



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ACIDO SORBICO

(TRABAJO MONOGRAFICO)

CARRERA DE QUIMICO

JOSE LUIS SANTILLAN MARQUEZ

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

I.-	Introducción	1
II.-	Generalidades	2
III.-	Síntesis	4
IV.-	Análisis	16
V.-	Usos	37
VI.-	Conclusiones	41
VII.-	Bibliografía	43

I.- INTRODUCCION

El ácido sórbico, tiene una gran importancia en la industria alimenticia, debido a sus propiedades como agente preservativo.

Actualmente no existen en México una planta para la -- producción de este compuesto, y la finalidad de este trabajo es dar a conocer los diferentes métodos de obtención, para la síntesis de este compuesto, que existen hasta ahora.

En estas síntesis se pueden observar ventajas, así como desventajas y limitaciones de cada método, ya que muchas veces se necesita saber, que método es más favorable y sobre todo más económico para su elaboración.

También se darán a conocer diferentes métodos de análisis químicos, para dicho ácido, algunos de ellos son: por extracción, cromatografía, fotolorimetría, espectrofotometría, etc.

Por último se verán sus diferentes usos, ya que su uso principal, es como agente inhibidor en el desarrollo de mohos en alimentos.

II.- GENERALIDADES

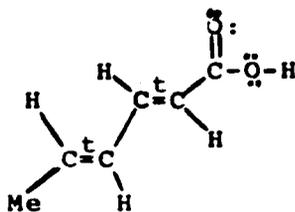
Antecedentes:

El ácido sórbico es un sólido blanco, inodoro, e incoloro con P. M.= 112.12 y p. f.= 134.5°C.

Es soluble en disolventes orgánicos y el agua es un medio adecuado para su purificación.

Reacciona con álcalis para formar sales con facilidad y con alcoholes produce los ésteres correspondientes.

Su nombre de acuerdo a la IUPAC, es el ácido 2,4-hexadienoico. Su fórmula estructural es la siguiente:



Este es un producto natural y fué obtenido por primera vez en 1859 por la acción de los álcalis y de ácidos minerales, sobre el aceite del fruto del serval, Sorbus aucuparia.

El precursor del ácido sórbico en el aceite, es su isómero, el ácido parasórbico o lactona del ácido 5-hidroxi-2hexenoico.

El ácido sórbico se sintetizó por primera vez en 1900 por acción de aldehído crotónico y ácido malónico.

Conforme ha transcurrido el tiempo, se han encontrado diferentes maneras de obtención y se ha ampliado su investigación y conocimiento, principalmente en la industria alimenticia.

III.- SINTESIS

III.- SINTESIS

En esta parte se verán diferentes métodos de obtención, así como diferentes tipos de catalizadores empleados para la síntesis del ácido sórbico.

Varios investigadores han sintetizado al ácido sórbico a partir de ácido malónico y crotonaldehído usando piridina como catalizador.

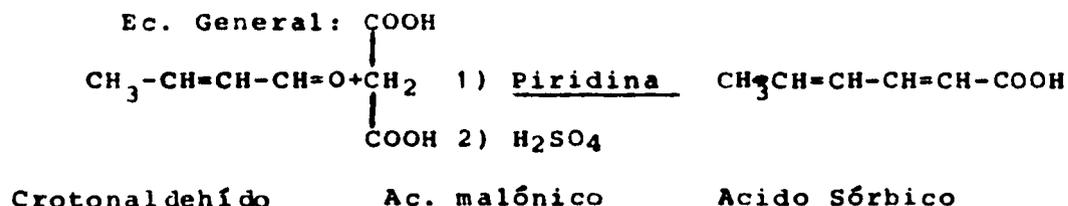
Así C. F. H. Allen, ⁽¹⁾ sintetizó ácido sórbico a partir de crotonaldehído y ácido malónico, usando piridina como catalizador, los reactivos fueron calentados durante 3 hrs. en baño de vapor, el producto enfriado fué tratado con H_2SO_4 conc. en agua dando un rendimiento del 28 al 32%.

Después Robert E. Miller, ⁽²⁾ reflujo crotonaldehído con ácido malónico en presencia de piridina obteniendo un 40% de ácido sórbico.

Más tarde Iwona Nagrodzka, ⁽³⁾ realizó un método encaminado a obtener ácido sórbico puro en un alto rendimiento, empleando ácido malónico y condensándolo con crotonaldehído, en presencia de piridina y H_2SO_4 . La mezcla fué calentada y enfriada, el pH se llevó a 3, el ácido sórbico fué extraído por filtración y purificado por recristalización, dando 38% de rendimiento

(p.f. 133-6°C).

Un método parecido al de C. F. H. Allen fué empleado - por Zmujdzin Andrezej ⁽⁴⁾ obteniendo un rendimiento del 31% (p.f. de 132-3°C).



Los ácidos carboxílicos no saturados son también producidos por tratamiento de ceteno con un aldehído olefínico α, β -no saturado, a una temperatura dada en presencia de un catalizador como el trifloruro de boro BF_3 .

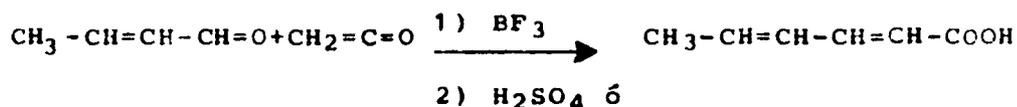
Hagemeyer, H.J. Jr., ⁽⁵⁾ realizó la síntesis industrial del ácido sórbico por condensación de crotonaldehído y ceteno en presencia de BF_3 , seguida de una destilación pirolítica a presión reducida dando β -lactona la cual se convirtió en ácido sórbico por ebullición con HCl , dando un rendimiento del 70-80%.

A. B. Boese, Jr., ⁽⁶⁾ empleó los mismos reactivos que Hagemeyer y sintetizó ácido sórbico, el cual recristalizó con benceno obteniendo ácido sórbico puro con un 73% de rendimiento.

Por último Kaname Hamamoto, ⁽⁷⁾ preparó ácido sórbico y examinó el producto intermediario de la reacción, la β -Lactona del áci

do 3-hidroxi-4-hexonoico el cual se trató con sosa dando ácido sórbito en bajo rendimiento.

Ec. General:



Crotonaldehído ceteno HCL ácido sórbito

Se han empleado catalizadores de Cu, CuO, Co.⁽⁸⁾ dando bajos rendimientos de ácido sórbito.

También se ha sintetizado ácido sórbito por descomposición térmica de un poliéster,⁽⁹⁾ derivado a partir de crotonaldehído y ceteno en presencia de un disolvente y una amina alifática, el producto fué extraído por destilación a presión reducida obteniéndose ácido sórbito.

Un método parecido al anterior se ha empleado para la síntesis del ácido sórbito empleando un método de reciclado para promover la cristalización de ácido sórbito, dando un rendimiento del 90%.⁽¹⁰⁾ El isobutirato de Zinc fué empleado para la preparación del poliéster.

Más tarde Polianskii,⁽¹¹⁾ N. G. preparó ácido sórbito por despolimerización de un poliéster del ácido 3-hidroxi-4-hexonoico en medio alcalino a altas temperaturas obteniéndose un rendimiento mayor al 69%.

Otro método empleado para la síntesis del ácido sórbico ha sido por la hidrólisis de un poliéster obtenido por reacciones ya conocidas.

Tsutomu Kodama, ⁽¹²⁾ hidrolizó un poliéster en solución de Na_3PO_4 al 15%, la mezcla fué calentada, enfriada y ajustada a un pH de 2 con HCl dando ácido sórbico.

Por último Kuenstle, ⁽¹³⁾ Gerhard preparó un poliéster obtenido a partir de ceteno y crotonaldehído, el cual fué hidrolizado a partir de HCl a 80°C , después el producto fué enfriado y neutralizado dando ácido sórbico puro.

Compuestos de cadmio, también se han utilizado para la síntesis del poliéster del ácido sórbico.

Giulo Vita, ⁽¹⁴⁾ hizo reaccionar crotonaldehído y ceteno a temperatura ambiente en presencia de salicilato de cadmio o hexahidrobencato de Zinc hasta formar una β -lactona, empleando altas temperaturas y por hidrólisis precipitó ácido sórbico, el rendimiento fué del 70% la pureza del 90-99%.

Otro catalizador empleado fué acetyl acetato de cadmio dando un poliéster líquido café, el cual fué hidrolizado con HCl dando un rendimiento del 86.7% de ácido sórbico ⁽¹⁵⁾ con p.f.-
134°C.

Se han empleado también compuestos de Zinc como catali

zadores, para la obtención del ácido sórbico.

a). Zn: $ZnCl_2$.⁽¹⁷⁾

Zmojdzin, Andrzej.⁽¹⁶⁾ Realizó un método simple y eficiente para la preparación de ácido sórbico.

El crotonaldehído fué mezclado con Zinc y ceteno gaseoso para dar una polilactona la cual se adicionó en HCl conc. con agitación y el ácido sórbico fué obtenido en un alto rendimiento.

b). Acetato de Zinc.

El ácido sórbico fué obtenido por reacción de ceteno y crotonaldehído en presencia de acetato de Zinc a 40 °C, destilándose el exceso de crotonaldehído y calentando el residuo con HCl durante 1 h. dando un rendimiento del 84% de ácido sórbico.⁽¹⁸⁾

H. P. Crocker,⁽¹⁹⁾ empleó el mismo catalizador al 1% obteniendo un rendimiento del 82%.

Sindey, J. Branch,⁽²⁰⁾ trató los mismos reactivos en presencia de acetato de Zinc, dando un políéster intermediario, el cual fué calentado con xileno en medio ácido, la mezcla fué refluada, enfriada y la fase de xileno fué separada obteniéndose ácido sórbico con un rendimiento del 47%.

Un método parecido al anterior, fué empleado por G. Weisfloog⁽²¹⁾ obteniendo un rendimiento del 42%.

Takasu, Itaru,⁽²²⁾ empleó acetil acetato de Zinc como

catalizador formándose un polímero, el cual fué hidrolizado con HCl obteniendo el 85% de rendimiento.

c). Butirato de Zinc.

Jhon, R. Cadwell, ⁽²³⁾ investigó un proceso de valor particular para la preparación de ácido sórbico, a partir de ceteno y crotonaldehído usando 2-etil butirato de Zinc como catalizador, después de una pirólisis se obtuvo una β -lactona la cual -- fué hidrolizada y acidulada dando ácido sórbico crudo con un rendimiento del 80-85%.

Más tarde H. Jowitt, ⁽²⁴⁾ efectuó la preparación del poliéster del ácido sórbico empleando los mismos reactivos, el -- cual fué calentado con sosa acuosa resultando el sorbato, que -- fué filtrado y acidulado dando 53% de ácido sórbico.

N. L. Polianscaya ⁽²⁵⁾ desarrolló procesos industriales para la producción de ácido sórbico, entre los diferentes catalizadores que empleó, el más adecuado fué el butirato de Zinc ya -- que se obtuvo un mejor rendimiento, y este fué del 60%.

También se encontró que el mejor rendimiento en la primera etapa, en la formación del aducto fué asegurado con butirato de Zinc, ⁽²⁶⁾ después de haber probado con varios catalizadores, en la segunda etapa de reacción, el poliéster fué hidrolizado con sosa y en la etapa de deshidratación se usó HCl conc. dando 51% de rendimiento.

Otro catalizador empleado fué el sorbato de Zinc para la formación del poliéster, dando 71% de ácido sórbico. ⁽²⁷⁾

d). Isovalerato de Zinc.

Hanz, Fernholz, ⁽²⁸⁾ sintetizó ácido sórbico empleando - los mismos reactivos (ceteno y crotonaldehído) en presencia de - tolueno e isovalerato de Zinc, el exceso de crotonaldehído y ceteno fué aislado por medio del vacío, el residuo fué hidrolizado y deshidratado dando ácido sórbico crudo con p. f. 126-130°C. El mismo autor modificó este método, ⁽²⁹⁾ variando la temperatura en la hidrólisis del poliéster y el producto obtenido fué purificado - por destilación simultánea con aceite mineral dando un rendimiento del 67-9% y con p. f. 133-4°C.

Más tarde Sieds Koopal, ⁽³⁰⁾ trató ceteno con crotonaldehído y el producto esterificado produjo alquil-ésteres del ácido sórbico usando isovalerato de Zinc como catalizador estos ésteres fueron convertidos a ácido sórbico puro por saponificación y acidulación dando un rendimiento del 98% y un p. f. 134°C.

Por último Nakamura, Hiroshi, ⁽³¹⁾ sintetizó ácido sórbico por los métodos anteriores dando ácido sórbico con un 84% de rendimiento, después de haber sido purificado por recristalización.

Un mayor rendimiento fué obtenido, al poner el ácido sórbico crudo en atmósfera de N₂ y ser destilado a presión reduci

da dando ácido sórbico puro con un 91% de rendimiento.

También se ha realizado la preparación de ácido sórbico por pirólisis de un poliéster, ⁽³²⁻³³⁾ el cual ha sido mezclado con un disolvente y sosa bajo atmósfera de nitrógeno el producto así formado fué destilado a presión reducida dando ácido sórbico. Para la pirólisis del poliéster se empleó una autoclave -- inundada con N₂ ⁽³⁴⁾ en medio alcalino así la mezcla fué calentada, enfriada y ajustada a un pH de 1 dando 83,5% de ácido sórbico. ⁽³⁵⁾ Con p. f. 132.2 - 132.4°C.

El ácido sórbico libre de polímeros fué preparado por tratamiento de ceteno y crotonaldehído en presencia de tetralquiltitanatos, ⁽³⁶⁾ el producto obtenido de esta reacción fué sometido a una saponificación alcalina y una deshidratación en medio ácido por descomposición térmica dando 96.3% de ácido sórbico. -- con p. f. 133°C (BuO)₄ Ti y (IsoPr)₄ Ti fueron usados como catalizadores.

Kuenstle, Gerhard, ⁽³⁷⁾ sintetizó ácido sórbico en presencia de tetralquiltitanatos al 1% más un catalizador ácido y -- subsecuente hidrólisis ácida del poliéster formado, dando 90.6% de ácido sórbico con respecto al ceteno.

El ácido sórbico también fué preparado con un mayor -- rendimiento por tratamiento de ceteno y crotonaldehído en exceso en presencia de Ti(BuO)₄ y 2,6-diterbutil-p-cresol, la saponificación del poliéster se realizó con HCl. ⁽³⁸⁾

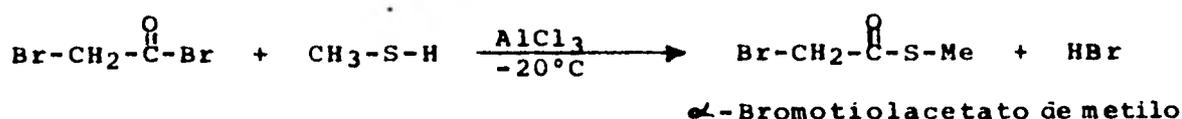
por oxidación catalítica en un disolvente inerte de modo que el aldehído se transforma en ácido sórbico rápida y totalmente.

A. E. Montagna, (43-44) encontró que los aldehídos orgánicos son oxidados simultáneamente por adición de una base fuerte y Ag 1% para dar ácidos carboxílicos.

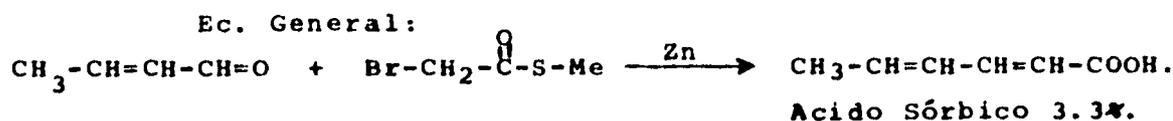
Más tarde V.S. Markevich (45) sintetizó, 2,5-heptadien-2-ona la cual la oxidó a ácido sórbico.

La 2,5-heptadien-2-ona fué abtenida a partir de crotonaldehído y acetona, cuando una resina fué utilizada, el rendimiento de ácido sórbico se elevó hasta un 86.8%.

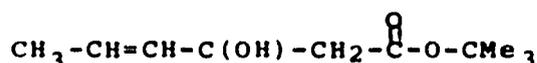
J. F. Arens, (46) sintetizó ácido sórbico a partir de la reacción de Reformantsky con α -Bromotiolacetato de metilo, el cual fué preparado a partir de Me-S-H y Br-CH₂-CO-Br, en presencia de AlCl₃ a -20°C.



Así se hicieron reaccionar 42gr. de crotonaldehído, -- Zinc y α -Bromotiolacetato de metilo, obteniéndose un rendimiento del 3.3% de ácido sórbico.



Ivette, Maroni, ⁽⁴⁷⁾ realizó un nuevo método de síntesis para el ácido sórbico empleando el reactivo de Grignard. Así -- lentamente adicionó una mol de éter etílico a una mol de Ac-O- - CMe₃ dentro de una mol de Iso-Pr-MgCl, dando Cl-CH₂-CMe₃ 0.5 moles de crotonaldehído en éter etílico fueron adicionadas rápidamente a la mezcla dando;



La hidrólisis y deshidratación de este compuesto por ebullición con HCl y dioxano dió 100% de ácido sórbico con p.f. - 135°C.

J. Klein, ⁽⁴⁸⁾ hizo reaccionar el dietil acetal correspondiente con ácido malónico en presencia de piridina y piperidina, la mezcla fué calentada y después de enfriada fué adicionada en hielo empapado con HCl conc. dando un rendimiento del 20% de ácido sórbico con p.f. 134°C.

También se ha producido ácido sórbico ⁽⁴⁹⁾ a partir de ácido 3,5-dimetoxi-hexadienoico, el cual se reflujo con sosa y metanol, el metanol fué destilado y la solución se enfrió y el sorbato de sodio fué disuelto en agua y acidulado a pH de 3.1 -- dando un alto rendimiento de ácido sórbico.

Gene, J. Fisher, ⁽⁵⁰⁾ obtuvo ácido sórbico por autoclave con $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OMe}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{OMe}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-COOMe}$ y NaOH el rendimiento fué del 58%.

Bordenca, Carl, ⁽⁵¹⁾ preparó ácido sórbico por hidrólisis de 1,1,1,5-tetracloro-3hexeno para obtener la sal del sorbato de sodio, la cual fué acidulada para obtener ácido sórbico.

IV.- ANALYSIS

IV.- ANALISIS

La separación de ácido sórbico, en análisis químico requiere métodos como son: extracción, destilación, y cromatografía.

La extracción, es la separación de un componente de una mezcla, por medio de un disolvente. (1)

Diferentes tipos de extracción fueron empleados para la purificación y aislamiento del ácido sórbico.

Un método de extracción Acido-Base fué empleado para la separación de ácido sórbico, (2) en conservadores de alimentos de origen vegetal.

Así de este modo una muestra alimenticia, fué acidificada con H_2SO_4 y destilada la fracción que contenía ácido sórbico, fué agitada con éter etílico, y el ácido sórbico fué recuperado por neutralización con sosa.

Otro método de extracción Base-Acido fué empleado para la determinación de ácido sórbico en bebidas no alcohólicas. (3)

Así una muestra fué destilada en medio alcalino, hasta reducir su volumen, una segunda destilación fué realizada en co-

riente de vapor después de adicionar H_2SO_4 y el ácido sórbico -
fué extraído a partir de la fracción destilada con éter.

También se han empleado, métodos de extracción en com-
binación con métodos cromatográficos.⁽⁴⁾

Por último, se ha modificado un aparato para la desti-
lación de ácido sórbico por arrastre de vapor,⁽⁵⁾ lograndose una
extracción completa del ácido sórbico en muestras alimenticias y
con tiempos más cortos de extracción en relación a los métodos -
anteriores.

La destilación es otro método importante para la puri-
ficación de líquidos y se utiliza frecuentemente para separar un
líquido de sus impurezas no volátiles.

Este método fué empleado para la purificación de ácido
sórbico a partir de mezclas con glicol b. $180-300^{\circ}C$ ⁽⁶⁾ en una pro-
porción de 1:1 y de 1:10.

Otro disolvente que se ha empleado para la purifica---
ción del ácido sórbico es el aceite mineral (p.eb. $220-270^{\circ}C$).⁽⁷⁾

También se han purificado grandes cantidades de ácido
sórbico por destilación a presión reducida,⁽⁸⁾ recuperando hasta
el 95% de producto.

Otro método empleado para la purificación del ácido --
sórbico fué con carbón activado⁽⁹⁾ dando ácido sórbico puro, con

un 80% de rendimiento.

Otro método utilizado para la separación del ácido sórbico es la cromatografía. (10-11)

Existen varios tipos de cromatografía siendo estos: -- cromatografía en papel, capa fina, columna, de gases y líquido-líquido.

La cromatografía en papel ⁽¹⁰⁾ fué empleada por varios - investigadores, para la determinación de ácido sórbico en alimentos.

Así J. Rajama y P. Makela ⁽¹²⁾ realizaron un método combinado, de extracción y cromatografía en papel, para efectuar el análisis del ácido sórbico y ácido benzoico, utilizados como conservadores de alimentos.

La separación de dichos conservadores que son solubles en éter, fueron cromatografiados en papel, fué un procedimiento simple, que no requirió ningún instrumento complicado, estos ácidos fueron detectados en forma de bandas de color azul oscuras, encontrándose que el ácido sórbico y el ácido benzoico, presen--tan valores de R. F. casi iguales. Sin embargo estos ácidos, -- fueron diferenciados por sus actividades, con diferentes agentes rebeladores y con luz U. V.

Posteriormente J. Rajama, ⁽¹³⁾ volvió a realizar nuevos estudios para la determinación de los mismos conservadores en jugos de frutas, por extracción directa y aislamiento por cromato-

grafía en papel.

Ambos conservadores después de su aislamiento fueron -
medidos con un espectrofotómetro directamente con luz U. V.

La longitud de onda máxima para el ácido sórbico fué -
de 254 nm. y para el ácido benzoico fué de 228 nm.

Más tarde H. Taner, ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ utilizó el mismo método, pa-
ra la determinación de ácido sórbico en bebidas alcohólicas y no
alcohólicas usando un método por cromatografía ascendente. De -
igual manera se ha determinado ácido sórbico en productos farma-
céuticos, ⁽¹⁶⁾ utilizando como eluyente butanol con amoniaco acuo-
so y utilizando diazoresorcinol en alcohol al 0.04% para la iden
tificación de ácido sórbico.

También se han empleado métodos por centrifugación y -
posteriormente un método, por cromatografía en papel, para la se
paración de ácido sórbico. ⁽¹⁷⁾

Tore Hoyen, ⁽¹⁸⁾ empleó un método, por cromatografía as-
cendente en combinación con un método espectrofotométrico, para
la determinación de ácido sórbico.

La cromatografía en capa fina fué empleada por Nonet -
M, ⁽¹⁹⁾ quien efectuó varios experimentos usando como medio adsor-
bente gel de sílice, así como varios disolventes y agentes reve-
ladores, para detectar ácido sórbico.

H. Woidich, ⁽²⁰⁾ determinó ácido sórbico, por extracción

en varias muestras alimenticias, estas fueron cromatografiadas - en capa fina. (20a)

Lemieszek, Chodorowska et. al, (21) determinaron ácido - sórbico en muestras alimenticias, por extracción.

El extracto étereo, fué concentrado y separado, por medio de placas de gel de sílice activadas y eluidas con CHCl_3 - - $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

El ácido sórbico se identificó, por aspersion, con una solución conteniendo, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y H_2SO_4 .

Las bandas fueron también examinadas con luz U. V.

Un número de reacciones coloridas fueron también estudiadas. (20)

Tales reactivos fueron el FeCl_3 en etanol, Rodanina B. en etanol, otro reactivo fué el rojo de metilo en etanol y solución buffer de $\text{pH}=7$ de fosfato 0.1M.

Donal W. Jhonson, (22) realizó un método por cromatografía de partición, para la determinación de ácido sórbico en queso.

Con relación al método por cromatografía en columna, Nagasawa Kinso, (23) separó ácido sórbico a partir de -- una columna de poliamida con $\text{H}_2\text{O-AcOH-MeOH}$. Después el ácido -- sórbico fué recuperado y detectado por medición fotométrica a -- una longitud de onda de 262 nm.

Glover, G. I. ⁽²⁴⁾ utilizó una columna de Sefadex G-10 - para la separación de ácido sórbico.

Wildanger, W. A. ⁽²⁵⁾ utilizó carbón como adsorbente, y etanol acuoso como eluyente y caracterizó al ácido sórbico por su punto de fusión.

La cromatografía de gases como su nombre lo indica es apropiada para la separación de gases y líquidos volátiles o sólidos fáciles de gasificar.

Este método fué empleado por varios investigadores, para la determinación de ácido sórbico en alimentos. ⁽²⁶⁾

Una cromatografía gas-líquido fué empleada por Fogden, ⁽²⁷⁾ E. para la determinación de ácido sórbico en alimentos, empleando un método por extracción y una esterificación para formar ésteres volátiles del ácido sórbico.

Bandión Franz, ⁽²⁸⁾ también empleó este método para la determinación de pequeñas concentraciones de ácido sórbico en vino, empleando un método por extracción en una muestra alimenticia seguido de un método por esterificación con BF_3 en Me-OH.

Para la separación de componentes, se han preparado varios tipos de columnas, que contienen un medio capaz de ir retardando el flujo de manera gradual, de cada uno de los componentes individuales de la muestra, que fluye a través de la columna, -- por medio de un gas inerte tal como el hidrógeno. ⁽²⁹⁻³⁰⁾

Entre los varios tipos de columnas Takao Nishimoto, -- preparó una columna, empacada con un poliéster de succinato de dietilenglicol y H_3PO_4 usando una temperatura de $210^{\circ}C$ y un detector de ionización de flama y gas hidrógeno.

También se han empleado métodos de análisis cuantitativo, por cromatografía de gases para la determinación de ácido sórbico. (31-32)

Como se podrá observar, muchas muestras alimenticias no se analizan directamente, sino que primero se transforman en sustancias volátiles. (27-28-33)

En caso del ácido sórbico fué necesaria su esterificación, para formar un éster volátil y así poder ser inyectado directamente al cromatógrafo de gases.

La cromatografía líquido-líquido está basada en la separación, de una mezcla de sustancias, mediante el reparto existente entre la fase móvil y la fase estacionaria, soportada sobre un sólido adecuado, cuando el disolvente (fase móvil), es un líquido se llama cromatografía líquido-líquido.

Christiane, Genest⁽³⁴⁾ utilizó esta técnica líquido-líquido para la extracción de ácido sórbico en alimentos, tales como salsas, productos de frutas, bebidas, margarinas, quesos y -- pescado.

Después de su aislamiento se han empleado métodos fotocolorimétricos y espectrofotométricos.

Varios investigadores han empleado, métodos colorimétricos, para la determinación de ácido sórbico en muestras alimenticias.

Así H. J. Hardon, ⁽³⁵⁾ efectuó dos métodos colorimétricos para la determinación de ácido sórbico.

El primer método fué, la separación de ácido sórbico - en muestras alimenticias que consistió, en una destilación y una extracción, el extracto fué tratado con NaOH y la absorbancia de la solución acuosa fué medida a una longitud de onda de 710 nm.

El segundo método se basó en la determinación del doblenlace conjugado por tratamiento con solución de Wijs.

La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente en cuarto oscuro por un día y después se midió la absorbancia a 520 nm. Los cálculos fueron hechos, a través de una curva de referencia, la absorbancia fué medida a una longitud de onda de 520 nm.

Posteriormente H. S. Shmidt, ⁽³⁶⁾ utilizó un método sensible para la determinación de ácido sórbico por oxidación con aire, en presencia de $K_2Cr_2O_7$ dando una mezcla de aldehídos, los cuales fueron tratados, con ácido tiobarbitúrico, produciendo una coloración roja, cuya concentración se determinó por colori-

metría.

Este método también fué empleado, para la determinación de ácido sórbico en jugo de naranja,⁽³⁷⁾ en caviar⁽³⁸⁾ y en vinos. (39-40-41-42)

Más tarde Vand, Gené H. W.⁽⁴³⁾ empleó un método automático, por colorimetría, para la determinación de ácido sórbico en nuestras alimenticias.

La precisión del método fué buena. El rango de operación fué de 0 a 100 p.p.m.

Otro método se basó en la reacción colorida de ácido sórbico con metilbenzotiazol p-toluensulfonato de etilo.⁽⁴⁴⁾ La lectura fué leída a una longitud de onda de 652 nm, y la cantidad de ácido sórbico se determinó sobre una curva estándar.

También se ha efectuado, el análisis del ácido sórbico en alimentos por espectrofotometría.

Así, Daniel Melnick y F.H. Luckman⁽⁴⁵⁾ determinaron ácido sórbico por espectrofotometría de U. V. en quesos. Empleando un método de destilación por arrastre de vapor. Esta destilación fué acelerada con $MgSO_4$.

El ácido sórbico destilado fué identificado por una curva estándar característica, y la concentración fué calculada a partir de la lectura obtenida en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 256 nm, en la región de U. V.

Este método fué extendido a otros alimentos tales como

mo: pastelillos, jamón, ⁽⁴⁶⁾ jugos de fruta, ⁽⁴⁷⁾ pan, vinos, ⁽⁴⁸⁾ man-
tequillas, ⁽⁴⁹⁾ y margarinas. ⁽⁵⁰⁾

Posteriormente H. Onrrust, ⁽⁵¹⁾ realizó una modificación al método de Melnick y Luckman para la determinación de ácido sórico durante la destilación utilizó KHSO_4 en vez de MgSO_4 , mediante esta modificación fué obtenido un 96% del ácido sórico.

La medición de la absorción fué hecha, en una solución reguladora a un pH de 4.4 la absorción máxima fué a una longitud de onda de 260 nm.

Otros métodos son los espectroscópicos:

Los espectros de U. V. se aplican en gran parte a sistemas conjugados ya que éstos absorben este tipo de radiación. ⁽⁵²⁾
-53)

La banda de absorción del ácido sórico, se debe a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ presentándose una banda intensa que es característica de un sistema conjugado. ⁽⁵⁴⁾

Este método fué empleado, por varios investigadores, - para la determinación de ácido sórico.

Así Karl W. Hauser ⁽⁵⁵⁾ determinó la absorción de luz U. V. del ácido sórico usando etanol absoluto como disolvente.

Más tarde J.L.H. Allan, ⁽⁵⁶⁾ determinó el espectro de absorción del ácido sórico usando como disolvente, etanol al 95% y un espectrofotómetro S. P. Unicam 500. La longitud de onda má

xima de absorción para el ácido sórbico fué de 254 nm. en etanol puro se encontró una de 256 nm.

En los espectros de U. V. del Sadtler⁽⁵⁷⁾ se encontró que la longitud de onda máxima del ácido sórbico fué de 253 nm. usando como disolvente metanol.

Con relación a la espectroscópia de infrarrojo.⁽⁵⁸⁻⁵⁹⁻⁶⁰⁻⁶¹⁾

J. S. Goulden,⁽⁶²⁾ determinó la frecuencia vibracional del grupo -OH del ácido sórbico en CCl₄, usando un espectrofotómetro de rejilla. La frecuencia vibracional fué de 3542 cm⁻¹.

Al año siguiente J. L. H. Allan⁽⁶³⁾ determinó las bandas de absorción del espectro de IR para el ácido sórbico (tabla 1), en la región entre 1750-650 cm⁻¹ en la cual existen vibraciones por alargamiento y flexión. El espectro fué registrado con un espectrofotómetro de doble haz (Perkin Elmer Modelo 21) con prisma de NaCl.

TABLA 1

Nombre:	Alargamiento		Flexión TRANS C=C-H	
Acido Sóbico	Streching o alargamiento C=O	Streching o alargamiento C=C	Vibración fuera del plano olefínico por flexión.	
(ν) cm ⁻¹	1702-s	1639-s	948-s	945-w
s=banda fuerte		w=banda débil		

Posteriormente Rober A. Spurr⁽⁶⁴⁾ integró las intensidades de bandas de -OH libres o enlazados y alargamientos de bandas del grupo C=O en los espectros de IR de ácidos carboxílicos.

Por último en los espectros de IR del Sadtler⁽⁶⁵⁾ se observaron las bandas de absorción para el ácido sórbico.

IR: KBr.

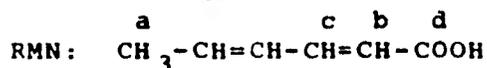
- 3000 cm^{-1} Alargamiento -OH amplio, en la región entre (3300- -- 2500 cm^{-1}). (66)
- 1690 cm^{-1} Alargamiento carboxílico dimérico normal, en 1690 cm^{-1}
y
1150 cm^{-1} aparece otra banda en 1150 cm^{-1} en la región (1300- - 1100 cm^{-1}).
- 1639 cm^{-1} Alargamiento C=C en la forma TRANS. (63)
- 1613 cm^{-1} y
- 1410 cm^{-1} Banda de flexión C-O-H entre (1440-1210 cm^{-1}).
- 1375 cm^{-1} Flexión C-H del CH₃.
- 1260 cm^{-1} Vibración de alargamiento C=O y de flexión -OH en la región (1320-1210 cm^{-1}).
- 998 cm^{-1} Flexión fuera del plano C-H, aparecen dos bandas en -
945 cm^{-1} y la región (1000-650 cm^{-1}).
- 920 cm^{-1} Flexión -OH fuera del plano. (67)

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Dos espectros para el ácido sórbico fueron registrados en un espectrofotómetro de RMN.

En el primero se usó, como disolvente agua deuterada - (D_2O), y como referencia interna Tetrametilsilano (TMS).⁽⁶⁹⁾

Los valores del desplazamiento en RMN para el ácido sórbico ⁽⁷⁰⁾ fueron los siguientes:

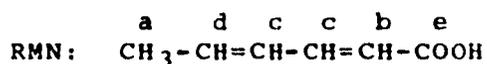


δ en partes por millón (p.p.m.).

CH ₃ (a)	(C-H) (b)	(C-H) (c)	(O-H) (d)
1.87	5.79	7.36	12.03 ⁽⁶⁸⁾
doblete	doblete		singulete

En el segundo espectro de RMN para el ácido sórbico -- fué usado como disolvente $DCCl_3$, y como referencia interna TMS.

Los valores de desplazamiento en RMN para el ácido sórbico fueron los siguientes: ⁽⁷¹⁾



δ en partes por millón (p.p.m.).

CH ₃ (a)	(C-H) (b)	(C-H) (c)	(C-H) (c)	(C-H) (d)	(O-H) (e)
1.89	5.73	6.01	6.51	7.30	10.04 ⁽⁶⁸⁾
doblete	doblete				singulete

ESPECTRO DE MASAS

Con relación a la espectrometría de masas, Tatematzu - Akira et. al.⁽⁷²⁾ realizaron un análisis de conservadores de alimentos por este método, empleando también un método por extracción.

Los conservadores detectados fueron ácidos, entre ellos el ácido sórbico.

Un año después Von. Sydow et. al.⁽⁷³⁾ determinaron el espectro de masas del ácido sórbico.

Debido a que el sorbato de etilo es un derivado del ácido sórbico y se usa como conservador de alimentos también se darán a conocer sus espectros.

ESPECTRO DE UV, IR, RMN, EM, PARA
EL SORBATO DE ETILO

En el espectro de U. V., la longitud de onda para el sorbato de etilo fué de 256 nm. usando los siguientes datos:

Fórmula: $\text{CH}_3-\overset{\delta}{\text{C}}\text{H}=\overset{\xi}{\text{C}}\text{H}=\overset{\eta}{\text{C}}\text{H}=\overset{\theta}{\text{C}}\text{H}-\text{COOR}$	λ en nm.
Unidad básica: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ (éster)	208
Doble enlace que extiende la conjugación.	+30
Grupo alquilo como sustituyente en la posición δ .	+18
Longitud de onda máxima total.	256 \pm 5%

Estos valores calculados, concuerdan con la longitud de onda máxima observada (259 nm),⁽⁷⁴⁾ usando etanol como disolvente.

En los espectros de U. V. del Sadtler⁽⁷⁵⁾ se encontró que la longitud de onda máxima del sorbato de etilo fué de 258 nm. usando como disolvente metanol.

En los espectros de IR se determinaron las bandas de absorción para el sorbato de etilo⁽⁷⁶⁾ en la región de 4000 a 650 cm^{-1} .

IR: película.

1709 cm^{-1} Absorción intensa por alargamiento $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ y $\text{C}=\text{O}$.

1645 cm^{-1} y Vibraciones de alargamiento acoplado, en sistemas --

1634 cm^{-1} conjugados $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ respectivamente simétrico y asi-

métrico. (76)

- 1460 cm^{-1} Flexión en tijera (C-H) del $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ integral. (77)
- 1375 cm^{-1} Flexión simétrica del metilo.
- 1300 cm^{-1} a Bandas múltiples son indicativas del alargamiento.
- 1160 cm^{-1} $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$.
- 1000 cm^{-1} Banda intensa, la flexión (C-H) en 1000 cm^{-1} es una prueba para saber que la conjugación es TRAS-TRANS tal como en los ésteres del ácido (78) sórbico.

En el espectro de IR en Sadtler (79) se determinaron las siguientes bandas de absorción para el sorbato de etilo.

IR; película.

- 2980 cm^{-1} y Alargamiento (C-H) del CH_3- y $-\text{CH}_2-$. en la región entre 2920 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} (3000 cm^{-1} - 2700 cm^{-1}).
- 1709 cm^{-1} Banda intensa por alargamiento $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$
- 1645 cm^{-1} y Vibraciones de alargamiento acoplado $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ en sistemas conjugados simétrico y asimétrico.
- 1614 cm^{-1} temas conjugados simétrico y asimétrico.
- 1460 cm^{-1} Flexión de tijera del (C-H) del grupo metileno.
- 1370 cm^{-1} Flexión simétrica del metilo.
- 1300 cm^{-1} a Bandas múltiples son indicativas del alargamiento
- 1160 cm^{-1} $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$. (76)
- 1000 cm^{-1} Flexión (C-H) en 1000 cm^{-1} es una prueba para saber que la conjugación es TRANS-TRANS. Tal como en los ésteres del ácido (78) sórbico.

J. L. H. Allan, (80) también determinó las bandas de ab

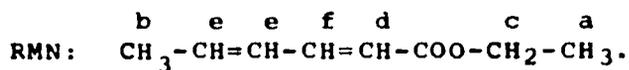
sorción del espectro de IR. para el Sorbato de Etilo. El espectro fué registrado con un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer Modelo 21 con prisma de NaCl. Los datos fueron los siguientes:

Nombre:	Alargamiento		Flexión TRANS C=C-H	
Sorbato	C=O	C=C	Vibración fuera del Plano	
de	1716 cm ⁻¹	1642 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹	943 cm ⁻¹
Etilo.	850 cm ⁻¹	1614 cm ⁻¹		

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

En los espectros de RMN para el sorbato de etilo,⁽⁷⁶⁾ fué usado como disolvente CCl₄ y como referencia interna TMS.

Los valores de RMN para el sorbato de etilo fueron los siguientes:



δ en p. p. m.

CH ₃ -(a)	CH ₃ -(b)	-CH ₂ -(c)	(C-H)(d)	(C-H)(e)	(C-H)(e)	(C-H)(f)
1.3	1.85	4.1	5.65	6.1	6.1	7.2
triplete	doblete	cuádruplete	doblete			triplete

Estos datos fueron comparados, con el espectro de RMN en el Sadtler,⁽⁸¹⁾ para el sorbato de etilo. Los datos fueron -- los siguientes:

CH ₃ -(a)	CH ₃ -(b)	-CH ₂ -(c)	(C-H)(d)	(C-H)(e)	(C-H)(e)	(C-H)(f)
1.29	1.87	4.20	5.79	6.00	6.50	7.28
triplete	doblete	cuádruplete	doblete			triplete

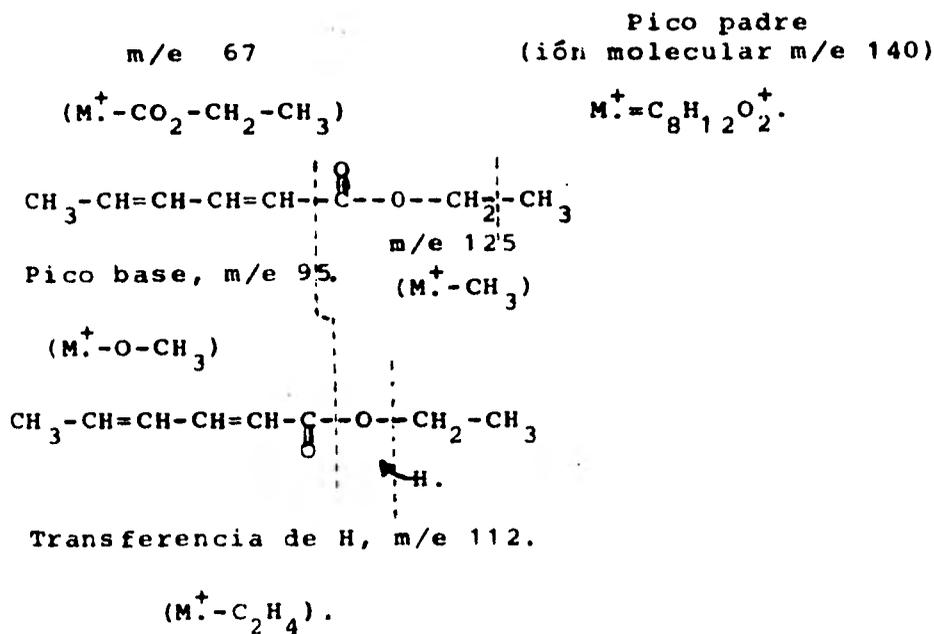
Estos datos, concuerdan con los anteriores.

ESPECTRO DE MASAS

Por último, W. K. Rohwedder; A. F. Mabrouk and y E. Selke.⁽⁸²⁾ determinaron el espectro de masas para el sorbato de etilo, el cual fué registrado en un espectrómetro de masas Modelo - 21-103C.

Un modelo de fragmentación espectral para el sorbato de etilo fue el siguiente: ⁽⁷⁶⁾

MODELO DE RUPTURA DEL SORBATO DE ETILO



V.- USOS

V.- USOS

El uso principal del ácido sórbico, es como agente inhibidor, en el desarrollo de mohos en alimentos. (1-2)

La susceptibilidad del ácido sórbico a la oxidación requiere (3-4) que el producto se guarde en un envase bien cerrado a temperatura inferior a los 31 °C.

Deben evitarse, largos períodos de exposición a la luz, porque la luz U. V. cataliza la oxidación, y altera las propiedades del ácido sórbico adquiriendo una coloración amarillenta, --olor rancio y disminuyendo su p. f.

Se han realizado amplios estudios, sobre su eficacia, en varios alimentos, sobre su toxicidad, (5) metabolismo, (6) mecanismos de acción fungistática, (7) degradación metabólica en queso, --por mohos, (8) mecanismos de inhibición por mohos, aplicaciones y métodos de determinación en alimentos. (9)

El ácido sórbico debe su poder fungistático, a su estructura no saturada. Una reacción vital para el desarrollo de los mohos, en presencia de ácidos grasos es la deshidrogenación de estos ácidos, con producción de compuestos no saturados.

La reacción se efectúa, por un proceso enzimático deshidrogenante y es inhibida por el exceso de productos no saturados.

Así cuando hay ácido sórbico, se inhibe la reacción enzimática, a causa de la estructura no saturada del ácido sórbico.

El ácido sórbico inhibe el desarrollo de la mayoría de los hongos y de algunas de las bacterias, que acompañan a los alimentos, para evitar su descomposición. (8)

No mata a los microorganismos, pero impide su desarrollo.

Las materias alimenticias en las que ha mostrado su eficiencia son:

PRODUCTO	REFERENCIA
1.- Alfalfa	10
2.- Bebidas no alcohólicas	11-12
3.- Camarón	13
4.- Jugos de frutas	14-15
5.- Granos	16
6.- Huevos	17
7.- Leche	18
8.- Margarina	19
9.- Pescado	20
10.- Panqués	21
11.- Pollo	22
12.- Pepinos	23
13.- Quesos	24-25-26-27
14.- Salchichas	28
15.- Zanahorias	29

(El ácido sórbico también se emplea en la industria -- alimenticia en forma de sorbato, una extesa aplicación de este compuesto se encuentra en la referencia 4.).

Es útil también en ciertos productos farmacéuticos,⁽³⁰⁻⁻³¹⁻³²⁾ en cosméticos⁽³³⁻³⁴⁻³⁵⁻³⁶⁾ y en fungicidas.⁽³⁷⁻³⁸⁻³⁹⁾

Con respecto a otros conservadores, tales como benzoatos y propionatos, se observó que su eficacia es mayor a un pH inferior a 6 (El pH óptimo es de 5)⁽⁴⁰⁾

La concentración de ácido sórbico que se requiere para una protección efectiva oscila entre 0.02 y 0.3% por peso de alimento.

Los estudios realizados sobre alimentación, han mostrado que el ácido sórbico se transforma completamente en CO₂ y H₂O en el organismo humano de igual manera que los ácidos grasos de los alimentos.⁽⁴¹⁾

Muchos datos farmacológicos, han demostrado que el ácido sórbico es inofensivo, como preservativo en los materiales -- alimenticios.

Por este motivo se ha empleado para la protección de -- quesos y margarinas,⁽¹⁹⁾ aplicándose directamente al material de -- envolver.⁽⁴²⁻⁴³⁾

Cuando se adiciona al adobo de los encurtidos, controla la fermentación gaseosa asociada a la hinchazón de los pepinos,⁽²³⁾ e impide la formación de espuma.

También puede aplicarse el ácido sórbico a los alimen-

tos por adición directa, inmersión aspersion y en envolturas.⁽⁴⁴⁾

Las sales sódicas, potásicas, cálcicas, del ácido sórbico son tan eficaces como éste.⁽⁴⁵⁾

VI.- CONCLUSIONES

Con los métodos que se citan en este trabajo, se puede seleccionar un método óptimo para la síntesis del ácido sórbico y proyectar una planta piloto para su producción.

La ruta más adecuada, con respecto a los demás métodos para la síntesis del ácido sórbico, implantada por muchos investigadores es por vía ceteno-crotonaldehído, ya que es donde se obtienen los mejores rendimientos y mayor grado de pureza.

La elección del catalizador, también es importante, -- tal como compuestos de Zinc o titanatos para la formación del poliéster y alguna resina de intercambio protónico en medio ácido para la despolimerización del poliéster y la obtención del ácido sórbico.

Los métodos por extracción y cromatografía, fueron importantes para la separación del ácido sórbico en alimentos.

Los métodos más usuales en análisis para la determinación del ácido sórbico en alimentos son los espectrofotométricos y colorimétricos ya que nos dan mayor grado de exactitud, y rapidez.

Los métodos espectroscópicos descritos fueron para interpretar e identificar la estructura orgánica del ácido sórbico y de su éster.

El ácido sórbico así como sus sales y éster tienen una gran importancia en la industria alimenticia como agentes inhibidores de mohos.

En condiciones normales de alimentación, el ácido sórbico es completamente metabolizado. Comparado con otros conservadores es menos tóxico debido a que se degrada fácilmente, como los ácidos grasos.

El ácido sórbico no se sublima a través de las envolturas, dentro de la atmósfera circundante, y contribuye a la conservación de alimentos ayudando a prevenir pérdidas económicas - en el almacenamiento o transportación de alimentos por largos períodos de tiempo.

La aplicación de este compuesto en los alimentos puede ser de gran ayuda en la economía de México.

VII.- BIBLIOGRAFIA

I.- SINTESIS:

- 1.- C.F.H. Allen and J. Van Allan., *Org. Synth.*, 24, 92-3 (1944).
- 2.- Robert, E. Miller and F.F. Nord., *J. Org. Chem.*, 16, 1720--30 (1951).
- 3.- Iwona, Nagrodzka., et. al., *Pol.* 47, 632 (Oct. 14, 1963).
- 4.- Zmujdzin, Andrzej., *Pol.* 56, 422 (Dic. 10, 1968).
- 5.- Hagemeyer, H. J. Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 768 (1949).
- 6.- Boese, A. B. Jr., *U. S.* 2, 484, 067 (Oct. 11, 1949).
- 7.- Kaname, Hamamoto; Toshizo, Isoshima and Mitsuru, Yoshioka., *J. Pharm. Soc. Japan.*, 76, 956-8 (1956).
- 8.- Nakamura, Hiroshi., *Japan.* 7009, 368 (Abril 4, 1970).
- 9.- Farbwerke, Hoechst A. G., *Neth. Appl.* 6, 515, 474 (Jun. 2, 1966).
- 10.- Farbwerke, Hoechst. A. G., *Belg.* 659, 115 (Agosto 2, 1965).
- 11.- Polianskii, N. G., et. al., *Zh. Prikl. Khim.*, 43 (5), 1095-100 (1970).
- 12.- Tsutomu, Kodama., et. al., *Japan.* 1340 (66) (Feb. 2, 1962).
- 13.- Kuenstle, Gerhard; Spes, Hellmuth., *Ger. Offen.* 1, 926, 538 (Nov. 26, 1970).
- 14.- Giulio, Vita., *Ital.* 643, 281 (Jul. 23, 1962).
- 15.- Takasu, Itaru., et. al., *Japan.* 7036, 315 (Nov. 18, 1970).

- 16.- Zmojdzin, Andrzej; Hoffmann, Boguslaw., Pol. 56, 423 (Dic.-
10, 1968).
- 17.- Uematsu, Eishi; et. al., Japan. 6924, 579 (Oct. 17, 1969).
- 18.- Deutsches, Hydrierwerk Rodleben., Fr. 1, 309, 051 (Nov. 9,-
1962).
- 19.- Henry, P. Crocker and Hamlin, J. W., Brit. 919, 187 (Feb. -
20, 1963).
- 20.- Sidney, J. B. and Ronald, E. D., Fr. 1, 375, 565 (Oct. 16,-
1964).
- 21.- Gerhard, Weissflog., et. al., Ger. 1, 244, 162 (Jul. 13, --
1967).
- 22.- Takasu, Itaru., et. al., U. S. 3, 574, 728 (Abril 13, 1971).
- 23.- Caldwell, Jhon R., U. S. 252, 194; Official Gaz 673, 839-40
(1953).
- 24.- Hubert, Jowitt., Brit. 868, 028 (May. 17, 1961).
- 25.- Polianskaya, N. L., et. al., Khim. Prom. 42 (8), 581-4 - --
(1966).
- 26.- Polianskii, N. G., et. al., Zh. Prikl. Khim., 39 (10). 2314
19 (1966).
- 27.- Hubert, Jowitt., Brit. 885, 217 (Dic. 20, 1961).
- 28.- Fernholz, Hans and Mundlos, Eberhard., Ger. 1, 042, 573 - -
(Nov. 6, 1958).
- 29.- Fernholz, Hans and Mundlos, Eberhard., Ger. 1, 049, 852 - -
(Feb. 5, 1959).

- 30.- Sieds, Koopal., et. al., U. S. 3, 056, 830 (Oct. 2, 1962).
- 31.- Nakamura, Hiroshi; Nakajima, Taketomi., Japan. 7016, 445 --
(Jun. 8, 1970).
- 32.- Fernholz, Hans., Ger. 1, 059, 899 (Jun. 25, 1959).
- 33.- Fernholz, Hans., Ger. 1, 064, 054 (Agosto 27, 1959).
- 34.- Kurt, Ruths., et. al., Ger. 1, 153, 742 (Sep 5, 1963).
- 35.- Rhone- Poulenc S. A., Brit. 892, 257 (marzo 21, 1962).
- 36.- Wacker- Chemie G. m. b. H., Fr. 1, 522, 185 (Abril 19, 1968).
- 37.- Kuenstle, Gerhard; Spes, Hellmuth., Ger. Offen. 1, 913, 097
(Sep. 24, 1970).
- 38.- Wacker- Chemie G. m. b. H., Fr. Demande. 2, 023, 312 (Sep.
25, 1970).
- 39.- Fernholz, Hans., et. al., Ger. Offen. 2, 203, 712 (Agosto -
16, 1973).
- 40.- Fernholz, Hans., et. al., Ger. Offen. 2, 217, 529 (Oct. - -
31, 1973).
- 41.- Baumgarten, P. and Glatzel, G., Ber., 59, 2633 (1925).
- 42.- Anon. Chem. Week. 77, 73-6 (1955).
- Astle, M. J. The Chemistry of Petrochemicals. p. 240 Reynold
s. Publishing, Corp. N. Y. (1956).
- 43.- Amelio, E. Montagna and Leo V. Mc. Quillen., Brit. 782, 430
(Sep, 4, 1957).
- 44.- Amelio, E. Montagna and Everett R. Lashley. U. S. 2, 887,-
496 (Mayo 19, 1959).

- 45.- Markevich, V. S., et. al., Zh. Prikl. Khim., 40 (5), 1116--
23 (1967).
- 46.- Arens, J. F. and D. A. van Dorp., Rec. Trav. Chim., 66, 407
-10 (1947).
- 47.- Ivette, Maroni, Barnaud., Compt. Rend., 248, 1349-52 (1959).
- 48.- Klein, J. and Bergman, E. D., J. Am. Chem. Soc., 79, 3452-4
(1957).
- 49.- Celanese Corp. of America., Brit. 823, 233 (Nov. 11, 1959).
- 50.- Gene, J. Fisher and Alexander F. Mac Lean., U. S. 2, 838, -
561 (Jun. 10. 1958).
- 51.- Bordenca, Carl., U. S. 3, 510, 514 (Mayo. 5, 1970).

II.- ANALISIS

- 1.- Brewster, R. Q. and Vander Werf, C. A., Curso Práctico de -
Química Orgánica. p. 30-38 Alhambra, España (1970).
- 2.- Porreta, A., Ind. conserve., 33, 8-10 (1958).
- 3.- Alessandro, A., Sem. Vitivinic., 24, (1.218-1.219), 4.693; -
4.695; 4.697 (1969).
- 4.- Ref. 12-13.
- 5.- Dimitrov, D., Khranit. Prom-st., 24, (3), 14-17 (1975).
- 6.- Mundlos, H; Probst. O. and Fernholz, H., Ger. 1, 035, 656
(Agosto 7, 1958).
- 7.- Fernholz, H., Ger, 1, 044, 903 (Nov. 27, 1958).
- 8.- Polianskii, N. G. et. al., Zh. Prikl. Khim., 42, (10), 2312
-17 (1969).
- 9.- Ruerup, Karlheinz., et. al., Ger. (East). 77, 706 (Nov. 20
1970).
- 10.- Abbot, D. y Andrews, R. S., Introducci3n a la Cromatogra- -
fía. p. 5 y 26-41 Alhambra, Madrid. (1970).
- 11.- Vogel, A. I., Text Book Practical Organic Chemistry. Long-
man Londres (1966).
- 12.- Rajama, J. and Mäkelä, P. , J. of Chromatography., 29, 369
77 (1967).

- 13.- Rajama, J. and Mäkela, P., J. of Chromatography., 76, 199 -
-209 (1973).
- 14.- Tanner, H. and Rentscher, H., Schweiz. Z. Obst-u. Weinbau.,
69, 439-41 (1960).
- 15.- Biol, H. and Foulanneau, Ch., Ann. Technol Agr., 11, 131-
44 (1962).
- 16.- Ionica, Verona: Ban, Petra., Farmacia, (Bucharest)., 18, --
(3), 161-6 (1970).
- 17.- Hosogai, Yutaro and Kurosawa, Yoshiyuki., Eisei Shiken-sho
Hokoku., 80, 72-3 (1962).
- 18.- Tore, Hoyem., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists., 45, 902-5 --
(1962).
- 19.- Nonnet, M., Sci. Tech. Pharm., 1, (9), 475-97 (1972).
- 20.- Woidich, H. et. al., Z. Lebens.-Unters Forsch., 133 (5), --
317-22 (1967).
- 20a. Amati, A. and Formaglini, A., Riv. Viticolt. Enol., 18 (9),
387-95 (1965)
- 21.- Lemienzek-Chodorowska, K.; Snycerski, A., Roczn. Panstw. - -
Zakl. Hig., 22 (4), 421-6 (1971).
- 22.- Donald, W. J., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists., 41, 584-6 -
(1958).
- 23.- Nagasawa, Kinzo, Yoshidome, Hisae and Takeshita, Ryuzo., J.
Chromatography., 43, (4), 473-9 (1969).
- 24.- Glover, G. I., Sep. Sci., 2, (2), 147-57 (1976).

- 25.- Wildanger, W. A., Chromatographia., 6, (8-9), 381-3 (1973).
- 26.- Kawashiro, Iwao.; Ishii, Akio, and Masahiko, Fujita., Shokuhin Eiseigaku Zasshi., 2, (1), 50-2 (1961).
Ibid. 1, 78 (1960).
- 27.- Fogden, E.; Fryer, M. and Urry, S., J. Assoc. Public. - -
Anal., 12, 93-102 (1974).
- 28.- Bandion, Franz., Mitt. Hoheren Bundeslehr- Versuchsanst -
Wein - Obstbau Klosterneuburg., 24, (4), 259-64 (1974).
- 29.- Sadao, Iguchi, et. al., Yakugaku Zasshi., 83, 721-3 (1963).
- 30.- Takao, Nishimoto and Masahiko Uyeta., Shokuhin Eiseigaku.-
Zasshi., 6, (3), 231-4 (1965).
- 31.- Ciudad Banda Claudio., Agric. Tec., 35, (4), 209-15 (1975).
- 32.- Takemura, Isao., Bunseki Kagaku., 20, (1), 61-4 (1971).
- 33.- Bertrand, A., Sarre, C., Connaiss. Vigne Vin., 9, (4), 267
-71 (1975).
- 34.- Cristiane, Genest and Chapman, D. G., J. Assoc. Offic. - -
Agr. Chemists., 43, 438-9 (1960).
- 35.- Hardon, H. J. and Visser, D., Z. Lebensm-Untersuch. u. - -
Forsch., 108, 397-402 (1958).
- 36.- Schmidt, H., Naturwissenschaften., 46, 425 (1959).
- 37.- Gutfinger, Tamar. et. al., Analyst., 101, (1198), 49-54 --
(1976).
- 38.- Rylovskaya, M. M., Issled. Tekhnol. Ryb. Prod., (5), 69-72

- (1971).
- 39.- Snell, F. D. and Clifford L. Hilton., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis., 19, 482 (1966).
- 40.- Korsakova, T. F. and Varonina, E. A., Tr. Vses. Nauch.-Issled Inst. Pivo-Bezalk. Vinodel. Prom., (13), 176-9 (1968).
- 41.- Gandelman, Kh. K., Sadovod. Vinograd. Vinodel. Mold., 26, (5), 32-4 (1971).
- 42.- Caputi, Arthur, Jr., and Slinkard, Karen., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 58, (1), 133-5 (1975).
- 43.- Van Gend H. W., Z. Lebensm. -Unters. Forsch., 151, (2), -- 81-3 (1973).
- 44.- Franzen, K. and Sieglitz, A., Naturwissenschaften., 44, -- 180-1 (1957).
- 45.- Melnick, D. and Luckmann, H., Food Research., 19, 20-7 - - (1954).
- 46.- Chester, M. Gooding, et. al., Food Research., 20, 649-54 - (1955).
- 47.- Zonneveld, H., J. Sci. Food Agric., 26, (7), 879-85 (1975).
- 48.- Woidich, H.; Gnauer, H. and Galinovsky, E., Mitt. Klosterneuburg, Ser., 15, (6), 295-9 (1965).
- 49.- Luigi, Olivari and Roberto, Benassi., Boll. Lab. Chim. Provinciali., 11, 343-7 (1960).

- 50.- Roos, J. B. and Versnel, A., Deutsche Levensm. -Rundschau, 56, 128-33 (1960).
- 51.- Onrust, H., Chem Weekblad. 54, 498-9 (1958).
- 52.- Skoog, D. A. and West, D. M; Análisis Instrumental., p. -- 68-75 Ed. Interamericana, México. (1975).
- 53.- Fleming, I. y Williams, D. H. Métodos Espectroscopicos en Química Orgánica. p. 16-25 y 35. Ed. Urmo, España. (1968).
- 54.- Silverstein, R. M. y Bassler, G. C., Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos., p. 243-53 y 258-59 -- Ed. Diana, México. (1980).
- 55.- Karl, W. Hauser. et. al., Z. Physcik. Chem. B., 29, 363-70 (1935).
- 56.- Allan, J.L.H.; Jones, E.R.H. and Whiting, M. C., J. Chem. Soc., 1862-73 (1955).
- 57.- The Sadtler Standard Ultraviolet Spectra 3095 (1961).
- 58.- Ref. 54 p. 85-7 y 114-5.
- 59.- Dyer, Jhon R., Applications of Absorptions Spectroscopy of Organic Compound, Charp, 3 Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J. USA.
- 60.- Ref. 54 p. 92-4.
- 61.- Ref. 53 p. 49-50.
- 62.- Goulden, J.D.S., Spectrochim. Acta., 6, 129-33 (1954).

- 63.- Allan, J.L.H.; Meakins, G. D. and Whiting, M. C., J. Chem. Soc., 1874-81 (1955).
- 64.- Wenogrand, Joseph and Spurr, R. A., J. Am. Chem. Soc., 79, 5844-8 (1957).
- 65.- The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra. 8305 K - - (1970).
- 66.- Ref. 54 p. 114-5.
- 67.- Nakanishi, K., Infrared Absorption Spectroscopy. p. 43 Holden Day. San Francisco, (1964).
- 68.- Ref. 54. Cap. 4 p. 190.
- 69.- Joseph- Nathan, P. y Díaz, T. E., Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. p. 27-9 Limusa, México. (1980).
- 70.- Varian Associates, High Resolución Spectra Catalogue., - - Vol. 2, 462 (1963).
- 71.- NMR. Spectra Sadtler. 11295 M (1971).
- 72.- Tatematsu, Akira. et. al., Shitsuryo Bunseki., 17, (3), - 773-86 (1969).
- 73.- Von, Sydow, et. al., Arch. Mass. Spectral Data., 2, (1), - 78-9 (1971).
- 74.- Ref. 54 p. 258-9 y Ref. 53 p. 35.
- 75.- Sadtler Standard Ultraviolet Spectra. 23031 (1975).
- 76.- Ref, 54 p. 323-25.

77.- Ref. 54 p. 155.

78.- Ref. 54 p. 157.

79.- The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 33827 K - -
(1974).

80.- Allan, J.L.H.; Jones, E.R.H. and Whitig, M. C., J. Chem. -
Soc. p. 1876 (1955).

81.- NMR. Spectra Sadtler. 18700 M (1974).

82.- Rohwdder, W. K., Mabroukand, A. F. and Selke, E., J. Phys.
Chem., 69, (5), 1711-15 (1965).

III.- USOS

- 1.- Gooding, C.M. U. S. Pat. 2,379, 294 (Jun. 26, 1945).
- 2.- Norman, W. Desrosier., Conservación de Alimentos. p. 352 --
Ed. Continental, S. A. (México). (1980).
- 3.- Pekkrinenn, Lauri. and Rissanen, Pertti., Suomen Kemistileh
ti. 39, (3), 50-6 (1966).
- 4.- Kirk, R. E. and Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemistry --
Technology., 18, 590 (1969).
- 5.- Harry. J. Deuel, et. al., Food Research., 19, 1-12 (1954).
- 6.- Harry. J. Deuel, et. al., Food Research., 19, 13-19 (1954).
- 7.- Melnick, D.; Luckmann, F. H. and Gooding, Ch. M., Food Re--
search. 19, 33-43 (1954).
York, D.K. and Vaughn, R.H., J. Bacteriol, 68, 739-44. (1954).
- 8.- Ibid., 68, 44-58 (1954).
- 9.- Melnick, D. Vahlteich, H. W.; and Hackett, A., Food Resear-
ch., 21, 133-46 (1956). Ibid. 19, 20-7 (1954).
- 10.- Chucanov, N. K. and Chalova, F. B., Vestn. S-Kh. Nauki - --
Kaz., 17, (9), 12-16 (1974).
- 11.- Kolesnikova, I. A.; Kharchenko, N. S. and Safris, E. S., --
Kharchova Prom., (1), 46-7 (1973).
- 12.- Amon. Anton., et. al., African 74 01, 112 (Nov. 22, 1974).
- 13.- Ghadi, S. V.; Gore, M. S.; Kuma, U. S., Lebens.-Wiss. Tech-

- no1., 7, (4), 229-33 (1974).
- 14.- Gryuner, B. S.; Brovko, O. G.; Tovarovedenie Resp. meshved. nauch.-tekhn sb., (7), 53-6 (1974).
- 15.- Domingo, Lujan, Eadverto., Sem. Vitivinic., 28, (1412), - -- 3.603; 3,605; 3.607, (1973).
- 16.- Herting, David, C.; Drury, Emma, J. E., Fr. 2,206,057 (Jun. 7, 1974).
- 17.- Miller, W. A., Poultry Sci., 36, 579-84 (1957).
- 18.- Papajova, Hedviga., Veda Vyzk Potrav. Prum., 25, 37-46 -- (1973).
- 19.- Harris, N. E.; Rosenfield., Food Process. Ind., 43, (516), - 23-4 (1974).
- 20.- Amano, K.; Shilbasaki, I. Yokosehi., and Kawabata, T., Food Technol., 22, 881-5 (1968).
- 21.- Cirilli, Giovani., Ind. Aliment., 15, (6), 67-8 (1976).
- 22.- Perry, G. A.; Lawrence, R. L. and Melnick, D., Food Technol., 18, (6), 891-7 (1964).
- 23.- Costilow, R. N., et. al., Appl. Microbiol., 5, 373-9 (1957).
- 24.- Melnick, D. and Luckmann, F. H., Food Research., 19, 28-32 (1954).
- 25.- Donal, P. Smith and Norbert J. Rollin., Food Research., 19, 59-66 (1954).

- 26.- Ismail, A. A.; Moustafa, H. H.; El-Salam, N. A., Alexandria J. Agric. Res., 21, (3), 391-6 (1973).
- 27.- Schulz, Max; Thomasou, Johann., Milchwissenschaft., 25, - - (6), 330-6 (1970).
- 28.- Fukui, Tomijiro., Japan 7446, 070 (Dec. 7, 1974).
- 29.- Grimm, A. I.; Lovanova, A. M., Konserv. Ovoshchesush. Prom., 11, 19-20 (1972).; Francis, F. J., Prep-Pack-Age., 9, 8 - - (1965).
- 30.- Mc. Carthy, T. J., Pharm. Weeckbl., 107, (11), 1-7 (1972).
- 31.- Yalcindag, Orhan N., Kim. Sanayi., 22, (97-8), 47-64 (1974).
- 32.- Baloniak, Sylwester., Farm. Pol., 31, (8), 661-4 (1975).
- 33.- Luck, E., Soap, Perfumery Cosmetics., 37, 981-4 (1964).
- 34.- Philip, Alexander., Mfg. Chemist Aerosol News., 36, (9), -- 71-2; 75-76 (1965).
- 35.- Meyer-Rohn J. Fette., Seifen Anstrichm., 69, (7), 536-8 - - (1967).
- 36.- Jacobs, Gene; Herry, S. M. and Cotty, V.F., Cosmet. Toiletries., 91, (6), 37-8 (1976).
- 37.- Ref. 5 y Ref. 16.
- 38.- Herting, D. C. and Drury, Emma, J. E., Fr. Demande. 2,206,- 057 (Jun. 7, 1974).
- 39.- Misato, Tomonasa., et. al., Japan Kokai. 7481, 529 (Agos. -

6, 1974).

- 40.- Durward, N. Entekin., J. Pharm. Sci., 50, 743-6 (1961).
- 41.- Harry, J. D. et. al., Food Research., 19, 13-19 (1954).
- 42.- Fernholz, Hanz., Ger. 1, 081, 821 (May. 12, 1960).
- 43.- Alexander, Winterberg., U. S. 2, 975, 067 (Marzo 14, 1961).
- 44.- Lehman, A. J. and Patterson, W. I. Mod. Packaging, 28, 115
(1955).
- 45.- Furia, Thomas E. Handbook of. Food Additives. p. 129-137 --
Ed. C. R. C. PRESS. Cleveland, Ohio. (1972).