.) se resuelve en palmitato y estearato de metilo, luego de calcular su Ind. de Sap., que resulta ser 204,7.

Fracción 8

Todas las subfracciones contienen insaponificable, los que se determinan cuantitativamente. Como los contenidos son importantes en las subfracciones 5 a residuo, se determina sobre los insaponificables de las mismas los valores de Ind. de Iodo; los Ind. de Sap. y Peso Mol. Medio de los ésteres reales de las subfracciones 5 a residuo se corrigen también teniendo en cuenta los contenidos en insaponificable y sus respectivos In. de Iodo.

- a).- El cálculo de composición de las subfracciones 1 a 7 no ofrece dificultades, pues es semejante a lo descripto en casos similares.
- b).- Subfracción 8: su Peso Mol. Med. (267,7) indica componentes principales en C_{16} . Por ello se considera que la parte no-saturada tiene componentes similares a la de la parte no-saturada de la subfracción 6 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 113,4; Ind. de Sap. 212,2; Peso Mol. Med. 264,4) (mezcla de tetradecenoato, eadecenoato y eadecatrienoato de metilo). La parte saturada se resuelve en miristato y palmitato de metilo, luego de calcular su Ind. de Sap., que resulta ser 209,4.
- c).- Subfracción Residuo: el Peso Mol. Med. de los ésteres reales (271,2) indica como componentes principales ésteres en C_{16} y como componentes menores, en C_{18} . La parte no saturada se considera de análoga compo-

Saturados			Esteres no Saturados					Insaponific.
C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Dodecenoico	Tetradecenoico	Hexadecenoico	Octadecenoico	C ₁₈ ⁽¹⁾	
-	-	-	0,12	-	-	-	-	0,05
-	-	-	0,17	-	-	-	-	0,06
-	-	-	0,11	-	-	-	-	0,04
0,57	-	-	0,19	0,06	-	-	-	0,05
0,57	-	-	0,15	0,31	-	-	-	0,44
0,64	-	-	-	0,35	-	-	-	0,37
0,09	1,18	-	-	0,18	0,26	-	-	0,34
0,35	3,86	-	-	0,04	0,27	0,03	-	0,35
-	1,87	0,13	-	-	0,97	0,33	0,10	0,49
0,22	6,91	0,13	0,74	0,94	1,50	0,36	0,10	2,19
0,88	18,72	0,35	2,00	2,54	4,06	0,96	0,27	5,93
0,620	0,687	0,013	0,073	0,093	0,149	0,035	0,010	0,218

Los saturados en C₁₈ se consideran formados por octodecenoato y octodecadienoato en partes iguales.

Insaponific. en sub-fracciones 5 a 8 137,3
Residuo 39,4

CUADRO 11

DISTRIBUCION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 8

I.S.	P.M.M.	Esteres Reales			Esteres Saturados					Esteres no	
		I.I.	I.S.	P.M.M.	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Dodecenoico	Tetra decenoico
258,6	216,9	4,24	262,5	213,7	0,06	3,20	-	-	-	0,12	-
259,3	216,3	3,35	261,7	214,3	-	5,88	-	-	-	0,17	-
259,7	216,0	2,90	261,7	214,3	-	4,68	-	-	-	0,11	-
253,7	221,1	7,78	256,7	218,5	-	2,86	0,57	-	-	0,19	0,0
213,7	262,5	16,50	243,8	239,1	-	1,09	1,57	-	-	0,15	0,3
206,9	271,1	12,17	232,3	241,5	-	0,06	2,64	-	-	-	0,3
194,8	288,0	16,24	218,9	256,3	-	-	1,09	1,18	-	-	0,1
194,7	288,1	8,42	209,6	267,7	-	-	0,35	3,86	-	-	0,0
180,6	310,6	58,72	206,8	271,2	-	-	-	1,87	0,13	-	-
					0,06	17,77	6,22	6,91	0,13	0,74	0,9
					0,16	48,13	16,88	18,72	0,35	2,00	2,5
ción 8					0,006	1,766	0,620	0,687	0,013	0,073	0,0

(1) Los ésteres no saturados en C₁₈ se considera de metilo en partes iguales.

I.I. insaponif. en sub-fracciones 5 a 8
Residuo

REDESTILACION Y C

Sub- frac. Nº	Peso (g.)	Temperaturas			Presión mm. Hg.
		Baño	Columna		
			Mitad	Cabeza	
1	3,43	185-186	142-142	105-118	5 - 5
2	6,11	186-187	142-145	118-118	" "
3	4,83	187-192	145-155	118-118	" "
4	3,73	192-202	155-169	118-120	" "
5	3,56	202-206	169-175	120-131	" "
6	3,42	206-210	175-180	131-126	5 - 3
7	3,05	210-220	180-189	126-130	3 - 2
8	4,90	220-226	189,210	130-125	2- 1
Res.	3,89	-	-	-	-
Tot.	36,92				

Sub- frac. Nº	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M
1	3,43	4,24	258,6	216,
2	6,11	3,35	259,3	216,
3	4,83	2,90	259,7	216,
4	3,73	7,78	253,7	221,
5	3,56	31,43	213,7	262,
6	3,42	25,71	206,9	271,
7	3,05	29,74	194,8	288,
8	4,90	17,63	194,7	298,
Res.	3,89	56,29	180,6	310,
Tot.	36,92			

§ de fracción 8

En 3,67 g. de fracción 8

sición a la parte no saturada de la subfracción 8 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 142,6; Ind. de Sap. 208,5 ; Peso Mol. Med. 269,1) (mezcla de exadecenoato, exadecatrienoato y octodécenoato-octodécadienoato en relación equimoleculares los dos últimos. La parte saturada (2,0 g.) se resuelve en palmitato y estearato, luego de calcular su Ind. de Sap., que resulta ser 205,6.

Fracción 9

Todas las subfracciones contienen insaponificable, y en cantidades apreciables; estos insaponificables se determinan cuantitativamente, como así mismo los Ind. de Iodo correspondientes. Los Ind. de Sap.; Peso Mol. Med. e Ind. de Iodo de los ésteres reales de cada subfracción se recalculan.

- a).- Subfracciones 1 a 4 inclusive: se resuelven sin dificultades en la forma ya conocida.
- b).- Subfracciones 5 y 6: el Peso Mol. Med. de los ésteres de la subfracción 5 (263,9), indica ésteres en C_{16} y en C_{14} . La parte no-saturada se considera de composición análoga a la de la parte no-saturada de la subfracción 6 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 113,4; Ind. de Sap. 212,2; Peso Mol. Med. 264,4) (mezcla de tetradecenoato, exadecenoato y exadecatrienoato de metilo). La parte saturada (3,76)g. se resuelve en miristato y palmitato, luego de calcular su Ind. de Sap., que resultase 212,7. La subfracción 6 se resuelve en forma análoga a la 5. (Ind. de Sap. de la parte saturada (5,02 g.) 210,8).

Esteres Saturados				Esteres no Saturados				
C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Dodece- noico	Tetra- dece- noico	Hexa- dece- noico	Octa- dece- noico	C ₁₈ ^(*)
2,82	-	-	-	0,00	-	-	-	-
1,63	0,47	-	-	0,17	0,07	-	-	-
0,43	2,65	-	-	0,04	0,45	-	-	-
-	2,32	0,26	-	-	0,57	-	-	-
-	0,83	2,93	-	-	0,10	0,62	0,07	-
-	0,70	4,32	-	-	0,03	0,53	0,06	-
-	0,13	3,00	-	-	-	1,03	0,35	0,10
-	-	0,27	0,46	-	-	1,05	0,31	0,15
4,82	7,10	10,87	0,46	0,30	1,27	3,23	0,79	0,25
15,32	22,29	34,13	1,44	0,94	3,99	10,14	2,48	0,79
0,490	0,713	1,022	0,046	0,030	0,123	0,325	0,079	0,025

no saturados en C₁₈, se consideran formados por octodecenoato y octodecadienoato en partes iguales.

CUADRO 12

EXILACION Y COMPOSICION DE LA FRACCION 9

No.	I.S.	P.M.M.	Esteres Reales			Insaponificable		Esteres Saturados			
			I.I.	I.S.	P.M.	I.I.	Peso (G.)	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
	257,9	217,5	3,8	241,7	214,3	140,0	0,05	2,82	-	-	-
	232,5	241,3	11,3	225,0	220,0	139,7	0,23	1,63	0,47	-	-
	208,9	263,5	14,7	225,7	222,0	133,4	0,45	0,43	2,65	-	-
	197,0	284,7	19,3	229,8	244,1	117,9	0,52	-	2,32	0,26	-
	196,2	283,0	19,6	212,6	263,9	86,4	0,33	-	0,83	2,93	-
	202,1	277,6	13,4	211,0	265,9	57,3	0,25	-	0,70	4,32	-
	193,3	290,2	15,0	208,4	269,2	43,6	0,37	-	0,13	3,00	-
	166,4	337,2	22,3	202,6	275,2	60,3	0,50	-	-	0,27	0,41
							2,70	4,82	7,10	10,87	0,41
							8,48	15,32	22,29	34,13	1,41
Fracción 9							0,272	0,400	0,713	1,022	0,00

(*) Los ésteres no saturados en C₁₂, se consideran de metilo en partes iguales.

REDISTILACION Y

Sub- frac. Nº	Peso (G.)	Temperaturas		Presión mm.Hg.	
		Baño	Columna		
			Mitad		Cabeza
1	2,96	190-195	158-159	102-115	5 - 5
2	2,57	195-202	159-160	115-121	" "
3	4,02	202-205	160-177	121-128	" "
4	3,67	205-215	177-187	128-153	" "
5	4,88	215-225	187-192	153-161	" "
6	5,94	225-230	192-200	161-161	" "
7	5,07	230-237	220-218	161-130	" - 1
Res.	2,74	-	-	-	-
Tot.	31,86				

Sub- frac. Nº	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.
1	2,96	6,1	257,9	21
2	2,57	22,8	222,5	24
3	4,02	28,0	208,9	26
4	3,67	33,3	197,0	28
5	4,88	24,1	196,2	24
6	5,94	15,3	202,1	27
7	5,07	44,9	193,3	25
Res.	2,74	26,9	166,4	23
Tot.	31,86			

§ de fracción 9

En 3,20 g. de fracción 9

- c).- Subfracción 7 : el Peso Mol. Med. de los ésteres de la misma (269,2) indica como componente principal ésteres en C_{16} , y como componentes menores, ésteres en C_{18} . La parte no-saturada se admite de análoga composición a la correspondiente a la subfracción 8 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo 142,6; Ind. de Sap. 208,5; Peso Mol. Med. 269,1) (mezcla de exadecenoato, exadecatrienoato y octodocenoato-octododecadienoato en relación equimolecular). La parte saturada (3,22 g.), se resuelve en miristato y palmitato, luego de calcular su Ind. de Sap., que es 208,4.
- d).- Subfracción Residuo: el Peso Mol. Med. de los ésteres (275,5), indica ésteres en C_{16} y en C_{18} . La parte no-saturada se calcula como de análoga composición a la correspondiente a la subfracción 9 de la Fracción 10 (Ind. de Iodo: 137,8; Ind. de Sap.: 207,7; Peso Mol. Med.: 270,1) (mezcla de exadecenoato, exadecatrienoato y octodocenoato-octododecadienoato en relación equimolecular). La parte saturada (0,73 g.), se resuelve en palmitato y estearato, luego de calcular su Ind. de Sap., que resulta ser 195,1.

Fracción Residuo

El residuo obtenido en la destilación previa de los ésteres metílicos, (13,2 g.), es a 25° C., un material pastoso e intensamente obscuro. El total disponible (12,7 g.) se saponifica por reflujo durante 1 hora con 5 g. de hidróxido de potasio en 80 ml. de etanol; se diluye con 150 ml. de agua y el material insaponificable se extrae con éter etílico (cuatro extracciones con 200 ml. por vez). El insaponificable aislado representa 3,78 g. Se recuperan, por acidificación con ácido clorhídrico a la heliantina, los cuerpos acídicos totales (extracción etérea), obte-

niendo 8,20 g. de un material intensamente obscuro y semisólido a temperatura normal. El total se esterifica con metanol por reflujo durante tres horas con 100 ml. de metanol y 1 ml. de ácido sulfúrico D: 1,82. El metanol, se recupera por destilación, y los ésteres brutos, disueltos en éter etílico, se lavan con solución diluida y fría de hidróxido de potasio en agua, hasta obtención de líquidos acuosos alcalinos incoloros. Finalmente se lava con agua y se aíslan los ésteres así purificados (3,90 g.), que se destilan en un pequeño baloncito a 0,5 mm. Hg., recogiendo 2,53 g. de un destilado prácticamente incoloro, de Ind. de Sap.: 219,9; Peso Mol. Med.: 255,1; Ind. de Iodo: 5 6,5.

El Peso Mol. Med. hallado para este destilado indica ésteres en C_{14} en C_{16} , saturados y no-saturados. Al igual que en la subfracción residuo de la Fracción 10, el Peso Mol. Med. es muy bajo, lo que probablemente se debe a que los ácidos de la subfracción residuo de la Fracción 10 y de la Fracción Residuo están originalmente formados por ésteres de ácidos de bajo Peso Molecular con alcoholes distintos del metanol, como lo prueba la riqueza en insaponificable de ambas; la volatilidad de estos compuestos sería menor que la de los ésteres metílicos de ácidos de mayor peso molecular. Es probable que una vez eliminado el alcohol en la obtención de los ésteres metílicos totales, ocurran fenómenos de transesterificación durante el proceso de destilación previa de los ésteres metílicos. Los ésteres de la Fracción Residuo se resuelven en tetradecenoato y eundecenoato como componentes no saturados, y en miristato y palmitato de metilo como saturados. Se considera que tanto la parte saturada como la no-saturada son de igual Peso Mol. Med. al de la de los ésteres totales del Residuo (255,1). La composición encontrada para el total del residuo de la destilación previa (13,2 g. de residuo) es: tetradecenoato: 0,68 g.;

exadecenoate: 0,83 g.; miristato: 0.60 g.; palmitato de metilo: 0,54 g. y 10,55 g. de materiales no identificados e impurezas.

8). Sobre los valores de reconstrucción

Teniendo en cuenta los valores de composición en ésteres metílicos de distintos ácidos y en insaponificable para las distintas fracciones de la destilación primaria, hallados por redestilación y cálculo, se han calculado los Ind. de Iodo, e Ind. de Sap. de estas fracciones, obteniendo valores muy concordantes con los determinados experimentalmente, como se ve a continuación:

CUADRO 13 - VALORES DE RECONSTRUCCION

Fracción Nº	Indice de Iodo		Indice de Saponif.	
	Determín.	Calc.	Determín.	Calc.
1	2,41	2,50	332,5	332,5
2	2,17	2,14	325,9	323,5
3	2,21	2,31	308,0	308,0
4	3,01	2,90	292,6	292,4
5	4,24	4,40	282,0	279,2
6	6,67	6,40	264,0	263,7
7	9,75	10,00	248,4	247,3
8	18,19	18,15	227,2	227,2
9	30,44	30,90	204,6	204,9
10	45,48	45,50	188,7	188,6

El Cuadro 14 se refiere a los valores de Ind. de Iodo; Ind. de Sap. y Peso Mol. Med. de todos los ácidos y de sus correspondientes éste-

res metílicos, calculados como componentes en el presente estudio. Figuran también los factores de conversión necesarios para transformar esteres metílicos en ácidos.

9). Cálculo final de composición en ácidos grasos de los ácidos totales del fusel de melaza de caña de azúcar.

Como se habrá observado, al pié de los cuadros que se refieren a las redestilaciones de cada fracción, figura la composición de la cantidad de cada fracción presente en 100 g. de ésteres totales en la destilación previa. En el Cuadro 15 se han sumado esos valores para los distintos ésteres comunes en cada fracción. Se han obtenido así valores de composición en ésteres metílicos de distintos ácidos y en insaponificable, por ciento de los ésteres originales; la composición en ésteres metílicos de los "ésteres metílicos reales" (excluyendo el insaponificable); valores de composición por ciento de ácidos totales, utilizando los valores de conversión mencionados en el Cuadro 14 y finalmente la composición en moles por cien moles.

Los valores tabulados en las dos últimas columnas del Cuadro 15 fueron mencionados en el Cuadro 1 de la discusión de la parte experimental. Teniendo en cuenta los valores de la columna titulada " Ácidos % de Ácidos" del Cuadro 15, se han calculado los Ind. de Iodo, Ind. de Sap. y Peso Mol. Med. de los ácidos totales del fusel considerado, obteniendo los siguientes resultados:

Indice de Iodo:	7,5
Indice de Saponific.:	289,5
Peso Molec. Medio:	193,8

CUADRO 14

CONSTANTES QUIMICAS DE ACIDOS Y ESTERES

METILICOS

ACIDOS	Esteres Metilicos			Acidos			Factor de conversión Ester Acido
	I.I.	I.S.	P.M.M.	I.I.	I.S.	P.M.M.	
Capreico	-	430,9	130,2	-	483,2	116,1	0,8924
Caprílico	-	354,6	158,2	-	389,1	144,2	0,9114
Caprico	-	301,2	186,3	-	325,7	172,2	0,9247
Láurico	-	261,7	214,3	-	280,1	200,3	0,9345
Mirístico	-	231,4	242,4	-	245,7	228,3	0,9418
Palmítico	-	207,4	270,4	-	218,8	256,4	0,9482
Estéarico	-	187,9	298,5	-	197,3	284,4	0,9527
Octenóico	162,6	359,1	156,2	178,6	394,5	142,2	0,9104
Decenóico	137,9	304,5	184,2	149,1	329,5	170,3	0,9245
Dodecenóico	119,6	264,3	212,3	128,1	282,9	198,3	0,9340
Tetradecenóico	105,6	233,4	240,4	112,2	247,8	226,3	0,9413
Hexadecenóico	94,6	209,0	268,4	99,8	220,5	254,4	0,9478
Hexadecatrienóico	288,1	212,2	264,4	304,3	224,0	250,4	0,9470
Octodocenóico	85,7	189,2	296,5	89,9	198,6	282,4	0,9527
Octodecadienóico	172,5	190,5	294,5	181,0	200,1	280,4	0,9522

ALCOHOL DE MELAZA DE CAÑA DE AZUCAR

Fracción 9	Fracción Nº 10	Fracción Residuo	Ésteres % de éste- res metí- licos ori- ginales	Ésteres % de éste- res	Ácidos % de Áci- dos	Moles % Moles
-	-	-	0,11	0,11	0,11	0,16
-	-	-	10,66	11,00	10,80	13,69
-	-	-	45,38	46,84	46,64	49,50
490	0,062	-	26,06	26,89	27,06	24,69
713	0,517	0,056	3,74	3,86	3,92	3,14
092	2,552	0,050	5,16	5,33	5,44	3,87
046	0,213	-	0,29	0,30	0,30	0,18
-	-	-	0,11	0,11	0,11	0,14
-	-	-	0,73	0,75	0,74	0,79
030	0,012	-	1,32	1,36	1,37	1,26
128	0,266	0,064	0,93	0,96	0,97	0,78
325	1,116	0,077	1,95	2,01	2,05	1,48
079	0,225	-	0,37	0,38	0,39	0,27
025	0,064	-	0,10	0,10	0,10	0,05
272	0,613	0,983 ⁽¹⁾	3,09	-	-	-
20	5,64	1,23	100,00	100,00	100,00	100,00

o sustancias ajenas a los ésteres e insaponificables.

CUADRO 15

ANAL DE LOS ACIDOS PRESENTES EN UN ACEITE DE FUSEL DE ALCOHOL DE MELAZA DE CAÑA DE A

Fracción	Fracción Nº 5	Fracción Nº 6	Fracción Nº 7	Fracción Nº 8	Fracción Nº 9	Fracción Nº 10	Fracción Residuo	Es de re- li- gi-
	-	-	-	-	-	-	-	
	0,148	0,021		-	-	-	-	1
	9,055	2,200	0,206	0,006	-	-	-	4
	5,619	6,527	5,842	1,766	0,490	0,062	-	2
	0,474	0,284	0,590	0,620	0,713	0,517	0,056	
	0,158	0,134	0,463	0,687	1,092	2,552	0,050	
	-	-	0,022	0,013	0,046	0,213	-	
	-	-	-	-	-	-	-	
	0,148	0,056	0,013	-	-	-	-	
	0,306	0,318	0,292	0,073	0,030	0,012	-	
	0,073	0,083	0,149	0,093	0,128	0,266	0,064	
	0,070	0,094	0,124	0,149	0,325	1,116	0,077	
	-	-	0,027	0,035	0,079	0,225	-	
	-	-	0,005	0,010	0,025	0,064	-	
	0,249	0,183	0,257	0,218	0,272	0,613	0,983 ⁽¹⁾	
	16,30	9,92	7,99	3,67	3,20	5,64	1,23	1

... formados por una mezcla equimo-

⁽¹⁾ Conteniendo sustancias ajenas a los ésteres

CALCULO DE LA COMPOSICION FINAL DE LOS ACID

	Fracción Nº 1	Fracción Nº 2	Fracción Nº 3	Fracción Nº 4	Fracción Nº 5
Caproico	0,107	-	-	-	-
Caprílico	1,596	4,161	4,419	0,313	0,148
Cáprico	0,598	3,932	12,504	16,875	9,055
Láurico	0,059	0,470	1,583	3,641	5,619
Mirístico	-	-	0,151	0,339	0,474
Palmitico	-	-	-	-	0,158
Estearico	-	-	-	-	-
Octenóico	0,024	0,050	0,038	0,002	-
Decenoico	0,014	0,055	0,183	0,259	0,148
Dodecenoico	0,008	0,025	0,088	0,174	0,306
Tetradecenoico	-	-	0,023	0,052	0,073
Hexadecenoico	-	-	-	-	0,070
Hexadecatrienoico	-	-	-	-	-
No Saturados en C ₁₈ (¹)	-	-	-	-	-
Insaponificable	0,069	0,037	0,101	0,105	0,249
Totales	2,47	8,73	19,09	21,76	16,30

(¹) Los componentes ácidos no saturados en C₁₈, se consideran formados por lecular de los ácidos octodécenoico y octodécadienoico.

10). Técnicas Analíticas

- a).- Determinación de Constantes Químicas: los Índices de Saponificación se determinaron aplicando la técnica A.O.A.C. (31), operando sobre cantidades que son función del Índice de Saponificación esperado (de 0,5 g. a 2,0 g. de ésteres metílicos según los casos).
- b).- Índices de Iodo: se ha utilizado la técnica de Hanus (A.O.A.C.)
- e).- Determinación del contenido en insaponificable de subfracciones de redestilación: se opera sobre los líquidos resultantes de la determinación del Ind. de Sap. (solución hidroalcohólica de jabones neutra a la fenolftaleína). Estos líquidos se alcalinizan con solución concentrada de hidróxido de potasio, haciendo sobre ellos tres extracciones con éter etílico redestilado, luego de diluir con 80 ml. de agua. Los líquidos etéreos reunidos se tratan con solución acuosa al 10% de hidróxido de potasio (eliminación de jabones ácidos) y luego con agua hasta neutralidad al tornasol. Por evaporación del éter y calentamiento a 100° C. a peso constante, se obtienen los insaponificables. En las subfracciones de las primeras fracciones la volatilidad de los insaponificables en estas condiciones de calentamiento, no es despreciable, por cuyo motivo se ha operado por simple evaporación de los extractos etéreos y suave susción a la trompa. En algunos casos se recuperan los ácidos luego de la extracción del insaponificable, determinando sobre ellos el Ind. de Sap. (valor utilizado en los cálculos de composición).
- d).- Oxidación Bertram sobre algunas subfracciones de redestilación: como ha sido mencionado, los contenidos en ácidos saturados de las

subfracciones 4 a 9 de la redestilación de la Fracción 10, se determinaron experimentalmente por oxidación de la solución de jabones en medio alcalino y a baja temperatura. Se ha aplicado una semi-micro técnica estudiada previamente por Sarano (32) (operando sobre aproximadamente 1 g. de ácidos) y que responde a la técnica original de Bertram (30). La modificación introducida por Sarano consiste en reemplazar el bisulfito de sodio por el ácido fórmico, como reductor del exceso de permanganato de potasio y de los óxidos de manganeso. Los valores obtenidos en esas oxidaciones figuran en un cuadro anterior, como así mismo los contenidos e Ind. de Sap. e Ind. de Iode de los ácidos no-saturados destruidos en la oxidación, obtenidos por cálculo. Para lograr estos cálculos es necesario conocer también los Ind. de Sap. de los ácidos saturados obtenidos por oxidación, que se determinan sobre ellos aplicando la técnica A.O. A.C. ya mencionada, cuando se dispone de 0,7 g. a 0,9 g. de los mismos, y cuando se dispone de cantidades menores, por neutralización a la fenolftaleína con solución 0,1 N de hidróxido de sodio en agua, sobre la solución alcohólica hirviente de los ácidos. (50 ml. de etanol previamente neutralizado a la fenolftaleína).

e).- Sobre la identificación de los ácidos: en el presente trabajo no se han identificado componentes ácidos. Siendo los componentes principales, ácidos saturados de C_6 a C_{18} , previamente caracterizados (la mayoría de ellos) por Lynch y Greslebin Suarez al estudiar aceites de fusel vínico y de maíz y centeno respectivamente, se ha considerado innecesario repetir estas identificaciones. Queda pendiente la caracterización de los componentes ácidos no-saturados (contenidos en muy baja proporción) y para cuyo fin han sido re-

servados los materiales necesarios. En los trabajos mencionados ya han sido caracterizados los ácidos oleico y linoleico, que en el fusel aquí estudiado estarían contenidos en pequeñísima proporción. El problema principal se refiere a la identificación de los componentes ácidos no-saturados en C_8 a C_{16} .

CONCLUSIONES

1).- Prosiguiendo estudios de composición en ácidos grasos de aceites de fusel de alcohol de distintas materias primas, se ha encarado en este caso el examen de la composición de los ácidos totales de un aceite de fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar.

2).- Se opera sobre un residuo resultante de la separación, por destilación simple, de la mayor parte de los alcoholes, y que contiene a los ácidos. Por saponificación de este residuo, aislamiento de los cuerpos acídicos brutos, resolución de estos en cuerpos acídicos e insaponificable, transformación de los cuerpos acídicos en ésteres metílicos, purificación de los ésteres metílicos, fraccionamiento de los mismos por destilación y refraccionamiento de cada fracción de destilación, se obtienen series de subfracciones de complejidad resoluble por análisis.

La composición de cada subfracción, (encontrada por cálculo sobre la base de determinaciones analíticas) permite calcular la composición de los ésteres metílicos totales y con ello la de los ácidos totales del aceite de fusel. El siguiente cuadro resume esos valores de composición:

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE UN ACRITE DE FUSEL DE
ALCOHOL DE MELAZA DE CAÑA DE AZUCAR

	Acidos % Acidos Totales	Moles % Moles
Caproico	0,11	0,16
Caprílico	10,80	13,69
Cáprico	46,64	49,50
Láurico	27,06	24,69
Mirístico	3,92	3,14
Palmítico	5,44	3,87
Estéarico	0,30	0,18
Errenoico	---	---
Octanoico	0,11	0,14
Decanoico	0,74	0,79
Dodecanoico	1,37	1,26
Tetradecanoico	0,97	0,78
Hexadecanoico	2,05	1,48
Heptadecanoico	0,39	0,27
Oleico	0,10	0,05
Linoleico		

Sobre la base de esta composición, los ácidos totales del fusel considerado tienen: Ind. de Iodo 7,5; Ind. de Sap. 289,5; Peso Mol. Medio 193,8.

3).- Los "componentes mayores" (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales) son los ácidos cáprico, láurico, y caprílico, nombrados en orden decreciente de sus contenidos. Los restantes son "componentes menores".

- 4).- Los "Componentes Mayores" encontrados son también "Componentes Mayores" de los ácidos de aceite de fusel vínico y de aceite de fusel de maíz y centeno (exceptuando el ácido láurico en el último caso, que presenta en ese carácter a los ácidos palmítico, oleico y linoleico).
- 5).- Los "Componentes Menores" no-saturados calculados para el fusel de melaza de caña de azúcar, comprende ácidos de C_6 a C_{16} , calculados como monoetilénicos al igual que lo encontrado para los ácidos de aceite de fusel vínico y de aceite de maíz y centeno.
- En el presente caso se ha introducido como componente a un ácido exadecatrenoico (C_{16} trietilénico), cuya presencia se deduce de la aplicación de oxidaciones por permanganato en medio alcalino según Bertram, en algunas subfracciones de redestilación. Es probable que la aplicación de tales oxidaciones a los casos de fusel de alcoholes de otras materias primas, hubiera llevado a los mismos resultados.
- 6).- Los contenidos en ácidos no-saturados en C_{18} de los ácidos del fusel de melaza son despreciables. Se interpreta que este hecho está vinculado a la falta de materiales ricos en esos ácidos en la materia prima que origina este fusel (melaza de caña de azúcar). En afirmación de esta interpretación se indica que los ácidos de un fusel vínico contienen pequeñas proporciones de ácidos no-saturados en C_{18} mientras que los de un fusel de maíz y centeno son muy ricos en esos componentes. Estas diferencias se atribuyen a

que en el fusel de maíz y centeno se incorporan los aceites procedentes del germen de maíz, mientras que en el fusel vínico ocurriría una contaminación pequeña con componentes grasos de la semilla de uva, durante la molienda del grano.

B I B L I O G R A F I A

- (1) - M.C. BOSWELL y J.L. GOORDERHAM - J. Ind. Eng. Chem., 4, 667
- (2) - C. S. MARVEL y F.D. HAGER - J. Am. Chem. Soc. 46, 726 (1924)
- (3) - SHINICHIRO KUMAMOTOO- J. Chem. Soc. (Japan) 53, 30 (1932)
- (4) - Y. K. RAGHUNATHA RAO - J. Sci. E. Ind. Research (India) 1, 196 (1934)
- (5) - E. YOSHITOMI, R. SOEJIMA y M. IMOTOO. J. Pharm. Soc. (Japan) N 486, 661 (1932)
- (6) - PAUL SHOROUIGIN, V. ISAGULYANTZ, V. BELOV y S. ALEXANDROVA - Ber. 66 B, 1087 (1933)
- (7) - PAUL SHOROUIGIN, V. ISAGULYANTZ, V. BELOV y S. ALEXANDROVA - J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 4, 372 (1934)
- (8) - K. KINO KYOTO-O Imp. Univ. J. Soc. Chem. Ind. (Japan)- 31, 749 Supplemental Bilding 31, 180 B (1928)
- (9) - C. ENDERS y K. KARNBACH - Z. Spirituzind 61, 75 (1938)
- (10) - C. ENDERS y K. KARNBACH - Holzals Rol. und Werkstoff 2, 135 (1935)
- (11) - O. OSIPOVA - Masloboino Zhirovoe Delo 11, 378 (1935)
- (12) - E. LUCE - J. Pharm. Chim. 22, 136 (1920)
- (13) - T. TAIRA - J. Agr. Chem. Soc. (Japan) 9, 7 (1933)
- (14) - F. BUSCARONS UBEDA - Anales de Fís. y Quím. 37, 356 (1941); 37, 371 (1941).
- (15) - A. R. LYNCH - Tesis, Fac. de Cs. Ex., Fís. y Nat, Univ. de Bs.As. (1950)
- (16) - P. CATTANEO, A. IACOBACCI, G. K. DE SUTTON y A.R. LYNCH - Anales de la Asoc. Quím. Arg. 40, 150 (1952)
- (17) - GRESLEBIN SUAREZ V.L. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Físicas y Nat., Univ. Nac. de Buenos Aires, 1952.
- (18) - CATTANEO, GRESLEBIN SUAREZ Y SUTTON - An. Asoc. Quím. Arg. 41, 105 1953

- (19) - BERTRAM - Z. Untersuchung Lebensm. 55, 179 (1928)
- (20) - TOMOTARO TUTIYA - J. Chem. Soc. Japan 61, 1188 (1940)
- (21) - SMITH - BROWN - Oil and Soap 22, 277 (1945)
- (22) - CHATA HATA - TATSUKI KUNISAKI - J. Chem. Soc. Japan 63 - 64
(1942)
- (23) - SUMIO MATSUDA - J. Soc. Chem. Ind., Japan 45 - Suppl binding
- (24) - BRENNER - An. Asoc. Quím. Arg. 41, 61 (1953) id. 41-177 (1953)
- (25) - SHORLAND - Nature 156, 269 (1945)
- (26) - SHORLAND - HEYES - Biochem. J. 49, 503 (1951)
- (27) - LONGENECKER - J. Soc. Chem. Ind. 56, 199 T - (1937)
- (28) - MC. CABE y THEELE - Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925)
- (29) - LONGENECKER - Oil and Soap 17, 53 (1940)
- (30) - JAMIESON G.S. - "Vegetable Fats and Oils" - Reinhold Publ. Corp.
1943 - pág. 414-415
- (31) - A.O.A.C. - Official and Tentative Methods of Analysis, 6^a Ed.,
1945, pág. 497
- (32) - SARANO B.E. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Físicas y Nat.
Univ. Nac. de Bs. Aires, 1947

A. Attanasio

Wm. Fy