

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

+

"OBTENCION DE UNA RESINA
MALEICA A PARTIR DE
TREMMENTINA".

+

T E S I S

QUE PARA SUSTENTAR EXAMEN PROFESIONAL
— DE —

QUIMICO.

PRESENTA

ROBERTO TORRES OSEGUERA.

+

MEXICO, D. F.
NOVIEMBRE DE 1948.

7 2 3



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mis padres:

*Sr. Dr. José Torres Barragán
Sra. Julia Oseguera de Torres*

con filial cariño y gratitud.

A la señorita

*Enriqueta Chávez de la Parra
cariñosamente.*

A mis hermanos:

*Gonzalo, Graciela, Luz Beatriz,
Teresa, José Eduardo, Carlos,
Guillermo, Ricardo y
Ernesto.*

Fraternalmente.

PRELIMINAR	13
I. INTRODUCCION	15
a).—La trementina. Sus componentes.	
b).—La brea. Su composición química.	
c).—El anhídrido maléico. Su obten- ción por oxidación catalítica del pineno.	
d).—La resina maléica.	
II. MATERIALES Y METODOS	31
a).—Materia prima	
b).—Métodos y análisis.	
III. PARTE EXPERIMENTAL	35
IV. RESULTADOS	41
V. DISCUSION	45
VI. CONCLUSIONES	49
VII. BIBLIOGRAFIA	51

PRELIMINAR.

Durante los días 3, 4 y 5 de noviembre de 1947 se llevó a cabo en esta ciudad de México, la primera Convención Nacional de Fabricantes de Pinturas y Tintas para Imprenta, abocándose sus miembros a la resolución de los problemas de su industria mediante el esfuerzo de conjunto que involucrara el planeamiento y respuesta a una situación interna difícil, frente a la no menos angustiada de la fuerte presión externa causada por la potencialidad industrial de nuestros vecinos del norte.

Dos graves problemas encontraron eco en el seno de la Convención: la competencia en el mercado nacional de productos extranjeros y el abastecimiento de materias primas nacionales y extranjeras a nuestra industria. El primero determinado por la producción en gran escala de los países fuertemente industrializados con la consiguiente rebaja de precios, frente a nuestra raquítica producción y consumo que aumenta el costo de nuestros acabados para un mercado ya bastante reducido por la competencia extranjera. El segundo problema delimitado por un abastecimiento muy irregular de materias primas provenientes del extranjero, sobre todo durante el pasado periodo de guerra, reduciendo aún más nuestra exigua producción y la falta de uniformidad en la calidad de nuestras propias materias primas. Esta situación ya de suyo difícil se agudiza con la falta de protección arancelaria a nuestra joven industria, que ni restringe ni graba la importancia de productos elaborados y si traba la importación de algunas materias primas susceptibles de transformación posterior.

El estudio y resolución del problema de la competencia extranjera compete a las asociaciones nacionales de productores y sobre todo a nuestros gobernantes, y a nosotros toca el estudio y aprovechamiento de nuestras materias primas hasta lograr la mayor —de no ser posible la total— independencia en el abastecimiento de estas materias primas en mercados de otras naciones.

La industria de pinturas y tintas basa su producción sobre 5 materias primas fundamentales: pigmentos, aceites, secantes, solventes y resinas. Estas últimas se dividen en naturales y sintéticas. Las resinas sintéticas son importadas en casi su totalidad. Su abastecimiento irregular con motivo de la guerra, su alto precio aun después de ella y la posibilidad de hacerlas en el país, son los móviles que han impulsado la presente tesis.

El número de resinas sintéticas es enorme y aumenta día a día. El objeto de esta tesis es obtener una de ellas con materias primas nacionales.

I.—INTRODUCCION.

a).—La trementina. Sus componentes.

Se conoce con el nombre de "trementina" o "miera" el exudado viscoso formado por los sólidos no volátiles y los aceites esenciales líquidos, secretados por las células formadoras de resina de la corteza de los pinos, cuando el árbol se hiere por escarificación, horadación, etc.

La trementina, sometida a un proceso térmico, da lugar a dos fracciones: una volátil conocida en el comercio con el nombre de aguarrás y una sólida: la brea.

En México casi toda la brea y el aguarrás se obtiene por destilación con arrastre con vapor de agua, operación que separa a la trementina en sus componentes.

En Estados Unidos (25), se producen además muy fuertes cantidades de brea y aguarrás, de los troncos que quedan en los montes después de haber efectuado la tala. Los troncos se arrancan con tractores o se vuelcan con dinamita, se rompen posteriormente en una quebradora y se reducen por medio de una picadora a trozos aproximadamente de 0.5 cms. de diámetro y 4 cms. de largo. La picadora se coloca en recipientes cerrados provistos de serpentín y de un falso fondo. Por medio del arrastre con vapor se extrae el aguarrás crudo que contiene porciones variables de aceite de pino. El aguarrás se refina tratándolo con una solución moderadamente concentrada de sosa 100°C, y destilándolo en columna fraccionadora.

La brea se extrae con un disolvente apropiado que suele ser la fracción de nafta de petróleo que hierve entre 100 y 175°C, que posee la cualidad de disolver grandes cantidades de brea y pequeñas de material no resinoso. La extracción se verifica en ca-

liente y el producto se deja enfriar a fin de que se separen las resinas oxidadas que son insolubles en el disolvente frío y que demeritan el producto por su fuerte coloración. Finalmente, bajo presión reducida y por destilación seca o con vapor, se separa el disolvente quedando como residuo una breca de color mucho más obscuro que la obtenida de trementina.

La recolección de la trementina se debe llevar a cabo en nuestro país, siguiendo las normas especificadas por el Departamento Forestal de la Secretaría de Agricultura y Fomento. (4 y 17).

COMPOSICION DE LA TREMENTINA.

Es conveniente notar que las trementinas no son de composición homogénea aun cuando provengan de una especie definida de pinos y que varían con la edad del árbol, la altura sobre el nivel del mar, el clima y la época del año en que se efectuó la recolección.

En términos generales, puede decirse que las trementinas están compuestas de un 20% de aguarrás u.n 2 a 5% de agua e impurezas y un 75% de breca. Desde luego que el contenido de aguarrás disminuirá notablemente por evaporación si la trementina se deja al descubierto.

Black y Thronson (2), en una investigación que se extendió por un período de dos estaciones, colectaron 416 ejemplos de oleoresinas de 12 árboles. Los resultados de sus investigaciones se dan en la siguiente tabla.

Año	1931		1932	
Arbol	Ppalustris	Pearibaca	Ppalustris	Pearibaca
% de breca	77.7	77.6	79.1	78.0
% de aguarrás	19.8	20.4	18.1	19.7
% de agua y pérdida	2.5	2.0	2.8	2.3
Relación breca a aguarrás	3.92	3.81	4.36	3.97
Peso específico del aguarrás 15/15	0.8700	0.8619	0.8682	0.8674
Índice refracción	208 1.4681	1.4695	1.4705	1.4715
Rotación óptica	208 +15.25	-18.51	+10.60	-20.33

Mirov (20), ensayando 50 ejemplares de pino Coulter (Pinus coulteri) de 18 años, en Alta California, en la época comprendida de mayo a agosto, reporta los siguientes datos:

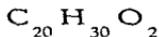
Año	1945
Arbol	<i>P. coulteri</i>
% de breca	83.00
% de aguarrás	16.92
% de impurezas	0.08
Relacion breca a aguarrás	1.90
Peso específico del aguarrás d_{4}^{20}	0.8505
Indice de refracción n_D^{20}	1.4767
Rotación específica $[\alpha]_D^{20}$	-15.21

Iriarte (14), reporta para el *P. hartwegii*, *P. pseudostrobus*, *P. montezumae* y *P. leiophylla* los siguientes datos:

Año	1944			
Arbol	<i>P. hartwegii</i>	<i>P. pseudostrobus</i>	<i>P. montezumae</i>	<i>P. leiophylla</i>
% de breca				
% de aguarrás	27.7	21.3	22.7	26.5
% de impurezas				
Relacion breca a aguarrás				
Peso específico aguarrás d_{4}^{20}	0.8637	0.8672	0.8757	0.8640
Indice refracción n_D^{20}	1.4653	1.4637	1.4636	1.4653
Rotación óptica $[\alpha]_D^{20}$	+2.5	+31.5	+36.5	+38.9

COMPOSICION QUIMICA DE LOS SOLIDOS NO VOLATILES DE LA TREMENTINA.

Se ha observado (11), que cuando la porción sólida de las oleoresinas del pino se somete a la cristalización fraccionada, en disolventes anhidros a temperaturas abajo de 60°C, se obtienen los llamados ácidos sapínicos de fórmula molecular.

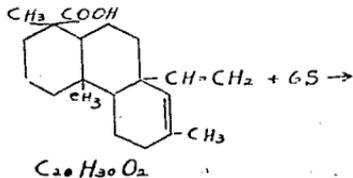


con puntos de fusión cercanos a 142-144°C.

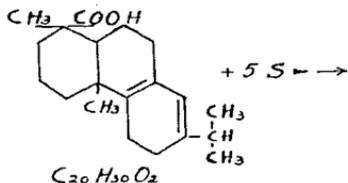
Los ácidos sápicos del *Pinus marítima* (7) y del *P. palustris* (22), han sido separados en ácidos *d*-pimárico y *l*-pimárico. El primero es estable (33), mientras que el último es bastante inestable por ser fácilmente oxidado y por isomerizarse por el calor o por ácidos minerales a ácido abiótico (7).

Como los dos ácidos son constituyentes primarios de las oleoresinas, conviene el nombre de pimáricos, propuesto por Vesterberg en 1890 (11), hay que tener en cuenta que el ácido lábil (l-pimárico), no es el antípoda óptico del d-pimárico, por lo que de acuerdo con Hasselstrom y Bogert, se le llama l-sapiético, aunque el verdadero ácido l-pimárico aparentemente no haya sido descrito aún.

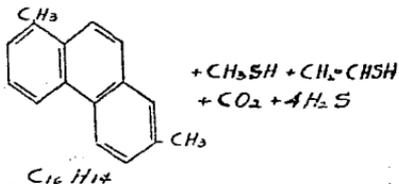
Según esta nomenclatura, se llamarán "ácidos pimáricos", únicamente a aquellos que dan lugar al pimantreno cuando se funden con azufre o selenio y "ácidos sapiéticos" o "abiéticos" a los que tratados de manera similar dan lugar al reteno.



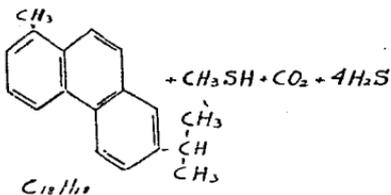
Acido d-pimárico



Acido l-sapiético



Pimantreno



Reteno.

La proporción en que estos ácidos se encuentran en las oleoresinas, varía grandemente a causa de la inestabilidad del l-sapiético.

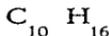
Köhler (16), trabajando con los cristales obtenidos de la re-

sina cosechada entre la albura y la corteza del *Picea excelsa*, y que por lo tanto, no había sido expuesta a la luz ni al aire, encontró ácido l-sapiético puro, conteniendo relativamente pequeñas cantidades de ácido d-pimárico. Su análisis arrojó un 99.0% de ácido l-sapiético y un 1.0% de ácido d-pimárico.

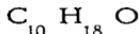
En resumen: los ácidos sapiénicos consisten principalmente en una mezcla de ácidos d-pimárico y l-sapiético, estando siempre este último en mayor proporción.

COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEITES ESENCIALES DE LA TREMENTINA.

La fracción volátil de la trementina, conocida como aguarrás; está compuesta principalmente por hidrocarburos de la serie terpénica



y alcoholes



derivados por hidratación de los hidrocarburos .

Los principales terpenos contenidos en el aguarrás son alfa - y beta-pineno y dipenteno. Entre los alcoholes el alfa - terpineol es el más abundante.

Arbusov (1), analizando trementinas rusas obtenidas del *P. silvestris*, reporta un contenido de 18-20% de aguarrás con la composición siguiente:

Alfa - Pineno	60-70%
Caranos	15-20%
Compuestos de alto punto de ebullición	7.4%

Palkin y sus colaboradores (24), reportan para el aguarrás estadounidense, la siguiente composición promedio:

Alfa - Pineno	58-65%
Beta - Pineno	30 %
Dipenteno, terpineno y terpinoleno	2 %
Eteres fenólicos	1 %
Esteres y ésteres fenólicos	2 %

En algunos aguarraces se encuentran hidrocarburos alifáticos,

como en el *Pinus coulteri*, para el cual, Mirov (20) ,reporta el siguiente análisis:

l - Alfa - Pineno	30-35%
l - Beta - Felandreno	35-45%
n - Undecano	10 %
n - Heptano	5 %

En los aguarrares mexicanos, tenemos, según Iriarte (14), para el *P. hartwegii*, de Río Frio,

Beta - Pineno	52 %
Limoneno	42 %

para el *P. pseudostrobus* (pino lacio), de Uruapan, Mich., No. 10.

Alfa - Pineno	90 %
---------------------	------

para el *P. montezumae* (pino "tepahcuara" en tarasco):

d - Alfa - Pineno	95 %
-------------------------	------

para el *P. leiophylla* (en Michoacán pino chino):

d - Alfa - Pineno	95 %
-------------------------	------

b).—La breá. Su composición química.

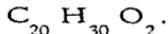
La fracción sólida de la oleoresina del pino que queda en los aparatos de destilación después de separara el aguarrás con arrastre con vapor de agua, se conoce con el nombre de breá.

Su color varía desde el amarillo claro hasta el pardo obscuro. En el comercio se conocen estos diferentes grados de coloración con las letras siguientes en orden ascendente d color: X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E y D. Su aspecto es vítreo, su fractura conoidal, su punto de fusión es aproximadamente 80°C, su número ácido cercano a 160 y su número de saponificación 165 (8).

Los componentes de la breá han sido objeto de muchas investigaciones desde hace cerca de cien años. Sin embargo, la naturaleza de algunos de sus componentes ácidos se ha venido a establecer recientemente. Aún hoy no es posible precisar cuantitativamente cuáles ácidos resinicos están presentes en la breá. Estas investigaciones son particularmente difíciles dada la inestabilidad de los ácidos primarios al calor y a los ácidos minerales.

Entre los ácidos mejor conocidos actualmente y cuya estructura ha quedado establecida, figuran el ácido abiético y el d-pimárico, ambos de la familia terpénica y cuya estructura puede derivarse de la regla del isopreno.

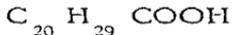
EL ACIDO ABIETICO. Ries en 1824 aisló un ácido cristalino de la oleoresina del pino. Dos años después Baup obtuvo un ácido cristalino del Pinus abies que él llamó ácido abiético. Trammendorf en 1835 fué el primero en establecer la composición del ácido abiético,



El ácido abiético no es un constituyente original de las se-

creciones de los árboles, se llega a él como producto de transformación de los ácidos naturales primarios, especialmente del l-sapíético, en el curso de la preparación y tratamiento de la brea, posiblemente a través de una serie de formas intermedias (10). La brea parece ser una mezcla de ácidos en diferentes estados de transformación y una pequeña cantidad de sustancia neutra llamada reseno.

Los ácidos o'corresínicos o sapínicos originales, son muy sensibles a la acción de los ácidos minerales y al calor y fácilmente se oxidan al aire. Los cambios ocurren durante el almacenamiento y bajo la influencia del suave tratamiento térmico que envuelve la destilación con vapor de los aceites esenciales de la trementina cruda. No es cosa fácil de determinar si la sustancia aislada aún bajo las condiciones más benignas posibles es un constituyente primario, pero sí se ha podido caracterizar un cierto número de ácidos diferentes que aparentemente pertenecen a esta categoría. Aproximadamente todas estas sustancias tienen la misma composición del ácido abiético, esto es



y son convertibles en dicho ácido bajo la influencia del calor o por tratamiento con ácidos.

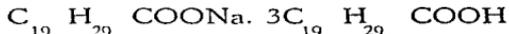
Para proceder al estudio de la estructura del ácido abiético ha sido necesario proceder a prepararlo en el más alto grado de pureza posible.

Cuando se disuelve brea en alcohol diluido o en ácido acético a temperaturas moderadas, no se depositan cristales de ácido abiético y la solución no responde a los ensayos de precipitación para esta sustancia, pero sí se puede obtener una considerable cantidad de ácido abiético después de haber hervido las soluciones por algún tiempo (10).

Ruzicka y Meyer prepararon el ácido abiético destilando brea al alto vacío (a menos de 1 m.m.) a 200-210°C. y obtuvieron un destilado vítreo (90%) que cristalizaba rápidamente en alcohol. Steele (29), lo ha obtenido por un método más viable y conveniente: una brea de buena calidad (no expuesta mucho tiempo a los agentes atmosféricos y de la más clara posible), se disuelve en ácido acético de 98% y la solución se hierve por dos horas, se filtra y se enfría. El ácido abiético se separa en condición cristalina y se obtiene en un aceptable estado de pureza y con rendi-

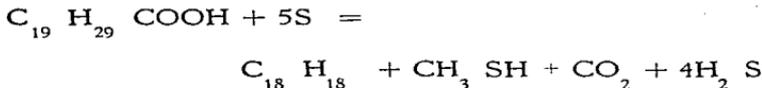
miento cercano al 40% después de una recristalización en ácido acético. Ruzicka ha adoptado el método de Steele después de encontrar que el material preparado por este camino (p. de f. 159-161°C., con poder rotatorio de -77°) fué enteramente comparable con el obtenido por destilación al alto vacío.

Otro método depende de la formación de una sal cristalina del ácido de composición



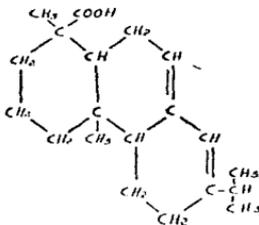
(p. de f. 175°C.). Este complejo es escasamente soluble en alcohol mientras que la sal normal de sodio se disuelve fácilmente en este medio y no tiende a cristalizar. La sal ácida nos provee de un medio conveniente para aislar el ácido abiético, pero es necesario primero isomerizar la breca a fin de obtener una precipitación. (15). En el método de Dupont y en el procedimiento más recientemente modificado de Parkin y Harris (23), la breca se isomeriza hirviendo una solución del material en alcohol con ácido clorhídrico. Después de la adición de la cantidad adecuada de sosa, la sal de sodio se separa en condición cristalina. Los ácidos libres (p. de f. 170-174°C., con poder rotatorio de -102°), se obtiene fácilmente y con buen rendimiento por este camino, pero es indudable que el material es idéntico con el producido por los métodos anteriormente descritos. Los ácidos minerales pueden producir isomerizaciones secundarias.

La estructura del ácido abiético ha sido objeto de numerosas e interesantes investigaciones. Vesterberg (32), en 1903, al hacerlo reaccionar con azufre obtuvo reteno como compuesto principal, estableciendo el arreglo de 18 de los 20 átomos de carbono del ácido resínico. La reacción principal se representa por la ecuación:



Fieser (10), sugirió la posición para el grupo metílico nuclear y Vocke (34) la del grupo carboxilo en la misma posición que el metilo del reteno. La posición de las dobles ligaduras quedó establecida hasta 1932, gracias sobre todo a los trabajos de Ruzicka.

Actualmente se acepta como fórmula para el ácido abiético la siguiente:



ACIDO DEXTROPIMARICO.—El ácido d-pimárico se ha reconocido presente en la brea desde 1874 (3). Hasselstrom y Bogert (11) lo han encontrado en las oleorresinas de varios pinos y abetos y puede reconocerse por la insolubilidad de sus dihidrocompuestos en metanol. Su composición química ha sido estudiada por Ruzicka y sus colaboradores al mismo tiempo que la del ácido abiético. La principal diferencia entre los ácidos d-pimárico y abiético, es que el primero en vez de un grupo isopropilo en



tione un grupo metilo, y además un grupo vinilo en



RESENO.—Se conoce con el nombre de reseno a la pequeña cantidad del acompañante neutro de los ácidos de la brea, vagamente caracterizado y al que se atribuyen actividades catalíticas. (15).

Smith (28), ha reportado como componentes normales de las secreciones originales y que por lo tanto no se forman por oxidación o polimerización, un 10% de sustancias neutras, en la parte no volátil de las oleorresinas de los pinos, y en la que incluye reseno, ésteres y sustancias acuosolubles.

Balas, citado por Wise (35), encontró en el reseno del *Pinus palustris* y del *P. maritima*, los siguientes componentes:

Sustancia	Fórmula	Constantes físicas
<i>Pinus palustris</i>		
Hidrocarburo	$C_{27}H_{46}$	p. de f.: $60^{\circ}C$
Terpeno trisíclico	$C_{20}H_{32}$	p. de eb.: $192-195^{\circ}$; $n_D^{20} 1.5106$; $[\alpha]_D = +8.4$
Alcohol diterpénico	$C_{20}H_{32}O$	
Reseno fisiolamarufo	?	p. de f.: 117° ; p.M. 798-830; $[\alpha]_D = +16.1$
<i>Pinus maritima</i>		
Hidrocarburo	$C_{27}H_{46}$	p. de f.: 68.5
Sesquiterpeno bisíclico	$C_{15}H_{22}$	p. de eb.: $190-193^{\circ}$; $[\alpha]_D = -8.8$; $n_D^{20} = 1.5011$
Diterpeno trisíclico	$C_{20}H_{32}$	p. de eb.: $188-192^{\circ}$; $d_4^{25} 0.9576$; $n_D^{25} 1.5252$
Alcohol diterpénico	$C_{20}H_{32}O$	
Alcohol sesquiterpénico bisíclico	$C_{15}H_{22}O$	p. de eb.: 153.8 ; $d_4^{25} 0.9695$; $n_D^{25} = 1.5071$
Reseno	?	p. de f.: 112° ; p.M. 825; $[\alpha]_D = +5.2$

Resumiendo, lo expuesto, es posible afirmar que los componentes principales y ordinarios de la brea son: el ácido abiético (precedente de l-sabiético) que suele constituir hasta el 90% (26) el ácido d-pimárico que en la trementina bruta no expuesta al sol ni al aire llega a estar presente en cantidades tan relativamente pequeñas como el 1%; y el reseno en proporciones que varían entre 0.8% (Gammay) y 10% (Smith) (28).

BIBLIOTECA CENTRAL
U. S. G. S.

c).—El anhídrido maléico.

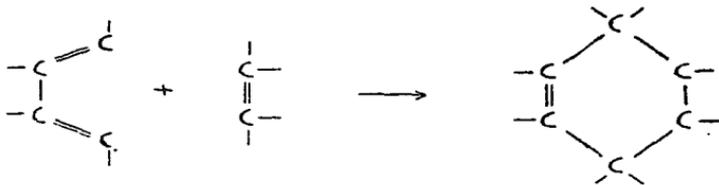
Su obtención por oxidación catalítica del pineno.

Se ha visto, al hablar de los aceites esenciales líquidos de la trementina, o sean los aguarraces, que su principal componente es el pineno. Este terpeno es susceptible de ser oxidado en el estado líquido por los agentes ordinarios del laboratorio para dar lugar a diferentes compuestos (12). Se han publicado pocos datos sobre la acción del oxígeno del aire sobre los vapores de los terpenos a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores. Clark y Hawkins (5), llevaron a cabo esta oxidación con pineno puro, obteniendo anhídrido maléico. Usaron como catalizador pentóxido de vanadio depositado sobre piedra pómez e hicieron pasar sobre él una cantidad medida de aire. Estudiaron la influencia de tres variables: temperatura de reacción, velocidad de paso y relación de oxígeno a hidrocarburo en la mezcla reaccionante. Los rendimientos máximos fueron obtenidos a 426°C, con una velocidad de paso de 6470 litros por hora y una relación molecular de oxígeno a pineno de 11.6. En estas condiciones, obtuvieron un rendimiento de 29.3% de anhídrido maléico o sea, 34.68% de ácido maléico.

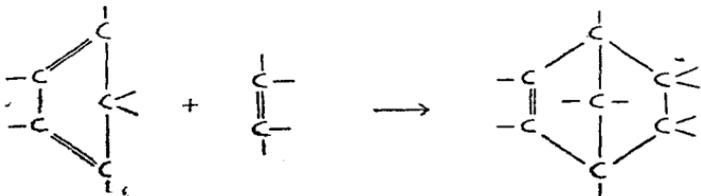
d).—La resina maléica.

Una de las industrias que emplean fuertes cantidades de brea, es la de pinturas y barnices. Pero algunas de las características físicas y químicas de este producto, tales como su bajo punto de fusión, su poca dureza y su número ácido relativamente alto, evitan su empleo directo. Se ha tratado de obviar estos inconvenientes introduciendo varias modificaciones en la estructura química de su principal componente: el ácido abiótico. La función ácido del ácido abiótico, es susceptible de reaccionar con los óxidos y bases alcalinos y alcalinotérreos para dar lugar a los jabones metálicos, pero éstos tienen el inconveniente de ser parcialmente solubles en los aceites y en los disolventes ordinarios de pinturas y barnices, por lo que se prefiere esterificar el ácido abiótico con alcoholes mono o polihídricos tales como la glicerina, el pentaeritritol, etc., con lo que logra reducir el número ácido de 160 a 8 ó 10.

Por otra parte, se trató de incrementar la magnitud molecular del nuevo éster, aprovechando las reacciones de adición del tipo Diels-Alder (6). Una estructura diénica (A), unida con una olefina o estructura olefínica (B), bajo condiciones apropiadas, forma una estructura cíclica (C), la que generalmente llama "aducto".



Tienen lugar otras variaciones cuando el dieno es un compuesto cíclico, en vez un simple hidrocarburo de cadena lineal: en este caso resulta un derivado bicíclico.



En 1936, Ellis obtuvo una patente (9) para estos compuestos de adición que llamó "productos diénicos de la brea" en los que consideró "cualquier producto de adición brea-anhídrido maléico, o de los ésteres de tales productos diénicos con alcoholes polihídricos".

Teniendo en cuenta la fórmula anteriormente expuesta para el ácido abiético y siguiendo la secuela de formación de los productos diénicos, no es probable que la adición del anhídrido a la brea se efectúe por el mecanismo diénico, si se acepta para el ácido abiético la última fórmula propuesta. Se han llevado a cabo experiencias muy interesantes a este respecto. Wienhaus y Sandermann (36), encontraron que el anhídrido maléico y el ácido abiético no reaccionan a temperatura ambiente aun en presencia de disolventes, pero puede reaccionar a 130-140°C., formando cristales de los productos de adición con punto de fusión de 227°C. Bacon y Ruzicka encontraron que el ácido l-sapiético reacciona cuantitativamente con el anhídrido maléico en solución de benceno a temperatura ambiente para dar un producto de adición que funde a 215°C, con poder rotatorio de -29° . Este producto es idéntico al formado previamente del ácido abiético por Ruzicka, de Graaf y Müller.

Para explicar esto, Bacon y Ruzicka suponen que no todo el ácido l-sapiético se convierte en abiético y que a altas temperaturas tiene lugar la regresión de la tendencia usual del ácido l-sapiético a formar abiético; se mantiene esta regresión en equilibrio con una pequeña cantidad de ácido l-sapiético que continuamente se elimina por la formación del producto de adición con el anhídrido maléico.

II.—MATERIALES Y METODOS.

a).—Materia prima.

Se utilizaron muestras de trementinas recolectadas de dos especies diferentes de pinos del municipio de Cotija, Mich. La recolección se efectuó en la primavera de diez ejemplares de cada especie, que tenían un diámetro promedio de 45 cms.

b).—Métodos de análisis.

La trementina original fué sometida a un arrastre con vapor de agua para separar la fracción volátil de la porción sólida.

A la **fracción volátil** —aguarrás— se le determinaron las siguientes constantes físicas:

Peso específico.—Se utilizó un picnómetro Sprengel (31), corrigiendo el resultado a 20°C según fórmula de la Dirección General de Normas (27).

Índice de refracción.—Se determinó con el refractómetro de Abbe (31), haciéndole la corrección correspondiente a 20°C (27).

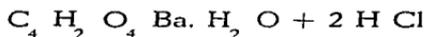
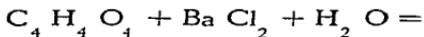
Poder rotatorio específico.—El poder rotatorio específico fué determinado por medio del polarímetro de Laurent (31), con tubo de 10 cms.

d - Alfa - pineno.—El contenido de d - alfa - pineno en el aguarrás del P. michoacana se determinó tomando la fracción que destila entre 145 y 150°C y a 585 m.m. de mercurio, e identificándolo por la vía química, mediante la formación del cloronitrosito, siguiendo el método de Wallach (citado por Iriarte) (14). Para formararlo se enfría perfectamente con una mezcla frigorífica, una so-

lución de 50 grs. de la esencia, 50 grs. de ácido acético glacial y 50 grs. de nitrato de amilo, y se le agregan gradualmente 15 ml. de ácido clorhídrico de 33%. El cloronitrosito se separa pronto en forma cristalina y se obtiene bastante puro, filtrándolo a la trompa y lavándolo bien con alcohol.

El anhídrido maléico.—El anhídrido maléico se recogió en agua y se analizó como ácido maléico. Cualitativamente se identificó de la siguiente manera: se evapora una porción a un pequeño volumen, se trata con carbón decolorante, se extrae con éter, se evapora este último y se disuelve el residuo en alcohol caliente; se agrega benceno hasta precipitación incipiente y se deja enfriar y cristalizar. Los cristales se filtran y se secan a 110°C, y se les determina punto de fusión. Una parte de la solución alcohólica de ácido maléico se coloca a la luz brillante del sol y se le añade una gota de ácido bromhídrico; éste isomeriza el ácido maléico a fumárico que precipita. Se cristaliza en agua y se seca. Se le determina punto de fusión.

Para el análisis cuantitativo, se toman alícuotas de 50 ml. de solución; se alcalinizan ligeramente con amoníaco y se añaden 10 ml. de solución de cloruro de bario al 10% y 200 ml. de alcohol de 96%. Precipita el maleato de bario monohidratado (18), según la reacción:



Se seca a 110°C y se pesa.

Como el ácido clorhídrico disuelve el precipitado, la reacción se lleva a cabo en medio alcalino. La sal de bario es soluble en agua caliente (30) y poco soluble en agua fría, pero insoluble en alcohol, por lo que se hace indispensable la adición de este último, para que se forme bien el precipitado. Se disuelve en ácido clorhídrico diluido y caliente y se cuantifica el bario al estado de sulfato por método ordinario (21).

La breca.—A la breca se le determinó punto de fusión por el método capilar (31); número ácido, disolviendo una cantidad cuidadosamente pesada en un disolvente compuesto de partes iguales de etanol y tolueno y titulando con potasa alcohólica. El nú-

mero de saponificación se obtuvo disolviendo una muestra de peso conocido en el mismo solvente, añadiendo un exceso de potasa alcohólica, poniendo a reflujo por tres horas y valorando el exceso de potasa con clorhídrico valorado. En ambos casos se usó como indicador fenolftaleína. (19).

La resina maléica.—Siguiendo un procedimiento análogo se determinaron las mismas constantes a las resina maléica.

III.—PARTE EXPERIMENTAL.

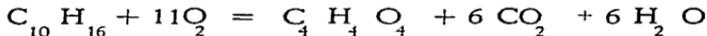
Las trementinas, objeto de este estudio, homogeneizadas lo mejor posible, se sometieron a la destilación con arrastre con vapor de agua. Se promediaron los contenidos en brea, aguarrás e impurezas.

A las muestras de aguarrás provenientes de la misma especie de pino, se les determinaron sus constantes físicas.

Al aguarrás del P. michoacana se le determinó el contenido de pineno.

Oxidación catalítica del aguarrás.—Los vapores del aguarrás del P. michoacana, se oxidaron siguiendo técnicas semejantes a las de Clark y Hawkins (5), a temperaturas que variaron entre 300 y 500°C., usando como catalizador pentóxido de vanadio depositado sobre piedra pómez.

La reacción que tiene lugar entre el oxígeno y el pineno, según los autores anteriormente citados es la siguiente:



El procedimiento para llevarla a cabo, consiste en hacer pasar cierta cantidad de aire —corriente primaria— por el aguarrás para arrastrarlo, completar el volumen de aire con una corriente secundaria, llevar la mezcla a la zona de catálisis donde se verifica la reacción a la temperatura deseada, y recoger finalmente el producto en frascos lavadores.

Descripción de cada una de las partes del dispositivo empleado. Fig. 1.

1.—Medición de la cantidad de aire.—Se usó un manómetro diferencial de agua 1, construido con un tubo de vidrio 1 cm. de diámetro interno, con un tubo capilar en 2. Se calibró con la corriente de una compresora, midiendo, para un tiempo dado y una diferencia manométrica determinada, el volumen de agua desalojado.

2.—Se colocó en seguida un frasco lavador 3, con ácido sulfúrico concentrado para secar el aire; un tubo en U, 4, con cal sodada para eliminar el anhídrido carbónico y otro tubo en U, 5, con cloruro de calcio anhidro para quitar el resto de agua y evitar que se condensara en las paredes del serpentín dificultando su secado y dar lugar a una fuente de error al pesarlo.

3.—Se colocó a continuación una T. 6, que divide el volumen total de aire en dos corrientes: la primaria 7, que tiene por objeto arrastrar el aguarrás y la secundaria 8 que da paso al excedente de aire. Se debe cuidar que la espuma producida por el burbujeo de la corriente primaria no alcance en ningún momento a arrastrar fracciones líquidas hasta el tubo 10.

4.—Un carburador 9, compuesto de un serpentín y un frasco donde el aire burbujea en el aguarrás; el primero para llevar el aire a la temperatura deseada y el segundo para verificar el arrastre. Ambos forman una sola pieza de vidrio Pyrex, fácil de separar del resto del dispositivo para poderlo pesar antes y después de cada operación. Esta parte y el tubo de reacción que se describe en seguida, se unen por medio del tubo 10 de juntas esmeriladas. El carburador permanece sumergido en hielo picado durante el tiempo que dura cada experiencia.

5.—Un tubo de reacción 11, donde se coloca el catalizador, y que está sumergido en una mezcla eutéctica de nitratos de sodio, de potasio y de calcio, contenida en un recipiente de aluminio rodeado de una doble capa de asbesto, una resistencia eléctrica, cuatro capas más de asbesto y una de arena que lo separa del recipiente externo. La temperatura del baño salino se midió con un termómetro térmico "cromel-alumel" unido a un pirómetro.

6.—Un par de frascos lavadores 13 y 14, conteniendo 70 y 80 ml. de agua destilada respectivamente, donde se recoge el producto de la reacción, una llave de purga 15 y una trompa de agua 16, para succionar el aire. La llave de purga tiene por ob-

jeto evitar, abriéndola, el tener que cerrar la llave de agua para suspender la operación y que por este motivo entre agua al sistema.

Funcionamiento.

Se empieza a calentar el baño salino antes de iniciar la operación. Se coloca en el carburador el líquido que va a ser oxidado hasta cubrir una tercera parte del tubo de burbujeo. El peso aproximado del líquido es de 10 grs. Se pesa el carburador con el líquido en balanza analítica y se coloca en su lugar, sumergiéndolo en hielo picado que tiene por objeto abatir la temperatura del aire y del aguarrás a fin de que el arrastre sea menor.

Una vez fundido el baño salino, se introducen en él, el par térmico y el tubo de reacción, conectándolo al resto del dispositivo. La temperatura en el baño se mantiene constante con la ayuda de una resistencia.

Cuando se ha llegado a la temperatura a la que se desea trabajar, se abre la llave de agua y se va cerrando la de purga lentamente, se abre la llave de agua y se va cerrando la de purga lentamente las dos corrientes de aire, primaria y secundaria de manera que no tenga lugar arrastre de aguarrás líquido, y se tomó un tiempo constante de una hora para cada operación a fin de que los resultados fueran comparables.

En el transcurso de la operación sólo hubo que hacer uno o dos ajustes en la resistencia para mantener la temperatura al valor deseado y en raras ocasiones fué necesario mover la llave de purga.

Al terminar la operación es necesario en primer lugar abrir completamente la llave de purga para evitar retroarrastres; desconectar, secar y pesar el carburador; sacar fuera del baño salino el tubo de reacción (esto únicamente como precaución); lavar con alcohol el tubo 17 y llevar este volumen y el contenido de los frascos lavadores a un matraz de 250 ml. y alorar.

Catalizador.

Se preparó por un método similar al de Milas y Walash (18): la piedra pómez, cuidadosamente lavada con ácido clorhídrico y con sosa, se partió en trocitos aproximadamente de 5x3x3 mm. Por otro lado, se pesaron 20 grs. de metavanadato de amonio técnico y se disolvieron en una mezcla caliente de un litro de agua

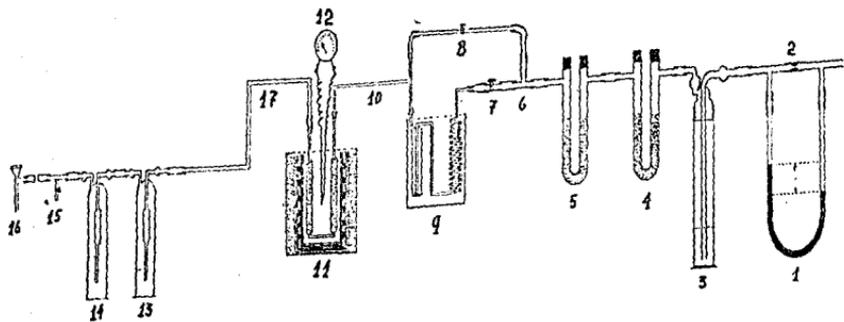


Fig. 1.

Estado 10mb

y 500 ml. de hidróxido de amonio. Esta solución se agregó lentamente a 45 grs. de la piedra pómez preparada, y en una cápsula se evaporó al baño maría hasta total eliminación del agua e impregnación de la piedra pómez con el metavanadato de amonio. Se calienta en seguida en baño de aire caliente con dos recipientes concéntricos hasta que tome color rojo ladrillo.

De acuerdo con los autores anteriormente citados (18), este catalizador es demasiado reactivo cuando está recientemente preparado, y tiende a oxidarse completamente, por lo tanto hay que colocarlo en el tubo de reacción y hacerle pasar cuanto antes una mezcla de aguarrás y aire por varias horas a 350-400°C., tratamiento que hará cambiar su color a gris acero.

El volumen libre del catalizador se determinó colocando la piedra pómez en el tubo de reacción y llenando los huecos con xileno. Se mide la cantidad de xileno necesaria y se relaciona a la que se necesita para llenar el tubo de reacción hasta el mismo nivel. Para llenar el tubo sin piedra pómez se necesitaron 40.65 ml. y para completar el volumen cuando tenía la piedra pómez, 31.35 ml., por lo tanto el volumen libre representa un 77% del volumen total.

A la breca se le determinaron: punto de fusión, número ácido y número de saponificación, procediéndose enseguida a esterificarla, en recipiente de aluminio (cuyas paredes servirán de catalizador), con la cantidad estequiométricamente necesaria de glicerina a 275°C.

La resina maléica.—A la breca así esterificada, se le determinaron de nuevo las mismas constantes físicas y se calculó la cantidad de anhídrido maléico necesaria para formar el compuesto de adición, sobre la base del peso original de breca y teniendo presente que ésta está constituida en un 90% de ácido abiético.

El anhídrido maléico y la breca esterificada se calentaron por tres horas a 230°C (13), determinándosele al producto resultante, las mismas constantes físicas que a los anteriores.

IV.—RESULTADOS.

Las trementinas arrojaron el siguiente análisis :

Tabla I

Año	1948	
	P. michoacana	P. cornuta
Arbol	71.70	80.07
% de brea	23.10	17.15
% de aguarrás	5.20	2.80
% de agua y pérdida	3.10	4.67
Relación brea a aguarrás	0.8486	0.8607
Peso específico del aguarrás	n_D^{20} 1.4668	1.4636
Índice de refracción	n_D^{20} +23.4	+33.0
Rotación específica	$[\alpha]_D^{25}$ 95 %	—
Contenido de d- α -pineno		

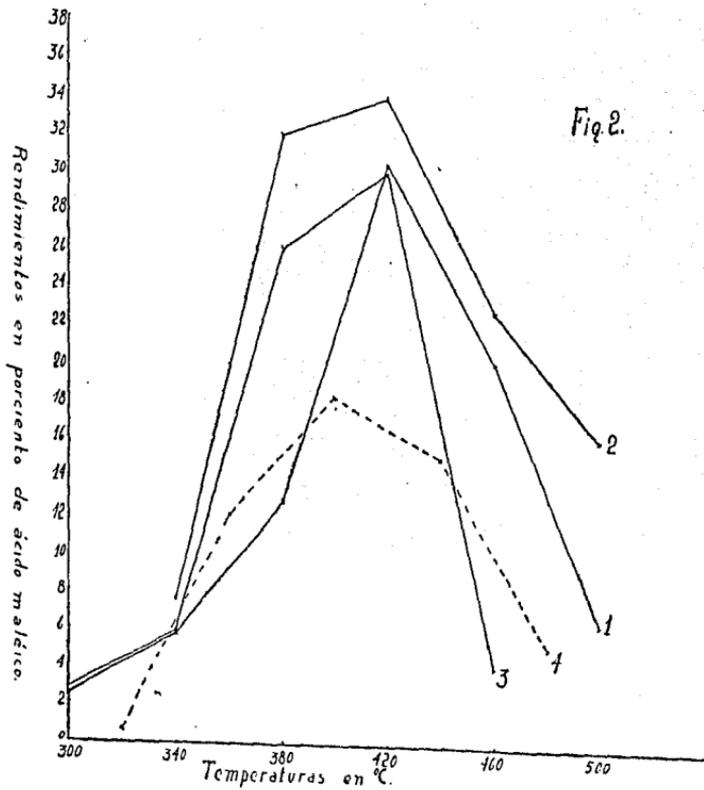
En la oxidación catalítica del aguarrás se reportan los siguientes resultados:

Exp No.	Peso del aguarrás arrastrado en grs.	Ml de NaOH 0.1N para la alícuota de 30 ml.	Peso de ácido málico en grs q. se debería haber concen. 100%	Peso en grs de ácido málico en los 250 ml.	Rend. de ac. málico en %	Temp en °C	Velocidad de flujo Co pingajo.
11	0.6836	0.30	0.5744	0.0239	2.1	300	106
12	0.5490	0.60	0.4677	0.0277	5.90	340	157
13	0.6518	1.50	0.5353	0.0717	12.91	380	111
14	0.8880	1.80	0.7566	0.374	30.58	420	80
15	0.9174	3.30	0.7816	0.1598	20.14	460	76
16	0.8888	1.20	0.7572	0.0600	7.92	500	87

Exp No.	Peso del aguarrás arrastrado en grs.	Ml de NaOH 0.1N para la alícuota de 30 ml.	Peso de ácido málico en grs q. se debería haber concen. 100%	Peso en grs de ácido málico en los 250 ml.	Rend. de ac. málico en %	Temp en °C	Velocidad de flujo Co pingajo.
21	0.7460	1.00	0.6356	0.0483	7.60	340	147
20	0.3350	2.00	0.2854	0.0273	3.04	380	327
19	0.6374	3.80	0.5405	0.1870	34.04	420	170
18	0.5302	2.20	0.4688	0.1075	2.90	460	195
17	0.7197	2.50	0.6129	0.1072	16.30	500	157

Exp No.	Peso del aguarrás arrastrado en grs.	Ml de NaOH 0.1N para la alícuota de 30 ml.	Peso de ácido málico en grs q. se debería haber concen. 100%	Peso en grs de ácido málico en los 250 ml.	Rend. de ac. málico en %	Temp en °C	Velocidad de flujo Co pingajo.
25	0.4688	0.35	0.3994	0.0708	27.1	300	217
24	0.6406	0.90	0.5458	0.0271	4.96	340	371
25	0.3048	0.35	0.2597	0.0678	26.10	380	650
26	0.2574	0.30	0.2193	0.0663	30.38	420	815
27	0.3712	0.60	0.3163	0.0775	4.24	460	528

Exp No.	Peso aguarrás arrastrado en grs.	Peso ácido málico precipitado en grs. 100%	Peso del ácido málico en grs. del material de base.	% ac. málico por volumen del BaSO_4 con BaSO_4 .	% ac. málico por volumen de BaSO_4 con BaSO_4 .	Error entre volum. y gravi.
14	0.8880	0.7566	0.0260	2.73	0.8855	28.1
15	0.9174	0.7816	0.0851	2.43	0.9577	19.0
16	0.5502	0.4688	0.2592	1.80	0.4005	21.5
17	0.6344	0.5405	0.0440	3.75	0.0717	33.0
20	0.3350	0.2854	0.0490	3.70	0.0366	31.9
25	0.3048	0.2597	0.0344	2.85	0.0267	25.6
26	0.2574	0.2193	0.0249	2.44	0.0256	29.0



Datos obtenidos en la oxidación del aguarrás de Rio Frio

Exp. No.	Peso de aguarrás arrastrado en grs	MI de NaOH 0.1N usados para titular 50ml	Velocidad de paso para un rendimiento de 100%	Peso ac. málico valorado en los 250 ml.	Peso ac. málico valorado en los 250 ml.	Pend. efectiva de ac. málico %	Temp. en °C	Relación molecular O ₂ consumido
23	0.5860	0.15	0.4993	0.0430	0.86	320	16.3	
24	0.3654	1.30	0.3713	0.0577	12.11	560	29.4	
25	0.7882	4.00	0.6204	0.1160	18.69	400	1.49	
26	0.4440	2.00	0.3785	0.0580	15.33	440	2.42	
27	0.5656	0.85	0.4802	0.0276	5.15	480	1.90	

Tabla VIII. Constantes físicas de la breca de la breca esterificada con olicerina y de la resina málica

	punto de fusión	Número Acido	No saponific.
Breca	75-80°	160	211
Breca esterificada	86-90°	5	134
Resina málica	125-128°	35	183

V.—DISCUSION.

1.—**Métodos analíticos.**—Como se puede observar en los datos reportados en la Tabla V, no es posible determinar con exactitud el contenido de ácido maléico multiplicando directamente el peso de éste precipitado en forma de sal de bario, por el factor de conversión maleato de bario monohidratado a ácido maléico. Los resultados obtenidos fueron indistintamente altos o bajos, ya sea porque el precipitado ocluyera impurezas o perdiera su agua de cristalización durante el secado. Fué necesario disolver el precipitado con ácido clorhídrico diluido y caliente y cuantear el bario al estado de sulfato. Como es más rápida una titulación directa del ácido formado, se compara la determinación volumétrica directa con sosa décimo normal, usando como indicador fenolftaleína, con el método gravimétrico. El cuanteo gravimétrico se efectuó solamente para aquellas muestras que tuvieron el mayor contenido en ácido maléico a fin de que los errores de manipulación no aumentaran considerablemente al trabajar con cantidades demasiado pequeñas. Los resultados no son de la precisión que fuera de desearse, por más que se procuró proceder con sumo cuidado, debido en buena parte a las pequeñas cantidades de sustancia con que se trabajó. Los valores obtenidos en los análisis volumétricos son ligeramente más altos que los obtenidos por métodos gravimétricos, lo cual hace pensar en la formación de otros productos ácidos no precipitables como sales de bario. Desde luego el anhídrido carbónico podía ser una fuente de error al disolverse en agua y dar lugar a la formación de ácido carbónico y la consecuente precipitación del carbonato. Pero esto se eliminó, hirviendo las muestras antes de proceder a su análisis. Se buscó también ácido oxálico, alcalinizando la solución y añadiendo cloruro de calcio. Se dejó en reposo durante un día y no se advirtió la formación de precipitado.

2.—**Condiciones de experimentación.**—En la oxidación catali-

tica del aguarrás, se estudiaron dos variables: la temperatura de reacción y la velocidad de paso. La primera leída directamente en el pirómetro y tomada del baño salino donde está sumergido el par térmico.

La velocidad de paso se expresa, como los litros de aire que en condiciones normales, pasan por hora y por litro de espacio catalizador.

Se calculó mediante la siguiente ecuación: (5)

$$U = \frac{V_e}{V_c \cdot t}$$

en donde:

- U = Velocidad de paso.
- V_e = Volumen total de los gases reaccionantes que pasan litros y en condiciones normales.
- V_c = Volumen del espacio catalizador, en litros. Está dado por la cantidad de xileno que se necesita para llenar los huecos que quedan en el tubo de reacción una vez que se ha llenado con el catalizador: 0.03135 para estas experiencias.
- t. = Duración del ensayo en horas. (Una hora para cada una de estas experiencias).

Se escogieron tres velocidades de paso distintas: 1810, 2690 y 4890 litros por hora para las experiencias realizadas con el aguarrás de alto contenido en pineno. Como se puede observar en las curvas 1, 2 y 3 de la gráfica, los rendimientos máximos se obtuvieron alrededor de los 420°C. y para la velocidad de paso de 2690 litros por hora. No se determinó un mayor número de puntos a temperaturas intermedias entre las anotadas por deficiencia de precisión en el pirómetro empleado.

En el caso del aguarrás de Río Frío, se tomaron a propósito temperaturas comprendidas entre cada una de las que se tomaron para las determinaciones con aguarrás michoacano, en busca del punto de máximo rendimiento. A pesar de haber empleado la velocidad de paso con que se obtuvieron rendimientos más altos, o sea, 2690 litros por hora, los resultados en el caso del aguarrás de Río Frío fueron más bajos que los obtenidos con el aguarrás del P. michoacano en todas las ocasiones, como puede observarse al comparar la curva 4 con la 2.

Relación molecular oxígeno a pineno.—No fué posible mantener una relación molecular de oxígeno a pineno constante por deficiencia en el control de la temperatura del baño en que está sumergido el carburador, y porque no se pudo mantener constante la cantidad de aire de la corriente primaria, debido a que al ir siendo arrastrado el aguarrás y disminuir por lo tanto la altura de la columna que tienen que atravesar las burbujas, irá siendo cada vez mayor la cantidad de aire que pase por esta corriente primaria.

Rendimientos.—Por cuanto toca a los rendimientos obtenidos, al compararlos con los de Clark y Hawkins, hay que tener presente que en estas experiencias, no fué posible obtener una velocidad de paso mayor de 4890 litros por hora por falta de una compresora, y que los volúmenes libres de catalizador fueron, para Clark y Hawkins, del 60% y para estas experiencias del 77%.

Los autores citados reportan en su "Camino No. 53", un rendimiento de 29.3% en anhídrido maléico o sea 34.68% en ácido maléico, para una velocidad de paso de 6470 litros por hora y una temperatura de 426°C. El rendimiento máximo en estas experiencias se obtuvo en la No. 19, con un 34.09% de ácido maléico, para una velocidad de paso de 2690 litros por hora y una temperatura de 420°C.

VI.—CONCLUSIONES.

- 1a.—Es posible obtener anhídrido maléico directamente de los aguarraces que contienen un alto porcentaje de pineno.
- 2a.—Es conveniente emplear volúmenes adecuados de aire para oxidar el aguarrás.
- 3a.—Un aumento en la superficie libre del catalizador, puede compensar una disminución en la cantidad de aire empleado.
- 4a.—La temperatura óptima para la oxidación catalítica del aguarrás en la fase vapor, se encuentra entre 380 y 420°C.
- 5a.—Es posible llevar un control analítico directo de la marcha de la reacción por valoración directa con sosa, teniendo presente que los resultados que se obtengan serán ligeramente altos.
- 6a.—El alto contenido de alfa - pineno en los aguarraces michoacanos los hace ser una materia prima cuya transformación química en productos de mayor valía es urgente, ya que en su aprovechamiento principal —disolvente de pinturas— tiende a ser desplazado por disolventes sintéticos más económicos.
- 7a.—Si se obtiene el anhídrido maléico por oxidación catalítica del aguarrás en la fase vapor, es perfectamente viable en nuestro medio elaborar resinas maléicas a partir de trementina.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.—**Arbusov** B. A. y B. M. Mikhailov. J. prakt. Chem. **127**, 1, (1930). (1930) Chem. Abs. "Oxidation of d - delta 3 — carene and Chem. Abs. "Oxidation of d - delta 3 — carene and alpha - pinene with perbenzoic acid and peracetic acid". **24**, 4285
- 2.—**Black** A. P. y S. M. Thronson. "Oleoresin from Individual Trees of Slash and Longleaf Pine". Ind. Eng. Chem. **26**, 66, (1934).
- 3.—**Caillot**, Bull. Soc. Chi. (2), **21**, 387, (1874). Citado por Matiello J. Vol. I. Raw Materials for Varnishes and Vehicles. Pag. 209. John Wiley & Sons, Inc. London. 1943.
- 4.—**Cid** y **Bergman** M. "La Resinación como una Industria de Provenir para México". Boletín Bimestral de la Dirección General Forestal y de Caza. Vol. 13. No. 2. (1942).
- 5.—**Clark** C. K. y J. E. Hawkins. "Oxidation of Pinene to Maleic Anhydride". Ind. Eng. Chem. **33**, 1177, (1941-).
- 6.—**Diels** O. y **Alder** K., British Patent 300130 (5, Nov. 1927).
- 7.—**Dupont**, Bull. Soc. Chim. (4), **29**, 718, (1921). Citado por Hasselstrom y Bogert. Ver cita 11.
- 8.—**Ellis** C. "The Chemistry of Synthetic Resins". Reinhold Publ. Co. N. Y. (1935).
- 9.—**Ellis** C. U. S. Patent 2 063 542 (8, dic., 1936).
- 10.—**Fieser** L. F. "Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene". Reinhold Publ. Co. N. Y. (1937).
- 11.—**Hasselstrom** T. y M. T. Bogert. "An Investigation of Certain

Sapinic Acids Obtained from Various Species of Pine and Spruce". J. Am. Chem. Soc., **57**, 2118, (1935).

- 12.—**Heusler** F. "The Chemistry of the Terpenes". P. Blakiston's Sons & Co. N. Y. (1902).
- 13.—**Hovey** A. G. y T. S. Hodgins. "Reactions of Maleic Anhydride with Abietic Acid and Rosin". Ind. Eng. Chem., **32**, 272, (1940).
- 14.—**Iriarte** J. "Contribución al Estudio de la Esencia de Tremantina en Algunas Especies de Pinos de México". Tesis. E. N. C. Q. U. N. A. de M. (1944).
- 15.—**Kesler** C. C., A., Lowly y W. F. Faragher. "Purification of Abietic Acid from Rosin and Preparation of Some of its Derivatives". J. Am. Chem. Soc. **49**, 2898, (1927).
- 16.—**Köhler**, J. prakt. Chem. **85**, 534, (1912). Citado por Hasselstrom y Bogert. Ver cita 11.
- 17.—**Ley Forestal**. Diario Oficial de la Federación del 10 de enero de 1948. México.
- 18.—**Milas** N. A. y W. L. Walsh. "Catalytic Oxidations". Ind. Eng. Chem. **57**, 1389, (1935).
- 19.—**Matiello** J. "Protective and Decorative Coatings". Vol. V. Analysis and Testing Methods. John Wiley & Sons, Inc. N. Y. 1943.
- 20.—**Mirov** N. T. "Composition of Gum Turpentine of Coulter Pine". Ind. Eng. Chem., **38**, 405, (1946).
- 21.—**Orozco** F. "Análisis Químico Cuantitativo". Imprenta Universitaria. México. 1944.
- 22.—**Palkin** S. y T. H. Harris "The Resin Acids of American Turpentine Gum. The Preparation of the Pimaric Acids from *Pinus palustris*". J. Am. Chem. Soc., **55**, 3677, (1933).
- 23.—**Palkin** S. y T. H. Harris. "The preparation of l-Abietic Acid (Schulz) and Properties of Some of its Salts". J. Am. Chem. Soc., **56**, 1935, (1934).
- 24.—**Palkin** S. U. S. Dept. of Agr., Tech. Bull. 276 (1932).
- 25.—**Palmer** R. C. "Production of Naval Stores from Waste Wood". Chem. Met. Eng., **37**, 289, (1930).

- 26.—**Ruzicka L.** y **J. Meyer.** *Helvetica Chim. Acta.*, **5**, 315, (1922).
Chem. Abs., "Higher Terpene Derivatives. II Abietic Acid". **16**,
2500, (1922).
- 27.—**Secretaría de Economía Nacional.** Dirección General de Nor-
mas. Norma del Aguarrás. México.
- 28.—**Smith W. S.** "Production of Clean Gum Rosin". *Ind. Eng. Chem.*
28, 408, (1936).
- 29.—**Steele L. L.** "Abietic Acid and Certain Metal Abietates". *Ind.*
Eng. Chem., **44**, 1333, (1922).
- 30.—**Ullmann F.** *Enciclopedia Química Industrial.* Tomo IV. Pag.
129. Gustavo Gili. Barcelona, 1931.
- 31.—**Velarde A., M. Dellín y M. Velasco.** "Técnica Física" Apuntes.
E. N. C. Q., U. N. A. de M. (1939).
- 32.—**Vesterberg.** *Ber.*, **36**, 4200, (1903). Citado por Fieser. Ver cita
No. 10.
- 33.—**Vesterberg.** *Ber.*, **38**, 4125, (1905). Citado por Fieser. Ver cita
No. 10.
- 34.—**Vocke.** *Ann.* **497**, 247, (1942). Citado por Fieser. Ver cita No.
10.
- 35.—**Wise L. E.** "Wood Chemistry". Reinhold Publ. Co. N. Y. 1944.
- 36.—**Wionhaus y Sandermann.** *Ber.*, **69B**, 2202 (1936). Citado por
Hovey y Hodgins. Véase cita No. 13.