

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

38

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS LIPIDOS
DE SCHISTOCERCA PARANENSIS**

LETICIA JIMENEZ RAMON

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

M-172297

- 1 9 7 3 -



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:		PROFESOR FRANCISCO GIRAL GONZALEZ
VOCAL:	"	FRANCISCO SANCHEZ VIESCA
SECRETARIO:	"	JORGE REYES LOPEZ
1er SUPLENTE:	"	BERTHA SOTO DE VILLATORO
2do SUPLENTE:	"	SOCORRO SALAS TAVARES

Sitio donde se desarrolló el Tema: Laboratorio de Fitoquímica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química UNAM.

SUSTENTANTE: LETICIA JIMENEZ RAMON
ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO GIRAL G.
SUPERVISOR TECNICO: DR. JORGE REYES LOPEZ.

A MIS PADRES :

Como Ofrenda de mi Cariño, Respeto y

Admiración.

A mis Hermanos y Abuelita

A Mis Maestros y Amigos.

Maestra Magdalena Acosta un Bello ejemplo
de Humanidad.

Al Equipo con quién compartí cinco años de
mi vida.

Este trabajo se realizó con el auspicio de una Beca otorgada por la UNAM y bajo el asesoramiento Técnico del Dr. Jorge Reyes López, a quién agradezco su paciencia y ayuda.

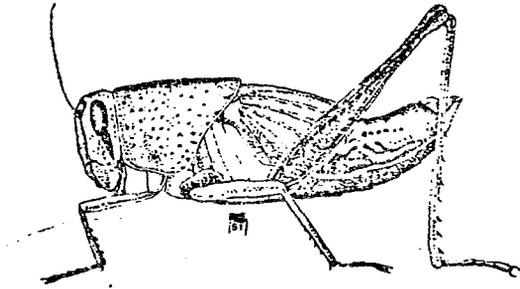


FIG. 35. Langosta *Schistocerca paranensis*, en la fase de saltón.

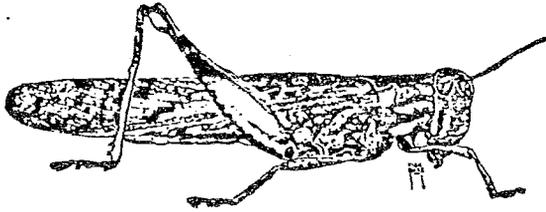


Fig. 36. Adulto de la langosta voladora (*Schistocerca paranensis* Burm.).

INDICE

	Pág.
1. - Introducción -----	1
2. - Parte Teórica -----	3
3. - Parte Experimental -----	20
4. - Resultados -----	42
5. - Conclusiones -----	50
6. - Espectroscopía -----	51
7. - Bibliografía -----	70

INTRODUCCION

El estudio de la Langosta emigrante americana tiene sus orígenes desde la época Colonial, en la cual, por referencias obtenidas de los códices es posible registrar la existencia de invasiones de ésta plaga; aunque existe la teoría de que la langosta influyó mucho en la destrucción de los Imperios Tolteca y Maya en épocas anteriores.

Así, ha quedado en nuestra memoria la existencia del chapulín ó langosta representando graficamente a un lugar, origen y esencia de la Mexicanidad y su tradición, que ahora llamamos Chapultepec, y que era designado por nuestros antepasados como el Chapul-Tepetl (Cerro del Chapulín).

En el período Colonial las medidas tomadas contra la langosta consistían en la acusación ante la Santa Inquisición del insecto, el cuál era excomulgado.

El principal problema con el que se enfrentaban las autoridades en el siglo XIX para combatir a las infestaciones de langosta era el fanatismo de la gente, ya que consideraban la plaga como un castigo de Dios y pensaban que se trataba de un animal sagrado ya que tiene una impresión en el esternón en forma de cáliz.

A partir de éste siglo, el estudio biológico intenso sobre ésta-

especie de langosta, clasificada científicamente como Schistocerca para nensis, entre una de las variedades existentes, ha permitido combatirla y reducir su área de existencia a sólo 6 entidades en nuestro País.

Estas entidades : Yucatán, Veracruz, Tabasco, Chiapas, Campeche y el Territorio de Quintana Roo se encuentran bajo el control del Departamento de Sanidad Vegetal.

La langosta es un insecto omnívoro, aunque prefiere determinadas plantas para su alimentación, entre las cuales predominan gramíneas, compuestas y malváceas. Su habitat está constituido por zonas cuyas alturas son menores a 2000 metros, de preferencia con clima tropical en las cuáles fácilmente proliferan en forma de plagas ó manchas.

Pertenece al grupo de los hemimetábolos, que se caracterizan por su metamorfosis incompleta; tiene hábitos terrestres y presenta respiración traqueal, la hembra es un poco más grande que el macho y presentan seis mudas, siendo las fases de saltón y adulto las de mayor voracidad. (1).

El estudio químico sobre las grasas de ésta especie fué iniciado por el Dr. Francisco Giral en 1954, enfocando el estudio a la presencia de azufre en ésta fracción del insecto. (2).

PARTE TEORICA

Bajo el título de lípidos se encuentran englosados un conjunto de productos naturales los cuales químicamente son ésteres formados por ácidos grasos y alcoholes, que dependiendo de sus grupos funcionales adicionales se pueden clasificar perfectamente (3).

Bioquímicamente, como constituyentes de los organismos animales y vegetales son sustancias energéticamente hablando muy potentes, ya que su degradación permite la liberación de una cantidad considerable de energía utilizable; podemos así hablar de lípidos de reserva constituyentes de tejido adiposo; ó de lípidos a nivel celular como constituyentes de la membrana celular (como fosfolípidos permitiendo continuidad en fases acuosas y orgánicas) ó actuando también como protectores debido a sus propiedades [estudios realizados indican la presencia de lípidos con altos puntos de fusión en organismos que viven a elevadas temperaturas a diferencia de aquellos que viven en climas fríos] (4)

Desde el punto de vista referente a los seres vivos podemos hablar de lípidos exógenos y endógenos siendo los primeros los que se obtienen de fuentes externas debido a la alimentación, y los segundos aquellos que el propio organismo sintetiza. Así, hablando de los insectos podemos adelantar que el medio que los rodea va a influir directamente so-

bre la composición de sus lípidos.

El cuerpo graso de los insectos tiene dos funciones definidas: de reserva y para metabolismo intermediario (5).

La principal razón de los estadios larvarios en algunos insectos, particularmente los holometábolos, parece ser la acumulación de un suplemento adecuado de todos los sustratos que se requerirán para la histogénesis de la forma adulta, además de poder ser utilizados en su movimiento: es gracias a los lípidos de reserva que el insecto puede hacer vuelos prolongados. Aunque debemos mencionar que para que éstos lípidos sean utilizados es necesaria la presencia de las enzimas específicas para el desdoblamiento de ellos. [Se han descrito lipasas y fosforilasas como constituyentes de los insectos (6)] (5).

Desde el punto de vista químico, existen varias clasificaciones de lípidos, dependiendo de la complejidad del estudio.

A continuación condensamos las clasificaciones hechas por Gilbert (7), Hilditch (3) y Goldberg (8).

A. Lípidos Simples:

1. - Grasas neutras que son ésteres de glicerol y ácidos grasos principalmente de cadena larga que pueden ser monoglicéridos, diglicéridos ó triglicéridos.

2. - Ceras que son ésteres con alcoholes monohídricos de ca-

dena larga.

3. - Esteres de esteroides (esterol más ácido graso).

4. - Esteres formados entre glicerol y uno de los siguientes -
alcoholes: palmítico, estearílico u oleílico.

B. Lípidos Compuestos: son ésteres con uno ó más grupos funcionales:

1. - Fosfoglicéridos ó Fosfolípidos. - Son ésteres de ácido fos-
fórico (libre ó combinado) y el oxhidrilo libre de un diglicérido ó mono-
glicérido.

El grupo fosfato de los fosfolípidos puede encontrarse como:

a) éster con una base nitrogenada (fosfatidil-etanolamina, fos-
fatidil-serina, lecitina).

b) éster con inositol (fosfatidil-inositol).

c) con el ácido fosfórico libre (ácido fosfatídico) ó sus sales -
cálcicas ó magnésicas.

d) grupo fosfato esterificado con una base nitrogenada, pero -
uno de los oxhidrilos de la glicerina esterificado con un grupo vinilo de -
derivado de un ácido graso (plasmalógenos).

2. - Esfingolípidos. - Los ácidos grasos se presentan como -
amido derivados del amino alcohol no saturado esfingosina, y son de va-
rios tipos:

a) Esfingomielinas. - El grupo alcoholico primario está com -

binado con un éster de fosforil-colina.

b) Cerebrósidos. - La esfingosina está presente como un glucósido con una hexosa, generalmente galactosa.

3. - Sulfolípidos. - Compuestos lipídicos que contienen azufre y que Goldberg (8) clasifica según la forma en que se encuentra el azufre en:

a) Sulfatados. - En los que el azufre se encuentra como éster sulfúrico y que pueden ser: mucopolisacáridos sulfatados, sulfatos de esteroides, sulfatos fenólicos, sulfatos de bilirrubina, sulfatos de colina, etc.

b) aquellos compuestos liposolubles que contienen azufre con enlace covalente.

4. - Complejos de lípidos con proteínas. - Lipoproteínas.

C. Derivados de los Lípidos. - Son productos de A y B que aún presentan características lipídicas:

a) Ácidos Grasos.

b) Alcoholes de cadena larga.

c) Esteroles.

d) Terpenos.

e) Hidrocarburos.

NATURALEZA DE LOS LIPIDOS EN INSECTOS.

1. - Glicéridos. - No hay duda que el principal componente lipídico en los insectos como en otros animales son los triglicéridos, si pensamos en ellos como en una fuente secundaria de energía, que proviene de la degradación de los ácidos grasos por el proceso de la β oxidación dentro de la mitocondria permite múltiples ventajas al organismo que los contiene, ya que puede almacenarlos y utilizarlos solo en caso de emergencia.

Ahora bien, en diferentes especies se han descrito valores hasta de un 80% de triglicéridos respecto al extracto lipídico, aunque vale la pena recordar que este contenido va a depender de factores como: estado fisiológico, edad, tamaño, medio ambiente y método de extracción, principalmente. Así también hay informes en los cuáles se observa un alto contenido de ácidos grasos libres, lo cual se ha objetado diciendo que no se han tomado las debidas precauciones para inhibir la actividad de la lipasa (9).

2. - Acidos Grasos. - Los ácidos grasos protoplasmáticos generalmente varían de C_2 a C_{34} en la longitud de la cadena y están en su mayoría compuestos por un número par de átomos de carbono, y donde el oleico se ha señalado como más abundante.

Los isómeros de los ácidos grasos pueden ser de tipo cis-trans, por la posición del doble enlace ó por ambas características.

Hay una extensa variedad de ácidos grasos incluyendo los ramificados, saturados y no saturados hasta con seis dobles enlaces, hidroxi-saturados, hidroxi-no saturados y cíclicos.

Los ácidos grasos saturados con C_{10} ó menores, son líquidos a temperatura ambiente, fáciles de manejar en situaciones experimentales aunque más susceptibles a auto-oxidación.

Todos los ácidos grasos a excepción del acético tienen una densidad menor que uno. Generalmente están esterificados aunque es posible encontrarlos en los tejidos en forma de sus sales catiónicas.

Incluimos en la Tabla I algunos tipos de ácidos grasos.

Hasta hace algunos años, el estudio de la composición de ácidos grasos en insectos no había sido totalmente posible debido a los problemas que presentaba la oxidación de los ácidos grasos insaturados; en la actualidad, gracias a la cromatografía de gases ha sido posible efectuar el estudio más intensamente y las comunicaciones han comenzado a ser más completas.

Labremont y Blum (10) han identificado así en el gorgojo 23 ácidos grasos variando la cadena desde C_6 hasta C_{20} de los cuales 8 (mirístico, palmítico, palmitoleato, heptadecanoato, estearato, oleato, linoleato y linolenato) constituyen el 98% del total; hay un 62% de ácidos

TABLA I ACIDOS GRASOS SATURADOS.

No. de átomos de Carbono	Nombre común	Punto de fusión	Punto de ebullición	P. eb. ester metílico	Origen
4	Butírico	-7.9	162	102	en grasas de leche de mamíferos
5	Isovaleriánico	-51	174	117	grasas de delffny de marsopa
6	Caproico	-3.2	206	15/2	grasas de leche y de semillas de palmas.
8	Caprílico	16.3	239	45/2	grasas de leche y de semillas de palmas
10	Caprílico (Caprílico)	31.3	269	77/2	grasas de leche, semillas de - palmas, aceite de cabeza de ballena.
12	Láurico	43.9	130/1	100/2	grasas de semilla de Lauráceas, de palma (coco), y en la leche.
14	Mirístico	54.4	149/1	114/1	Miristicáceas, grasas de semilla de Irvingia (Simarubáceas)
16	Palmítico	62.9	167/1	136/1	en practicamente todas las grasas de frutos de palmas.
18	Estearico	69.6	184/1	156/1	muy distribuido.
20	Aráquico (Araquídico)	75.4	204/1	180/1	cantidades mínimas en grasas de semillas de Leguminosas (sebo Rambután 35%) y en Sapindáceas.
22	Behénico	80.0	262/15	225/5	Cantidades menores en varias grasas de semillas (aceite de - ajonjolí 6%)
24	Lignocérico	84.2	--	--	cantidades menores en grasas de semillas (aceite de cacahuate - 6%).
26	Cerótico	87.7	--	--	ceras de plantas, raro en grasas
28	Montánico	90.9	--	--	cera de abeja y otras ceras.
30	Melísico	93.6	--	--	cera de abeja y otras ceras.

ACIDOS GRASOS NO SATURADOS CON UNA DOBLE LIGADURA.

10	Caproleico	--	142-8/15	115-6/12	grasa de leche de rumiantes.
12	9-Dodecenoico	--	--	--	grasa de leche de rumiantes.
14	Miristoleico	--	--	108-9/1	grasa de semilla de Pycnanthus Kombo (23%), aceite de ballena, Leche de rumiantes.
16	Palmitoleico	-.5 a 0.5	--	134-5/1	aceites de animales marinos.
18	Petroselinico	30-33	208-10/10	--	Umbelíferas y Araliáceas, aceite de semilla de perejil (75%).

TABLA I (Continuación)

No. de átomos de Carbono.	Nombre Común	Punto de Fusión	Punto de ebullición.	P. eb. ester metílico	Origen
18	Oleico	16.3	153/.1	152.5/1	más común, 40% de todos los ácidos grasos, oliva y almendras 75%
18	Vaccénico	39.5 (trans)		--	pequeñas cantidades en depósitos animales y grasas de leche.
20	Gadoleico	23.5	--	--	Aceites marinos (bacalao)
20	Gondoico	--	--	--	Aceites marinos.
22	Cetoleico	--	--	--	Aceites marinos.
22	Erúxico	33.5	241-3/5	169-79/1	Tropeoláceas y Crucíferas (aceite de colza 50%).
24	Selacoleico	40-2	--	--	Peces, cerebrósidos cerebrales.
26	Ximénico	--	--	--	aceite y grasa de semilla de Ximena, aceite de sebo de madera.
30	Luméquico	--	--	--	grasa de semilla de X. americana

ACIDOS GRASOS NO SATURADOS CON DOS DOBLES LIGADURAS.

10	Estilígnico	--	--	--	aceite de Estilingia (5%)
18	Linoléico	-5;	202/1.4	149.5/1	muy distribuido, aceite de algodón 45%.
20	11, 14 Eicosadienoico.	--	--	--	Fosfátidos cerebrales.
22	13, 16 Docosadienoico	--	--	--	aceite de colza.

ACIDOS GRASOS NO SATURADOS, CON TRES DOBLES LIGADURAS

16	Hiragónico	--	108-90/15	--	aceite de sardina.
18	6, 9, 12, Octadecatrienoico	--	--	--	algunas grasas de semillas de la Familia de la Primavera nocturna.
18	Linoléico	-11	157-8/	184/4	muchos aceites secantes (aceite de linaza 35-65%).
20	5, 8, 11 Eicosatrienoico.	--	--	--	Fosfátidos cerebrales.
20	8, 11, 14 Eicosatrienoico.	--	--	--	Aceite de hígado de especies de tiburones.
22	7, 10, 13 Decosatrienoico.	--	--	--	Fosfátidos cerebrales.

TABLA I (Continuación)

No. de átomos de Carbono.	Nombre Común	Punto de Fusión	Punto de ebullición.	P. eb. ester metílico	Origen
ACIDOS GRASOS NO SATURADOS, CON CUATRO O MAS DOBLES LIGADURAS					
16	Hexadecatetraenoico	--	--	--	aceite de sardinas
18	Moróctico	--	--	--	Fosfátidos adrenales, cerebrales y hepáticos; pequeñas cantidades en grasas animales.
20	Araquidónico	-49.5	--	--	Lípidos cerebrales.
20	5, 8, 11, 14, 17 Eicosapentaenoico	--	--	--	
22	4, 7, 10, 13 Docosatetraenoico	--	--	--	Fosfátidos cerebrales.
22	4, 10, 13, 16 Docosatetraenoico	--	--	--	Fosfátidos de órganos.
22	7, 10, 13, 16 Docosatetraenoico	--	--	--	Fosfátidos cerebrales
22	4, 7, 10, 13, 16 Docosapentaenoico.	--	--	--	Fosfátidos cerebrales
22	Clupanodónico	--	--	160-75/1	aceite de Sardina
22	4, 7, 10, 13, 16, 19 Docosaheptaenoico	--	--	--	Fosfátidos cerebrales
24	Nisínico	--	--	--	aceite de sardina.
ACIDOS GRASOS NO SATURADOS CON DOBLES LIGADURAS CONJUGADAS.					
18	Eleosteárico	49	235/12	--	Rosácea y Euforbiácea (Aceite de Tung, madera china 72-82%).
18	Punfícico (alfa)	44	--	--	aceite de semilla de granada 72% y aceite de culebra.
18	Kamlolénico (alfa)	77-8	--	--	Euforbiácea (aceite de Kamala - 59%).
18	Licánico (alfa)	75	--	--	Rosáceas (aceite de Oiticica Cacahuananche 75%).
18	Parinárico (alfa)	86	--	--	Rosácea y Balsaminácea (grasa de semilla de Parinariun laurium 56%)
ACIDOS GRASOS NO SATURADOS SUSTITUIDOS, GRUPO EPOXI O HIDROXI					
18	Ricínoléfico	5.5	--	--	Euforbiácea, Oleácea (aceite de ricino 91-94%).
18	9-hidroxi-12	--	--	--	Apocinácea (aceite de semilla de Estrofantus genus 7-14%)
18	Vernóléfico	--	--	--	Compuestas, Euforbiáceas (grasa de semilla de Vernonia antelmíntica 70%).

TABLA I (Continuación)

No. de átomos de Carbono	Nombre Común	Punto de Fusión	Punto de Ebullición	P. eb. ester metílico	Origen
ÁCIDOS GRASOS NO SATURADOS CON TRIPLE LIGADURA O TRIPLE Y DOBLE LIGADURA.					
18	Tartrírico	50.5	--	--	Simarubiácea. Varias especies de genus.
18	Ximénico (Santalíco)	--	--	--	Olacáceas-Santaláceas y especies de Sántalo (40-95%)
18	Isánico (Eritrogénico)	--	--	--	Olacáceas. aceite de Isano (ácido principal).
ÁCIDOS GRASOS DE CADENA CERRADA					
19	Tuberculoestéarico	11	--	--	Lípidos de M. tuberculosis.
16	Hidnocárpico	60.5	--	203/20	grasas de semillas de Hidnocarpus.
18	Chaulmúgrico	68.5	--	227/20	grasas de semillas de Hidnocarpus.
18	Górlico	6.0	--	219/12	grasas de semillas de Hidnocarpus.

grasos que contienen por lo menos un doble enlace, donde el ácido palmítico constituye el 31% mientras que el oleico llega al 30%; todos éstos a excepción de palmitoleato, heptadecanoato y estearato fueron identificados por Anders (11) en Drosophila melanogaster por la técnica de cromatografía en papel.

Es interesante mencionar el trabajo de Barlow (12) quien mediante cromatografía de gases analizó 30 especies de insectos (Tabla II); desafortunadamente sólo un análisis fue hecho en la mayoría de las especies debido a la falta de material.

La conclusión de Barlow fué que la composición de ácidos grasos es característica de cada especie. Barlow también sugiere que el estadio del insecto interfiere muy poco en la composición de ácidos grasos; parece haber una relación entre el grado de insaturación y la temperatura a que el tejido se encuentra. Se ha encontrado una gran proporción de ácidos grasos no saturados en Culex tarsalis (13) cuando crece a baja temperatura; además la exposición a la luz también tiene influencia, los días cortos producen mayor grado de insaturación.

3.- Hidrocarburos y ceras.- Se ha demostrado que la cutícula de insectos está compuesta por lípidos organizados que juegan un importante papel en la regulación del agua y que éstos están acomodados en la superficie del insecto en forma de una monocapa.

Los informes al respecto son variados y solo mencionaremos

Composición de Acidos Grasos en algunos Insectos

Insect	Stage	% fatty acid ¹							
		12	14	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Coleoptera									
<i>Calosoma calidum</i> (Fabricius)	adult	<1	2	18	5	2	30	21	21
<i>Harpalus caliginosus</i> (Fabricius)	adult	—	2	13	2	2	23	58	—
<i>Sitona scissifrons</i> (Say)	adult	—	1	10	3	10	50	12	14
<i>Leptinotarsa decemlineata</i> (Say)	pupa	1	1	11	1	10	25	32	19
<i>Trirhabda virgata</i> Lec.	adult	10	1	9	1	13	16	25	25
<i>Pyropyga decipiens</i> Harris	adult	25	2	11	1	10	42	9	—
<i>Tetraopis tetraophthalmus</i> (Forster)	adult	3	2	18	2	1	46	16	12
Neuroptera									
<i>Corydalus cornutus</i> (Linnaeus)	larva	21	10	22	11	6	14	8	8
Trichoptera									
Unidentified	larva	1	1	46	10	5	35	1	1
Homoptera-Aphididae									
<i>Dactynotus ambrosiae</i> (Thomas) S.L.	nymphs and adults	1	99	—	—	—	—	—	—
<i>Aphis pomii</i> de Gier	nymphs and adults	1	43	33	3	3	5	12	—
<i>Acyrtosiphon pisum</i> (Harris)	nymphs and adults	9	55	4	3	2	11	16	—
<i>Tuberolachnus salignus</i> (Gmelin)	nymphs and adults	4	78	3	3	3	5	4	—
<i>Pemphigus populicaulis</i> (Fitch)	nymphs and adults	3	53	24	1	4	4	11	—
Homoptera-other									
<i>Cicadidae</i> unidentified	adult	1	1	5	1	4	25	63	?
<i>Campylenchia latipes</i> (Say)	adult	99+	—	—	—	—	—	—	—
<i>Stictoccephala diceros</i> (Say)	adult	1	1	14	1	2	15	66	—
<i>Philaenus spumarius</i> (Linnaeus)	adult	12	1	11	1	4	48	23	—
Diptera									
<i>Agria affinis</i> (Fallén)	pupa	1	2	19	29	4	32	13	—
<i>Musca domestica</i> (Linnaeus)	pupa	1	4	28	21	1	19	25	1
<i>Drosophila melanogaster</i> Meigen	pupa	2	20	22	21	1	18	16	—
<i>Aedes aegypti</i> (Linnaeus)	pupa	1	3	20	19	6	35	16	—
<i>Hylemya brassicae</i> (Bouché)	pupa	1	4	15	60	—	20	—	—
Lepidoptera									
<i>Nymphalis antiopa</i> (Linnaeus)	pupa	6	<1	9	<1	7	11	11	35
<i>Galleria mellonella</i> (Linnaeus)	pupa	—	—	31	1	—	43	17	8
<i>Hyphantria cunea</i> (Drury)	pupa	—	1	24	4	1	41	5	24
<i>Calophasia lunula</i> (Hufnagel)	larva	—	1	18	2	6	24	15	34
Hymenoptera									
<i>Neodiprion sertifer</i> (Geoffroy)	larva	1	2	9	1	4	33	45	5
<i>Acanthomyops claviger</i> (Roger)	worker pupae	2	4	29	6	4	54	1	—
<i>Acanthomyops claviger</i> (Roger)	sexual pupae	98	1	1	—	—	—	—	—
Orthoptera									
<i>Melanoplus sanguinipes</i> (Fabricius)	adult	1	1	11	1	4	19	20	43

¹ Lauric (12:0), myristic (14:0), palmitic (16:0), palmitoleic (16:1), stearic (18:0), oleic (18:1), linoleic (18:2), and linolenic (18:3) acids are expressed as a percentage of their total. (—): not observed.
(from Barlow, 1964)

TABLA II

que en 1963 Gilby y Cox (14) encontraron en su análisis de la cutícula de Periplaneta americana, utilizando cromatografía de gases y en columna además de espectrofotometría de infrarrojo, que los hidrocarburos - constituyen un 75% de la cera cuticular y que sólo el 25% restante está constituida por ácidos grasos, aldehidos alifáticos, ésteres y trazas de alcoholes esteroides. El principal componente fué un dieno no conjugado C₂₇ (probablemente heptacosano 9, 18 dieno) grandes proporciones de hidrocarburos insaturados (Δ^{27}), ausencia de alcoholes excepto esteroides que constituyen menos del 1% de la cera total.

Esta ausencia de alcoholes no es característica de todos los insectos; se encuentra descrito un alcohol principal de C₃₀ y trazas de C₂₈ en Samia cynthia constituyendo el 93% del total de los lípidos cuticulares.

Hay otro tipo de hidrocarburos no asociados con cutícula, generalmente C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₉ y trazas de C₄₁ encontrados en el grillo mormón por Baker et al. (15) y Acree et al (16) han encontrado en Periplaneta americana: pentacosano, metil-pentacosano y heptacosadieno.

La función de estos hidrocarburos no es conocida pero se ha propuesto que probablemente estén involucrados en la síntesis de nuevos lípidos cuticulares después de cada muda.

4.- Compuestos isoprenoides. - Incluyen esteroides y terpenos -

nos que son compuestos relacionados a la unidad isoprénica $C_5 H_8$ y - que están clasificados como: monoterpenos (C_{10}), sesquiterpenos - - (C_{15}), diterpenos (C_{20}) y triterpenos (C_{30}).

Su importancia se debe a que constituyen hormonas o similares de hormonas en insectos.

Los insectos no son capaces de producir esteroides aunque sí son capaces de transformar unos en otros; ésto ha sido demostrado por los experimentos de Clayton (17) y Dadd (18) en los que la carencia de ciertos esteroides provoca fallas visibles en el metabolismo del insecto; incluimos en la tabla III los resultados obtenidos a éste respecto.

Se ha encontrado en insectos la presencia de: colesterol, - dehidrocolesterol, colestanol, ergostanol, sitosterol, estigmasterol, epicolestanol, coprostanol, zymosterol, ergosterol, entre otros; además de α y β pineno, citral, citronelal, geraniol etc.

Estos esteroides y terpenos sirven al insecto de diversas - maneras: algunos terpenos tienen funciones de defensa, mientras que los esteroides sirven como materia prima para la formación de hormonas necesarias para el insecto, entre las cuáles se han descrito los si guientes tipos:

a) Hormona cerebral. - Envía mensajes a las glándulas pro - torácicas y que se supone es colesterol unido a una proteína de la hemolinfa.

ESTEROLES COMO FACTORES DE CRECIMIENTO EN INSECTOS

Species	7-							Epi-choles-tanol	Copro-s-tanol	Zymo-sterol	Cholal-	Chola-	Ergo-sterol
	Choles-terol	Dehydro-choles-terol	Choles-tanol	Ergos-tanol	Sito-sterol	Stigma-sterol	Stigma-stanol				4-en-3-one	4-en-3 β -ol	
<i>Lucilia sericata</i>	+++	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	+
<i>Dermestes vulpinus</i>	+++	+++	0	-	0	-	-	-	0	0	-	0	0
<i>Tribolium confusum</i>	+++	+++	++	-	+++	-	-	-	-	+	-	-	+++
<i>Lastodernia sericornis</i>	+++	+++	++	-	+++	-	-	-	-	+	-	-	+++
<i>Silvanus surinamensis</i>	+++	+++	++	-	+++	-	-	-	-	++	-	-	++
<i>Plinus tectus</i>	+++	+++	++	-	++	-	-	-	-	+	-	-	+++
<i>Stepobium penicium</i>	+++	+++	++	-	+++	-	-	-	-	0	-	-	+++
<i>Ephesia kuhniella</i>	+++	+++	+	-	+++	-	-	-	-	0	-	-	++
<i>Attagenus piceus</i>	+++	++	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
<i>Phormia regina</i>	+++	-	-	-	+++	-	-	-	-	0	-	-	++
<i>Musca vicina</i>	+++	+	(0)	-	++	+	-	(0)	-	-	++	++	+
<i>Locusta migratoria</i>	+++	0	+++	-	+++	0	-	-	-	-	0	-	0
<i>Schistocerca gregaria</i>	+++	0	+++	-	+++	0	-	-	-	-	0	-	0
<i>Blattella germanica</i>	+++	(0)	-	++	++	++	-	-	-	-	0	-	+(0)
<i>---</i>	+++	0	++	-	+++	+++	-	-	-	-	-	-	0
<i>Gryllus domesticus</i>	+++	-	-	-	+++	++	-	-	-	-	-	-	+++
<i>Bombyx mori</i>	+	-	-	-	+++	++	-	-	-	-	-	-	0
<i>Aedes aegypti</i>	++	0	0	-	+++	-	-	-	++	0	0	-	+
<i>Tenebrio molitor</i>	+++	-	-	-	+++	+++	+++	-	-	-	-	-	+++
<i>Callosobruchus chinensis</i>	+++	-	+++	-	+++	+++	-	++	-	-	-	-	-
<i>Pyrausta nubilalis</i>	++	-	-	-	+++	+	-	-	-	-	-	-	+++
<i>Drosophila melanogaster</i>	+++	-	++	-	+++	-	-	0	-	-	++	-	+++
<i>Hylotrupes bajulus</i>	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

Bueno (+ + +) Moderado (+ +) Pobre (+) No Utilización (0)

(-) No estudiada

TABLA III

b) Hormona de muda (ecdisona). - Propuesta por Karlson (19), Hüber y Hoppe (20) de tipo esteroidal con cinco grupos oxhidrilos.

c) Hormona Juvenil. - Extraída inicialmente por Williams (21), tiene la función de transformar o pasar al insecto al siguiente estadio, se ha intentado identificarla y se ha propuesto que sea el farnesol, pero se han descrito, con la misma actividad, ciertos alcoholes isoprenoides, metil ésteres de éste tipo de alcoholes y el fitol.

d) Atrayentes sexuales (Feromonas). - Se han identificado y descrito de varios tipos:

1. - Acetato de trans-2-hexen-1-ol de la glándula abdominal de la chinche de agua tropical, Kethocerus indicus (22).

2. - Bombykol (hexadec-10,12-dien-1-ol), de Bombyx-mori (23).

3. - 10-acetoxy-7-hexadecen-1-ol, de la lagarta (polilla gitana) (24).

5. - Compuestos con azufre. - Encontrados en insectos por F. Giral (25) en 1941 por primera vez en la grasa de Taeniopoda auricornis; posteriormente J. Giral et al. (26) indicaron la presencia de azufre en la grasa de Melanoplus atlanis riley, y F. Giral (2) en 1954 encontró azufre en Schistocerca paranensis y en Taeniopoda picticornis. Estos resultados parecen indicar que el azufre en grasas de insectos es específico de la Subfamilia Catantopidae de los Acridioideos.

No hay azufre en la grasa de Sphenarium purpurascens (Pyrgomorphidae, Orthoptera) y tampoco en Lepidópteros y Coleópteros.

Las características que se han podido deducir de éste compuesto se basan en que se encuentra en la fracción neutra, que no está presente como fosfosulfátido ó como sulfato cíclico de colina (como se ha encontrado en algunos hongos) ya que la grasa no contiene fósforo ni nitrógeno; además de no ser detectable al tratamiento de ácidos y álcalis, lo que hace pensar que no se encuentre como ácido sulfónico ó compuesto del tipo del urothión y se presume que se trate de un compuesto de tipo éster sulfúrico (2).

Estos compuestos con azufre presentan toxicidad al ser inyectados intraperitonealmente al ratón, y dicha toxicidad es proporcional a la cantidad de azufre presente en el extracto, también presenta toxicidad en las ranas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los Puntos de Fusión fueron determinados en un aparato -
Fischer Jones, sin corrección de termómetro.

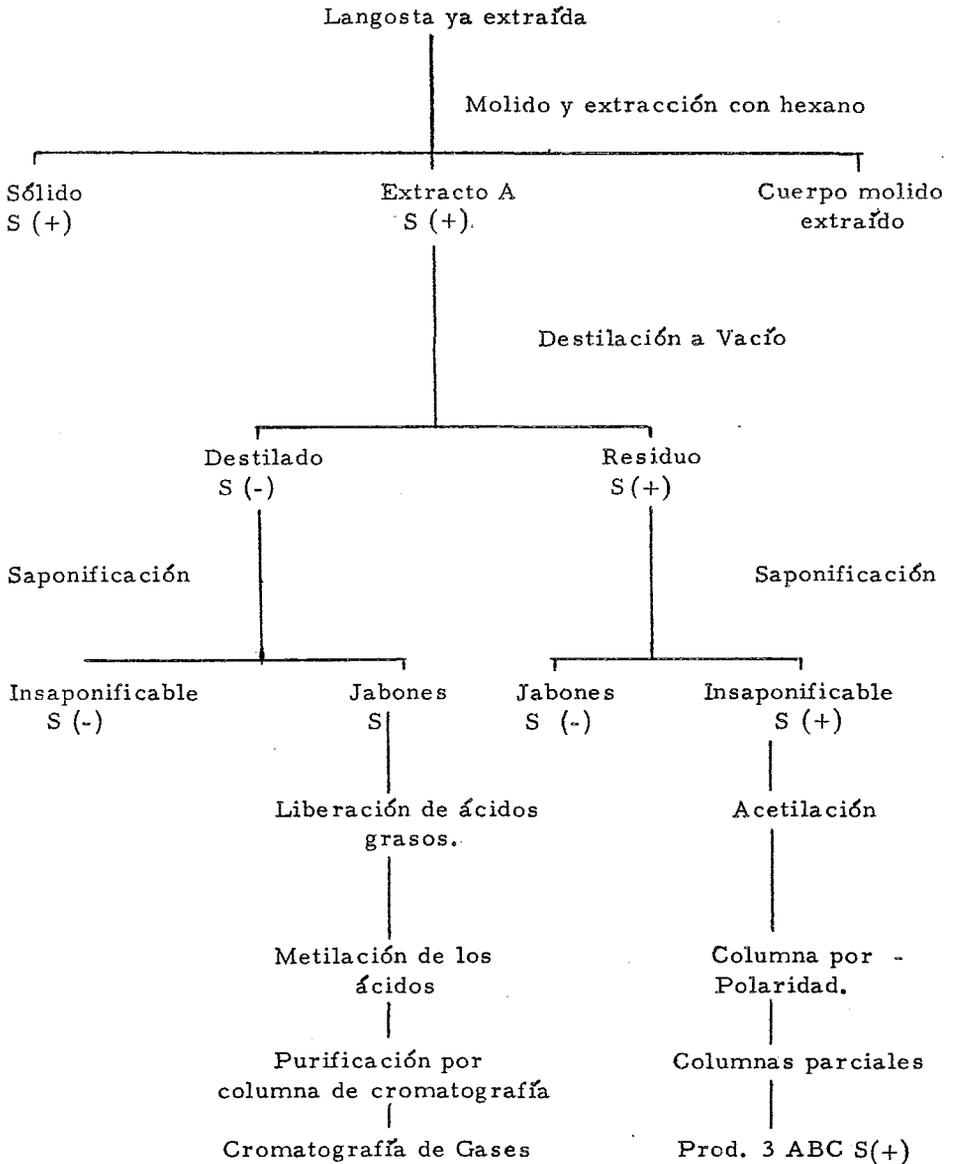
Los Espectros de Infrarrojo fueron obtenidos en la División
de Estudios Superiores de ésta Facultad en un aparato Perkin-Elmer -
337 en las condiciones que cada espectro indica.

Los Espectros de resonancia magnética nuclear fueron obte -
nidos en el Instituto de Química de la UNAM en un espectrómetro de -
NMR modelo Varian A-60 a los valores se reportan en ppm usando tetra
metil silano como referencia.

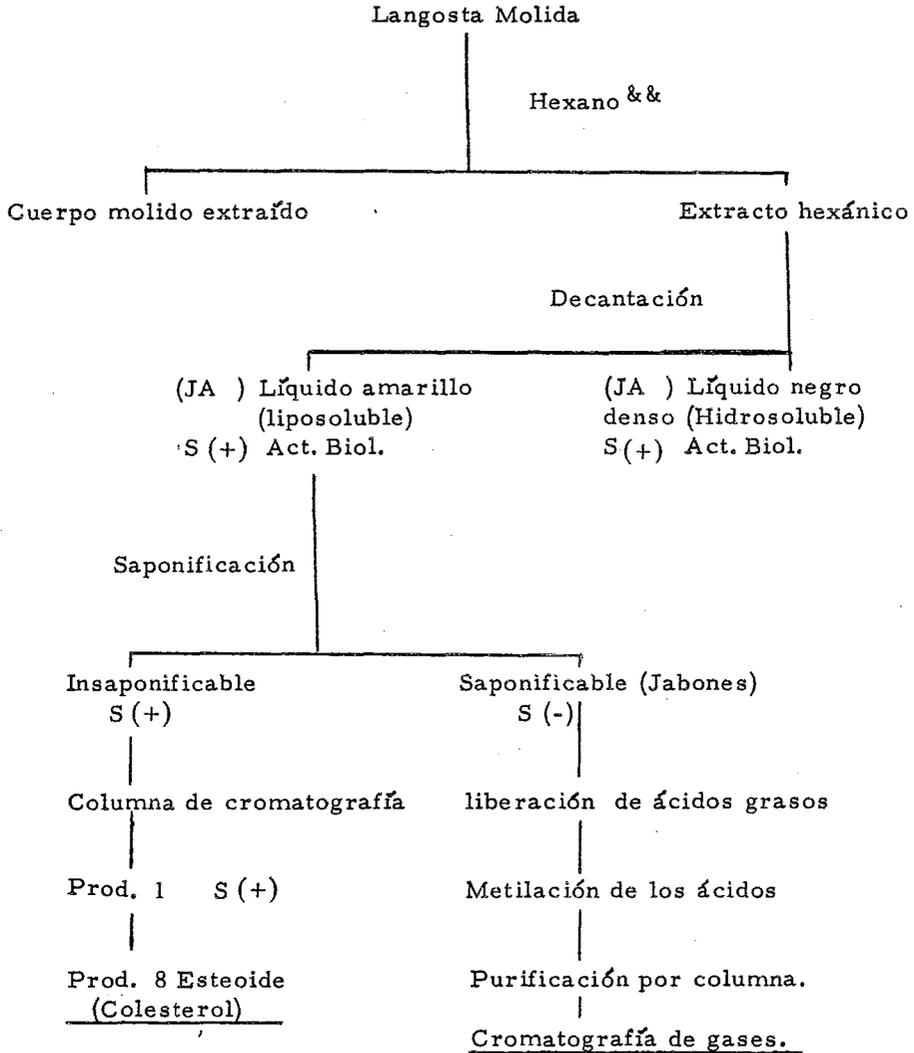
Los Espectros de Masas se obtuvieron en el mismo Instituto
en un espectrómetro Hitachi- Perkin-Elmer RMU-6 D.

Los cromatogramas de gases se procesaron en el Departa -
mento de Cromatografía de gases de la División de Estudios Superiores
de ésta Facultad en un aparato Varian aerograph 2700.

Proceso de Trabajo para el Residuo de Langosta.



Proceso de Trabajo para la Langosta Emigrante Americana. Lote Nuevo



&&. - Obtención de un sólido cristalino JA₂

PARTE EXPERIMENTAL

1. - Extracción:

El extracto con el que se efectuó la primera parte del trabajo fué obtenido a partir del residuo de 51.1 kg de langosta emigrante americana (Schistocerca paranensis) que anteriormente había sido extraída con hexano en la forma como se refiere en el trabajo de Tesis del Q. F. B. Carlos Ramón García (27).

Estos insectos fueron recolectados en la Región de Mérida, Yucatán y enviados por la Secretaría Nacional de Agricultura y fueron muertos sumergiéndolos en gasolina blanca.

Primeramente se trató de obtener un residuo homogéneo para lo cuál fué necesario moler los insectos utilizando una licuadora, obteniendo así una masa de consistencia pastosa, la cuál se procesó en la siguiente forma:

a) Una parte se extrajo calentando a reflujo 12 h, usando un matraz de 12 l de capacidad y hexano como disolvente; ésta operación se repitió de 3 a 4 veces hasta que el hexano estaba practicamente incoloro y una gota de éste sobre un papel filtro no dejaba huellas de la presencia de grasas.

b) La otra parte de la masa se puso en un aparato de extracción continua (Soxhlet) usando también hexano como disolvente, la extracción por cada carga del Soxhlet (más o menos 3 kg. de insectos molidos) duraba 12 h con un volúmen aproximado de 10 l de hexano.

Ambos extractos se dejaron reposar 24 h debido a que se observó que presentaban un precipitado fino, después de ésto se decantó el disolvente; el precipitado se filtró a vacío observándose que al contacto con el aire cambiaba de color, por lo que se determinó centrifugarlo, usando una centrífuga a 3000 rpm, en un cuarto frío (-5 ° C) y se obtuvo un precipitado de consistencia cerosa que se colocó en un desecador a vacío obteniendo un peso constante de 25 g.

Ambos extractos daban prueba de azufre positiva [prueba realizada por el método de fusión alcalina utilizando nitroprusiato de sodio al 1% como indicador (28)].

Por control en cromatografía en placa fina se encontró que los extractos tenían el mismo tipo de manchas por lo que se juntaron y se concentraron en un rotavapor dando un peso final de 1.5 kg. de aceite.

El extracto obtenido con hexano del insecto entero mencionado inicialmente tenía un peso de 2.448 kg. de aceite, que sumado al obtenido por nosotros dá un total de 3.948 kg. que corresponde a un 7.7% del peso total del insecto en aceite. El porcentaje de sólidos totales en la langosta fué de 0.26 correspondiente a 135 g (110 g del primer ex -

tracto y 25 del último obtenido).

El total extraído constituye un 7.98%, dato que podemos considerar entre los límites descritos en la literatura (para Schistocercasp se menciona de 5.3 a 9.3 % en peso en base seca y un 10% en base húmeda. (29).

Al extracto crudo se le hicieron las pruebas generales para el análisis de grasas basado en la Metodología usual (30) con los siguientes resultados que exponemos comparativamente a los descritos en la primera extracción (27).

	Insectos enteros 1er. extracto	Insectos molidos 2o. extracto
Indice de acidez	129.5	155.35
Indice de yodo	86.4	105.89
Indice de saponificación	174.2	236.90
Indice de éster	44.7	81.55
% de azufre	0.322	0.1509

Mencionamos en la tabla anterior, además de los índices de las grasas, los resultados cuantitativos de azufre obtenidos para ambos extractos por el método de combustión en atmósfera de oxígeno (31).

II. - Aislamiento:

Para ésta segunda parte del trabajo la idea era hacer una separación inicial de los productos en función a sus propiedades más selectivas. Se realizaron intentos iniciales de separación por placa preparativa y de saponificación del extracto crudo, pero debido a las dificultades que se presentaron se decidió hacer una destilación a alto vacío con el fin de separar las grasas de bajo peso molecular, (bajo punto de ebullición).

Las condiciones de la destilación se fueron variando en las diversas ocasiones en que se realizó con el propósito de afinar la técnica, podemos decir que la destilación óptima se realizó en las siguientes condiciones:

La primera parte de grasa comenzó a destilar entre 35-45 °C a 1.2 mm

La segunda parte destiló entre 108-186° C a 0.7 mm.

Esta grasa destilada tenía un olor sumamente desagradable, que incluso provocaba náuseas y mareo, presentaba un aspecto ceroso de color amarillo pálido (parecía mantequilla) y la prueba de azufre fue negativa.

El residuo de la destilación presentaba un color café oscuro, casi inodoro, la prueba de azufre resultó positiva y se utilizó aquí la reacción de Liebermann-Burchard (32) para esteroides, la cual resultó fran -

camente positiva, la misma reacción fué negativa en el destilado.

La destilación se realizó en varias ocasiones con el objeto de:

1.- Comprobar la reproductibilidad de la técnica. 2.- Mejorar el equipo para afinar la técnica y 3.- Obtener más producto para los pasos siguientes.

Los resultados de las destilaciones con sus porcentajes se describen a continuación

Producto	Destilado	%	Residuo	%	Temp.	Presión
60 g	10.2 g	17	34.3 g	57	160° C	0.5 mm
62.5g	20.9 g	33.4	29.0 g	46	200° C	2.5 mm
100.0g	38.2 g	38.2	31.2 g	31	186° C	0.7 mm
23.7g	8.6 g	36.2	7.2 g	30	230° C	3.5 mm

Los análisis para grasas del destilado y del residuo fueron:

	Destilado	Residuo
Indice de acidéz	153	81.2
Indice de yodo	73.1	90.7
Indice de saponificación	308.8	215.00
Indice de éster	155.8	133.8
% de azufre	(-)	0.3099

Una vez obtenidos residuos y destilados se procedió a saponificar ambas fracciones, para obtener insaponificables y saponificables de cada una de ellas.

Técnica de Saponificación del Destilado:

Se disuelven 100 g. de grasa en potasa alcohólica (20 g. de KOH en 500 ml. de alcohol etílico al 96%), la mezcla se pone en un aparato para calentar a reflujo durante 4 h, después de lo cual se avapora el alcohol en un rotavapor y se disuelve la pasta resultante en una solución saturada de cloruro de sodio; se extrae el insaponificable con éter etílico, quedando en el embudo dos fases; la orgánica con el insaponificable, la acuosa con los jabones solubles y en la interfase quedan los jabones insolubles en forma de un precipitado escamoso amarillento.

Se separan las fases, los jabones fueron extraídos nuevamente con éter y con agua y después la fase etérea se lavó con solución saturada de NaCl y con agua destilada, ésta fase etérea se seca con Na_2SO_4 (como la prueba de azufre en esta fracción es negativa no hay problema de contaminación), se filtra y se concentra a vacío teniendo así el insaponificable. Los jabones y la solución acuosa se juntan, y en un matraz con agitación constante se acidulan a pH = 3 con solución diluido de HCl, con ésto se obtienen los ácidos grasos libres, los cuáles se extraen inmediatamente con éter etílico que se lava con agua destilada varias veces para eliminar el exceso de ácido, se seca con Na_2SO_4 y después -

de filtrar se concentran al rotavapor los ácidos grasos libres.

Los resultado de las diversas saponificaciones realizadas del destilado se enumeran a continuación:

Producto	Saponificable	%	Insaponificable	%	Rend. .
3.50 g	2.28 g	65	0.502 g	14	79%
3.70 g	2.70 g	72	0.440 g	12	84%
7.57 g	5.80 g	76	1.160 g	15	91%

Esta fracción tiene una alta proporción de ácidos grasos (71%) y la fracción insaponificable representa un 13%.

Se hizo control de los ácidos grasos por infrarrojo, mostrando el espectro las bandas características para un ácido:

banda a $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ para OH asociado del carboxilo.

banda a 1725 cm^{-1} para carbonilo.

El espectro de resonancia presenta una señal característica de ácidos a 12 ppm.

A continuación se procedió a metilar los ácidos grasos, para lo cuál se utilizó la técnica de metilación con diazometano (33), ya que auguraba buen rendimiento.

Técnica de Metilación.

1. - Preparación del diazometano. -

A 10 g de KOH disueltos en 15 ml. de agua destilada se agregan 50 ml. de alcohol éflico al 96%. Esta mezcla se coloca en un matraz de destilación de 200 ml. sin esmeril equipado con un embudo de separación y conectado a un matraz de dos bocas, éste matraz contiene éter anhidro, la otra boca del matraz tiene un tubo con CaCl_2 de modo que pueda haber salida de gases y no haya entrada de humedad. El matraz de recolección se coloca en un baño de hielo-sal; mientras que el matraz de destilación se coloca en un baño con agua a una temperatura de $60-65^\circ \text{C}$ y se mantiene con agitación constante; en el embudo se colocan 43 g de para-tolil-sulfonil-N-metil-nitrosamida disueltos en 250 ml de éter, se gotea ésta solución sobre la potasa alcohólica de modo que la velocidad de adición sea semejante a la velocidad de destilación del diazometano, que queda en solución etérea.

2. - Metilación de los ácidos grasos:

Para efectuar ésta reacción se procedió a colocar en un matraz sin esmeril ni bordes 2-3 g del producto disueltos en éter anhidro, se enfría la mezcla en un baño de hielo-sal, se agrega la solución etérea de diazometano en pequeñas porciones de modo que cese la evolución de gas y que la solución adquiera un color amarillo pálido; debido a que la solución presentaba desde el primer momento una ligera coloración se probó la metilación total colocando unas gotas de la mezcla de reacción en un tubo de ensaye y poniendo posteriormente una varilla

de vidrio humedecida en ácido acético glacial, una evolución inmediata de gas indica que el diazometano se encuentra en exceso. Se deja 60' - con agitación y después se evapora el exceso de éter al rotavapor.

Las metilaciones se realizaron con tres de los saponificables obtenidos, se hizo control en placa fina con SiO_2 usando como sistema de disolventes hexano-acetato de etilo (75:25) y se encontró que además de una mancha bastante grande con un Rf aproximado de 0.9 (ésteres metílicos) aparecían tres manchas muy pequeñas que se consideraron como impurezas y por lo tanto se planearon columnas de cromatografía con SiO_2 y el mismo sistema hexano-acetato de etilo (75:25) como eluente; estas columnas mostraron un 90% de rendimiento promedio y permitieron tener una sola mancha por cromatografía en placa fina.

El producto así obtenido se analizó por infrarrojo y por resonancia magnética nuclear presentando las características de un éster ya que en resonancia ha desaparecido la señal de ácido a 12 ppm y aparece en cambio la señal a 3.5 ppm característica de metoxilos.

Además en infrarrojo desaparece la señal de OH; y la banda de $\text{C}=\text{O}$ aparece a 1760 cm^{-1} y la segunda banda de ésteres a 1170 cm^{-1} .

Los ésteres así obtenidos fueron procesados en el cromatógrafo de gases, los resultados obtenidos se dan en la siguiente sección.

Saponificación del Residuo.

Este paso presentó un poco más de dificultad debido a las emulsiones por lo que se modificó la técnica anterior quedando de la siguiente manera:

Cada 100 g de residuo se pusieron a reaccionar con potasa alcohólica (30 g de KOH en 500 ml. de alcohol etílico al 96%), se calentó a reflujo durante 4 h con agitación constante, después de lo cual se evaporó el alcohol en un rotavapor y el residuo se disolvió en una solución saturada de KCl (en vez de NaCl como en la saponificación anterior con el objeto de tener jabones más solubles); ésta solución se mantuvo a 28° , se extrajo el insaponificable con acetato de etilo; en este caso no hubo sólidos, la extracción se llevó a cabo con más o menos 8 porciones de 500 ml. de acetato de etilo, éstas porciones se lavaron con solución saturada de KCl y con agua destilada y se secaron con Na₂ SO₄, después de lo cual se filtraron y se concentraron al rotavapor; como la fase acuosa al lavarse con acetato de etilo presentaba aún huellas de insaponificable, se optó por montar un extractor líquido-líquido y prolongar la extracción en forma continua durante 32 h, la fracción de acetato de etilo se procesó en la forma ya mencionada y la fase acuosa se preparó para su acidulación.

Como anteriormente en una saponificación que hicimos sobre el extracto crudo percibimos un olor a H₂ S en el momento de acidular

y como sabemos que en el residuo se encuentra el producto ó los productos que contienen azufre tomamos precauciones en el momento de ésta acidulación: éstas consistieron en colocar la solución que contiene los jabones de potasio en un matraz de tres bocas al que se le adaptó en una de ellas un embudo con solución diluída de HCl, en la otra una varilla de vidrio para poder medir el pH y en la tercera un tubo de desprendimiento que terminaba dentro de una solución valorada de NaOH, el sistema estaba perfectamente cerrado y la idea era la de retener en forma de Na_2S el producto, si es que éste se desprendía, después de acidular valoramos la solución de NaOH nuevamente y encontramos que no había sufrido cambio alguno, por lo que podemos decir que el compuesto con azufre no se ha desprendido.

La fracción acidulada se calentó a 60° durante 30', aún con el sistema cerrado, después de ésto se extrajeron los ácidos grasos con éter etílico; este éter se lavó hasta eliminar el exceso de ácido se secó con Na_2SO_4 y después de filtrado se concentró en el rotavapor. Se hizo control de peso y además se hicieron pruebas de azufre sobre ambas fracciones, dando positiva la prueba para el insaponificable y negativa para el saponificable; lo que nos indica que el compuesto con azufre no está en la fracción ácida. La reacción de Liebermann-Burchard dió igualmente positiva para el insaponificable y negativa para el saponificable.

Los resultados obtenidos en la saponificación del residuo fueron:

Residuo	Insaponificable	%	Saponificable	%	Rend. .
60 g	38.36 g	64	3.072 g	5	69%
30 g	21.50 g	72	1.044 g	3.5	75.5%
7.15 g	7.0 g	97	0.04 g	0.5	97.5%

Como se observa en este caso, los porcentajes de saponificable e insaponificable se han invertido, pensamos que podría ser posible que se nos hubieran mezclado los ácidos grasos con el insaponificable, por lo que se extrajo nuevamente la fracción.

Se extrajo con éter de petróleo en una ocasión y en otra se trató con una solución de NaHCO_3 un poco de insaponificable, para tratar de obtener jabones de sodio que se hicieran presentes, lo cuál no ocurrió.

Como siempre en la secuencia de nuestro trabajo se llevó control por cromatografía en placa usando SiO_2 y diferentes sistemas, aquí también fué posible observar que no había mancha perteneciente a ácidos grasos en el insaponificable.

Para tratar de aislar los compuestos que contienen azufre se probaron sistemas de disolventes sobre placas de alúmina y gel de sílice, pero los resultados no fueron satisfactorios ya que generalmente se pre-

sentaba arrastre en las placas, que en ocasiones no se hacía visible al revelar únicamente con H_2SO_4 5 N ó yodo, pero que aparecía claramente al revelar con luz ultravioleta.

Las placas usadas en éste tipo de cromatografía tenían las siguientes características:

Espesor: 0.25 mm

Adsorbente: gel de sílice ó alúmina.

Disolventes: destilados.

Distancia recorrida: 10-15 cm.

Reveladores: H_2SO_4 5 N y luz ultravioleta.

Cámaras: sin saturar.

Las cámaras sin saturar se debieron a que nuestros productos presentaban mejor resolución en éstas condiciones (34); además de que ésto permitía semejar más una columna de cromatografía, método que utilizaríamos en la separación de los productos.

Debido a los resultados pobres que se obtenían con el insaponificable crudo se decidió acetilarlo con el fin de bloquear los oxhidrilos libres y disminuir un poco su polaridad, utilizando la siguiente técnica de acetilación:

5 g de producto se colocaron en un matraz y se añadieron 40 ml de piridina y 20 ml. de anhídrido acético y se calentó a reflujo durante 2 h. Se virtió sobre metanol, y se concentró al vacío; posteriormente se

eliminó la piridina agregando benceno y evaporando el azeótropo al rotavapor. (35)

El producto resultante (acetilado del insaponificable del residuo) se probó nuevamente en varios sistemas, pero la resolución no era óptima aún, por lo que se decidió hacer una columna en alúmina neutra con sistemas de no polaridad.decreciente.

El resultado de ésta columna fueron 11 fracciones a las cuáles se les hacía: control de peso, pueba de azufre, y pueba de esteroides con los siguientes resultados:

Fracción	Sistema	Peso	Azufre	Esteroides
1 A	hexano 100%	13.6 mg	(-)	(+)
2 A	"	36.5 mg	(-)	(-)
3 A	hexano-AcOEt 90+5	44.0 mg	(+)	(+)
4 A	"	2.0 mg	(+)	(+)
5 A	"	449.0 mg	(+)	(+)
6 A	hexano AcOEt 90+5	13.0 mg	(+)	(+)
7 A	hexano AcOEt 75+ 25	119.0 mg	(+)	(+)
8 A	"	90.0 mg	(+)	(+)
9 A	"	115.0 mg	(+)	(+)
10 A	"	541.0 mg	(+)	(+)
11 A	CHCl ₃ -MeOH 70+30	1835.0 mg	(+)	(+)

A esta columna se agregaron 5 g de acetilado habiendo tenido un rendimiento de 64%; ésta operación se ha realizado en dos ocasiones más con similitud de resultados, habiendo mejorado los rendimientos a 75 y 80%.

De estas fracciones a las cuales se les hizo control en placa con diferentes medios, la 1 A presentaba como características que se disolvía en acetato de etilo caliente y al enfriar en hielo aparecía como una cera blanca, y se demostró que se trata de una mezcla de hidrocarburos provenientes de la gasolina blanca probablemente.

Todas las fracciones presentan varias manchas, pero se eligió procesar primeramente la fracción 5 A ya que contiene azufre, además de que se tiene en gran proporción. Se hicieron varios ensayos y se encontró que en SiO₂ con hexano-acetato de etilo 75:25 como sistema era posible hacer un fraccionamiento, se montó una columna con: 449.0 mg de 5 A en 40 g de SiO₂ para columna, con malla de 0.05-0.2 obteniéndose 6 fracciones con el siguiente control:

Fracción	Peso	Azufre	Esteroides
1 AB	23 mg	(-)	(-)
2 AB	212 mg	(+)	(+)
3 AB	60 mg	(+)	(+)
4 AB	20 mg	(-)	(+)
5 AB	-	(-)	(+)
6 AB	50 mg	dudoso	(+)

Rendimiento de la columna, 80%. Se recupera lo que queda en el punto de aplicación con CHCl_3 - MeOH 70:30.

Esta segunda columna no fué aún suficiente para tener productos puros, la fracción 2 AB mostraba 4 manchas claras que además se veían factibles de separar, por lo que se volvió a cromatografiar en columna, en las mismas condiciones anteriores.

De esta columna obtuvimos 10 fracciones, 3 de ellas indicaban la presencia de un solo producto; la única desventaja era que la cantidad presente era sumamente baja, por lo que sólo uno de ellos fue posible trabajarlo más intensamente.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

1 ABC	2 mg	(mezcla)
2 ABC	40 mg	(mezcla)
<u>3 ABC</u>	68 mg	(1 sola mancha, azufre (+))
4 ABC	34 mg	(mezcla)
5 ABC	5 mg	(1 sola mancha)
6 ABC	-	
7 ABC	9.7 mg	(mezcla)
8 ABC	-	
9 ABC	5.0 mg	(1 sola mancha)
10 ABC	33.0 mg	(mezcla)

Rendimiento de la columna, 90%

Este trabajo de separación por columnas de ésta fracción se ha repetido en 2 ocasiones más, tratando de obtener mayor cantidad de los productos que presentan una sola mancha.

Se han trabajado también otras fracciones de la columna original del acetilado del insaponificable, así, se juntaron las fracciones 8, 9, 10 A de la columna por polaridad y se cromatografiaron en columnas de SiO₂ con hexano-acetato de etilo 75:25 como eluente, obteniendo una columna con 91% de rendimiento y los siguientes controles:

Fracción	Peso	Esteroides	Azufre	Placa:
1 AJ	157.5 mg	(-)	()	1 mancha
2 AJ	50.0 mg	()	()	mezcla
3 AJ	19.0 mg	()	(-)	"
4 AJ	13.0 mg	()	(-)	"
5 AJ	65.0 mg	()	(-)	"
6 AJ	80.0 mg	()	(-)	"
7 AJ	32.0 mg	()	(-)	"
8 AJ	22.0 mg	(-)	(-)	"
9 AJ	26.0 mg	(-)	(-)	"
10 AJ	175.9 mg	(-)	(-)	"

III. - Insectos Nuevos.

Se realizó una extracción más aprovechando el hecho de que se presentó una plaga de langostas en la región de Mérida, Yucatán; en el mes de Enero de 1973, y con la colaboración del Departamento de Sanidad Vegetal del Estado fué posible conseguir 10 kg de insectos, los cuáles se nos enviaron secos, muertos por asfixia y que procedimos a trabajar a los dos días de haber sido recolectados, se molieron en licuadora presentando pocas dificultades, y se suspendieron inmediatamente en hexano con el objeto de eliminar las posibles degradaciones enzimáticas de las grasas.

Después se procedió a extraer las grasas, calentando los insectos en hexano a reflujo varias semanas.

De esta extracción se obtuvieron 3 fracciones:

JA₁. - Fracción grasa muy densa, color negro, prueba de azufre positiva nitrógeno positivo también, presenta características muy polares: hidrosoluble; en metanol se forma un precipitado fino. Se envió a Farmacología obteniendo datos de toxicidad que anexamos.

JA₂. - Es un sólido blanco que se deposita en las paredes del refrigerante, prueba de azufre; negativa; de fácil descomposición.

JA₃. - Fracción grasa menos densa que la anterior (se obtiene decan -

tando el extracto hexánico), tiene un color amarillo rojizo, prueba de azufre positiva (0.26%). Actividad biológica positiva, se anexa el informe. Esta fracción se trabajó inicialmente saponificandola con la técnica ya mencionada, con la excepción de que las extracciones de las fracciones se hicieron con éter de petróleo y se obtuvieron ácidos grasos en un 91.5%, liberados en la forma ya descrita éstos ácidos grasos se metilaron con diazometano, se purificaron por columna y se enviaron a cromatografía de gases para su identificación.

Físicamente la única diferencia con los ésteres metílicos obtenidos anteriormente es una coloración amarillenta que los otros no tenían (después de la purificación era un líquido transparente).

Para eliminar esta coloración se realizó una destilación a alto vacío enviando esta nueva fracción a cromatografía de gases.

La fracción insaponificable se trabajó en una columna de SiO_2 con hexano-benceno-AcOEt 6:4:1 como eluente obteniendo varias fracciones, de las cuales procesamos la 8 llegando a la identificación de Colesterol.

IV. - Resultados:

1. - Ensayos Farmacológicos: El estudio de la toxicidad de los extractos y compuestos obtenidos a lo largo del proceso de trabajo fué llevado a cabo en el Departamento de Farmacología de la Fac. de Medicina de la UNAM; con las siguientes conclusiones:

INFORME PRELIMINAR DE TOXICIDAD DE LA SUSTANCIA

A.

El análisis para ésta sustancia se hizo comparativamente con el extracto B₂ Z₁ obtenido en trabajos anteriores y del cuál se conocía una Dosis Letal media en 24 h de 0.105 ml /30 g de peso en el ratón; se utilizaron 20 ratones machos de peso variable entre 30 y 34 g distribuidos homogéneamente a los cuales se les inyectaron por vía intraperitoneal diferentes dosis de la sustancia A encontrando en todos ellos el 100% de muerte a las 24 h., no se determinó la DL₅₀; los animales presentaban signos de irritación peritoneal, lagrimeo y parálisis de extremidades en fase final, la autopsia mostró: aumento del tono del intestino delgado y el corazón en paro sistólico. Estas observaciones también se encontraron en la sustancia testigo, se utilizó un blanco control de aceite de maíz.

INFORME PRELIMINAR DE TOXICIDAD DE LA FASE CEROSA

Esta fase, que describimos como sólidos totales del insecto molido, presenta las siguientes características farmacológicas:

Se utilizaron 8 ratones machos de peso variable entre 38 y 41 g que se distribuyeron en forma homogénea en dos lotes; al primero se le administraron 200 mg/kg de cera disueltos en 10 ml. de aceite de maíz, al segundo sólo se le inyectó aceite de maíz por la misma vía, intraperitoneal, ambos mostraron irritación intraperitoneal, a las cinco horas el lote 1 presenta 50% de muertes y a las diez horas el 100% de los animales han muerto. Hay parálisis de las extremidades en fase final, así como aumento del tono intestinal y corazón en paro sistólico.

INFORME PRELIMINAR DE TOXICIDAD DE LA SUSTANCIA JA₁

Se probó la sustancia en ratones machos con un peso aproximado de 30 g. Se administraron dosis de 50, 100, 200, 400 y 600 mg por kilogramo de peso por vía intraperitoneal.

Las dosis de 50 y 100 mg no tuvieron ningún efecto. Con la dosis de 200 muerte a las 24 h, la de 400 presenta una hiperreflexia y convulsiones tónicas, relajación de esfínteres seguida de una etapa de depresión; en la recuperación se nota ataxia y se presenta la muerte a

las 24 h. Con la dosis de 600 mg aparece una discreta etapa de excitación a estímulos externos, depresión y muerte por convulsiones tónicas sostenidas.

INFORME DE TOXICIDAD DE LA SUSTANCIA JA₃

Se inyectó la sustancia en ratones machos de peso aproximado de 25-30 g, en dosis de: 100, 200, 400, 600 mg/kg por vía intraperitoneal; en todos los casos se observó irritación peritoneal.

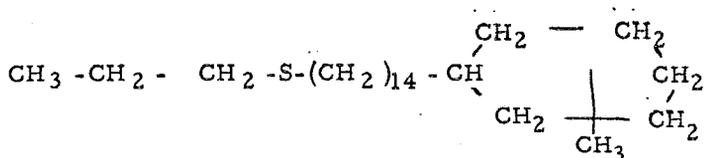
En las dosis de 100 y 200 mg no se observó ningún efecto.

En las dosis de 400 y 600 mg, a los 30' se observó un discreto estado de depresión, marcha atóxica, opistótonos discretos y muerte después de 12 h.

Se determinó la DL₅₀ obteniéndose un valor de 262.2 mg/kg. adjuntándose la gráfica con los resultados obtenidos.

2. - Del Insaponificable del residuo acetilado se obtuvieron varios productos que presentaban una sola mancha:

a) 3 ABC. - Este compuesto presenta prueba de azufre positiva se obtuvieron 68 mg; se anexan sus espectros de masas, infrarrojo, y resonancia magnética nuclear, la interpretación del espectro de masas hecho por la Dra. Carmen Rivera de Reyes hizo posible proponer una estrutura para éste compuesto; aunque esperamos confirmación por trabajo posterior, previa purificación total del producto ya que parece tener algunas impurezas, la estructura que se propone es la siguiente:



b) Los otros productos puros que obtuvimos están en tan pequeña cantidad que aún no ha sido posible sacar conclusiones acerca de sus estructuras.

3.- Del insaponificable del extracto nuevo obtuvimos por columna varias fracciones, una de las cuales tenía una mancha que al revelarse con H_2SO_4 presentaba coloración para un esteroide. La reacción de Lieberman-Burchard era positiva, para purificarla la acetilamos y la pasamos por columna de filtración con SiO_2 y hexano-AcOEt (75:25) como eluente, se recristalizó varias veces de acetona, obteniendo un sólido blanco con un punto de fusión de $110-112^\circ \text{C}$; se compararon las características de nuestro problema con los datos de la literatura y se obtuvo acetato de colesterol como patrón de comparación; el punto de fusión del acetato era de $107-109^\circ \text{C}$ y el punto de fusión de mezcla fue de $107-109^\circ \text{C}$; se hizo control en placa cualitativa usando acetato de colesterol como testigo en 8 diferentes sistemas y se obtuvieron los mismos valores de R_f tanto para el problema como para el testigo.

Por último se obtuvieron los espectros de infrarrojo de ambos y se obtiene la superposición total de los espectros (se anexan am -

bos en la sección VI).

La cantidad de colesterol encontrada presenta la siguiente relación:

- a) Se encuentra en un 8.28% en el insaponificable.
- b) Lo que corresponde a un 0.232 % en la grasa.
- c) Esto representa un contenido extraíble de colesterol de 0.11 μ g/g de insecto.

4.- El producto sólido, cristalino, blanco, que se obtuvo del refrigerante de extracción de los insectos nuevos presenta las siguientes características:

Punto de Fusión: 81-82° C

p^H en solución acuosa: 11

Análisis Elemental:

Espectroscopia:

5. - Los resultados de los ésteres metílicos obtenidos por cromatografía de gases usando patrones de comparación son los siguientes:

Extracto A

No. de Carbonos	Nombre trivial	Fórmula
C ₁₂	Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
C _{12:1}	Lauroleico	CH ₃ CH ₂ CH:CH (CH ₂) ₇ COOH
C ₁₃	n-Tridecílico	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH
C ₁₄	Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
C _{14:1}	Miristoleico	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₅	n-Pentadecílico	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH
C ₁₆	Palmitico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
C _{16:1}	Palmitoleico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₇	Margárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH
C _{16:2}		
C ₁₈	Esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
C _{18:1}	Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C _{18:2}	Linoleico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH:CHCH ₂ CH:CH (CH ₂) ₇ COOH
C _{18:3}	Linoléico	Δ 9, 12, 15 6 Δ 6, 9, 12 Octadecatrienoico.
C ₂₂	Behénico	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
C ₂₃	n-Tricosoico	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH
C ₂₄	Lignocérico	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH

Resultado cualitativo y cuantitativo de los ésteres metílicos del extracto nuevo de langostas.

<u>Extracto JA₃</u>			
No. de Carbonos	%	Nombre trivial	Fórmula
C ₁₂	0.104	Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
C ₁₄	2.471	Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
C ₁₅	0.218	n-Pentadecí lico	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH
C ₁₆	22.538	Palmitico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
C _{16:1}	1.221	Palmitoleico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₇	0.610	Margárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH
C ₁₈	5.700	Estearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
C _{18:1}	21.126	Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH:CH (CH ₂) ₇ COOH
C _{18:2} ^{cis}	16.315	Cis-Linolei co	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH:CHCH ₂ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C _{18:2} ^{trans}	27.075	Trans-Lino leico.	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH:CHCH ₂ CH:CH(CH ₂) ₇ COOH
C _{18:3}	2.617	Linolénico	Δ ^{9,12,15} 6 Δ ^{6,9,12} Ocatdecatrienoico.

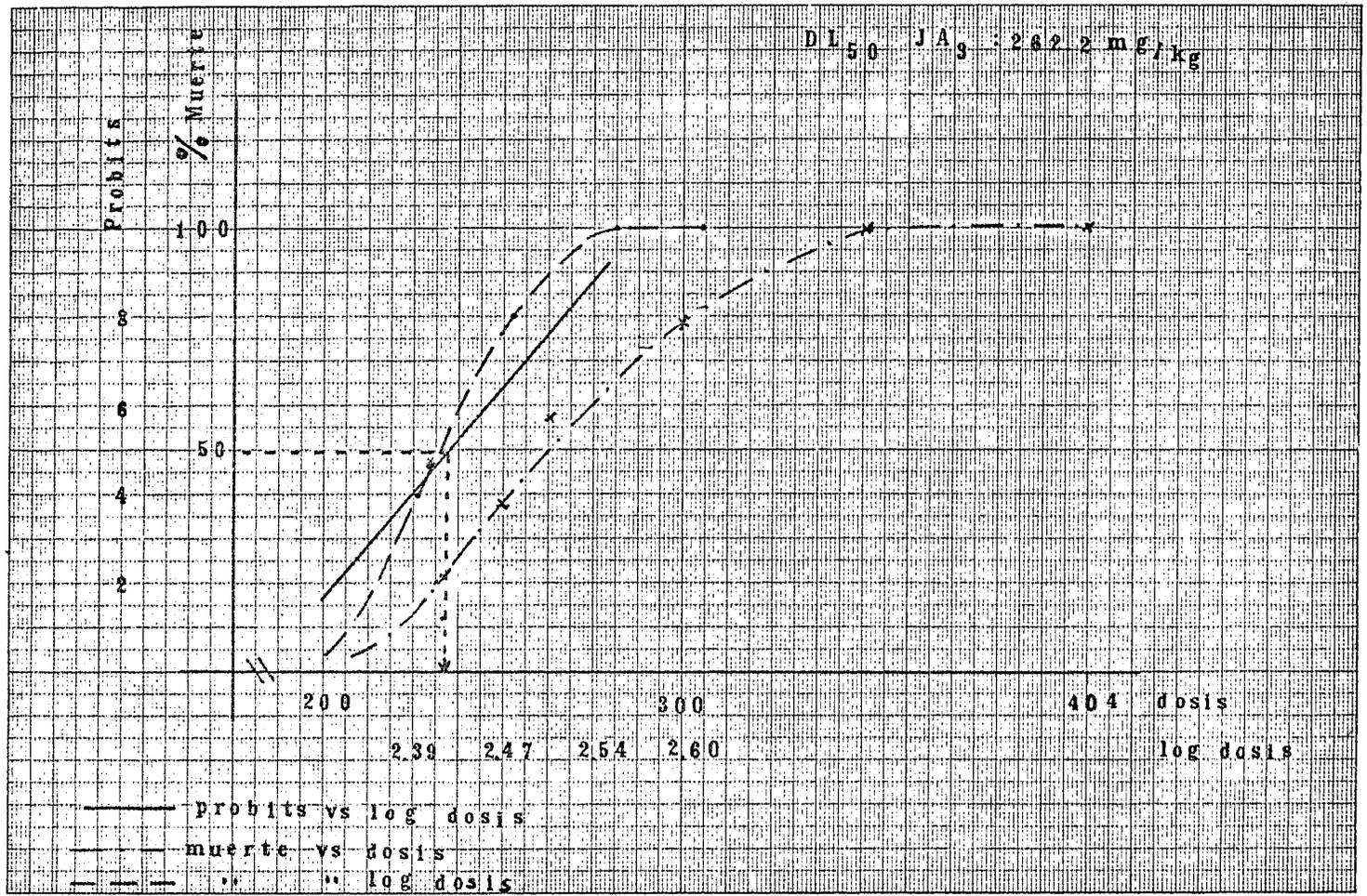
DL50 JA₉ : 282.2 mg/kg

Probits
% Muerte

100
8
6
50
4
2

200 300 404 dosis
2.39 2.47 2.54 2.60 log dosis

———— Probits vs log dosis
——— muerte vs dosis
- - - " " log dosis

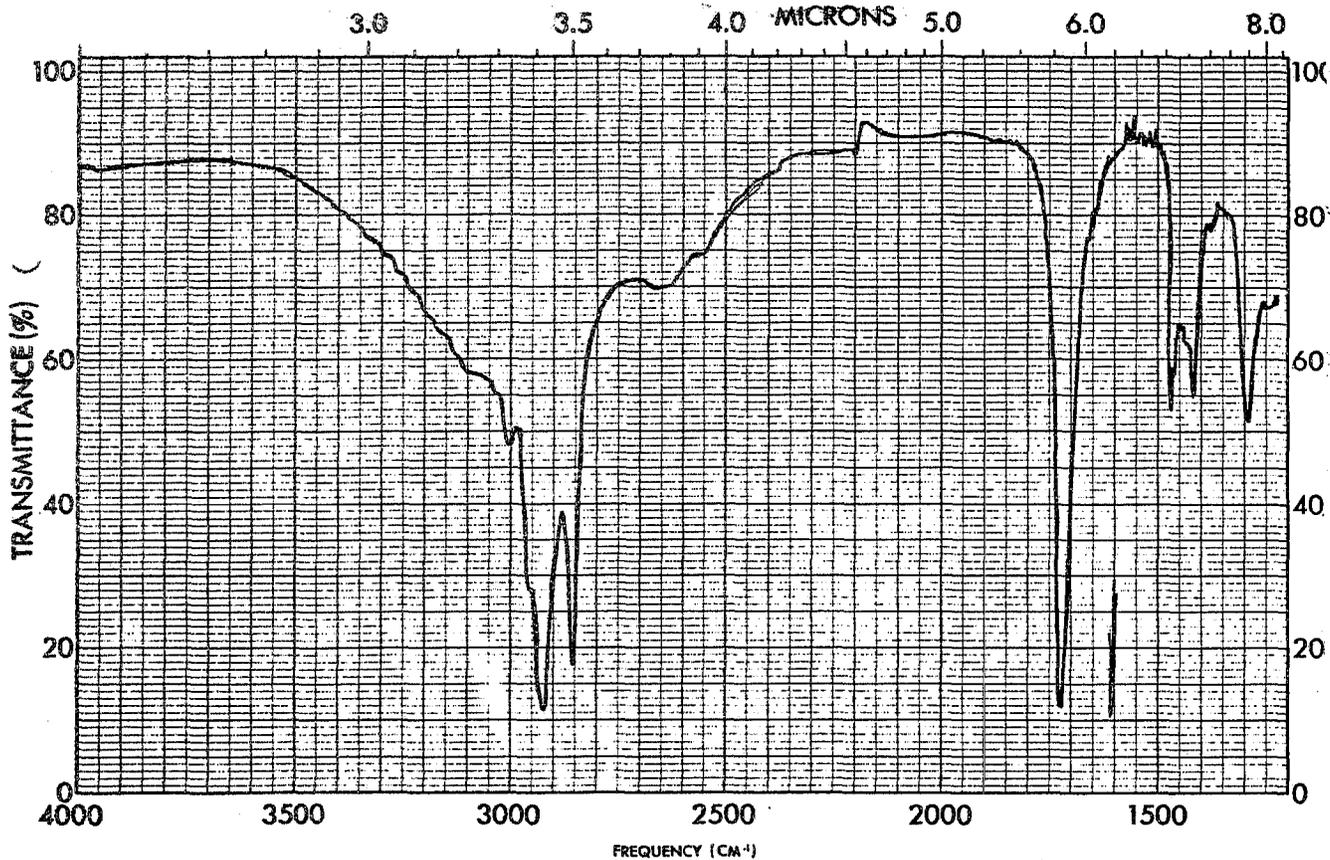


V. - Conclusiones:

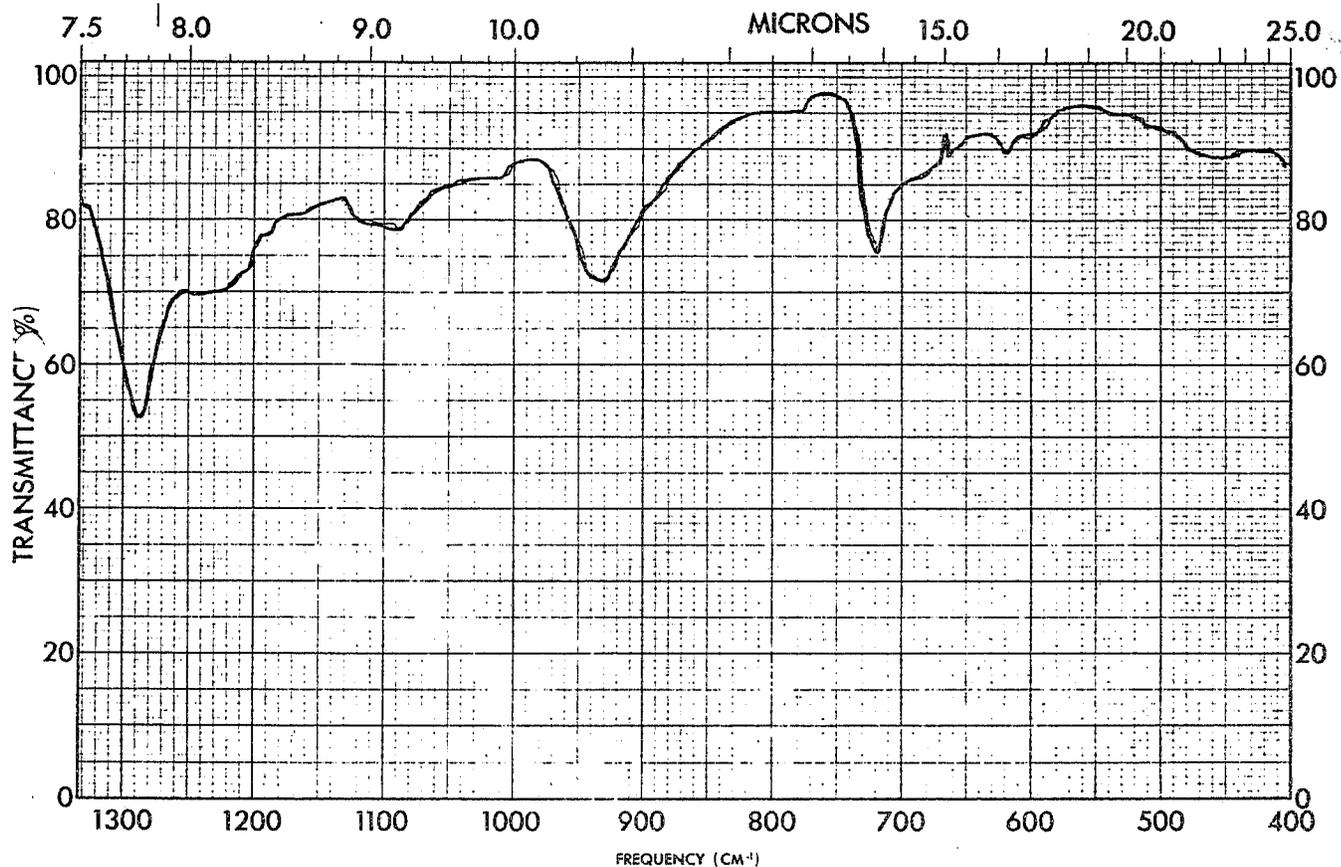
1. - Reportamos la composición cualitativa y cuantitativa de los -
ácidos grasos en un extracto de langosta fresco.
2. - Se marcan las diferencias cualitativas de la composición de -
lípidos en un extracto de langostas procesado anteriormente.
3. - Proponemos la estructura de uno de los compuestos con azufre
presentes en el extracto.
4. - Reportamos la existencia de Colesterol en la grasa de Schisto
cerca paranensis en un 0.2% en la fracción insaponificable.

ESPECTROSCOPIA

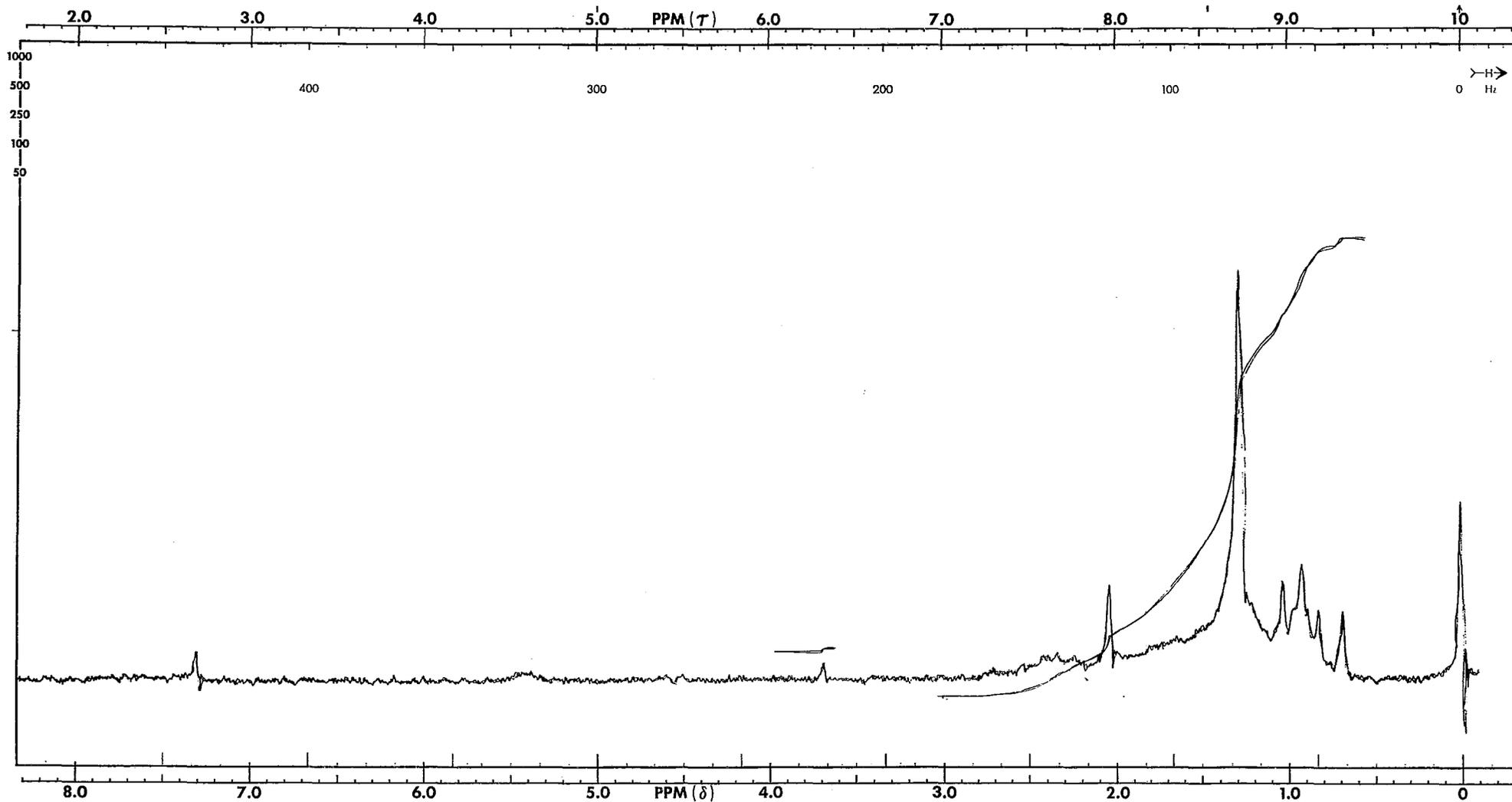
- a) Infrarrojo de Acidos Grasos.
- b) RMN de ácidos grasos.
- c) Infrarrojo de ésteres metílicos
- d) RMN de ésteres metílicos.
- e) Infrarrojo del producto 3 ABC
- f) RMN del producto 3 ABC
- g) Espectro de masas del 3 ABC
- h) Infrarrojo del Producto 8 IJA₃ Acetilado (acetato de colesterol)
- i) Infrarrojo del Acetato de Colesterol.
- j) Infrarrojo del sólido JA₂ .
- k) Cromatograma de gases del extracto A.
- l) Cromatograma de Gases del extracto JA₃ .



SAMPLE	ACIDOS GRASOS	CURVE NO.	10224	SCAN SPEED	fast	OPERATOR	
ORIGIN		CONC.		SLIT	v	DATE	7/10/72
SOLVENT		CELL PATH		REMARKS	película		
		REFERENCE	ave				



SAMPLE	ACIDOS GRASOS	CURVE NO.	10224	SCAN SPEED	fast	OPERATOR	
ORIGIN		CONC.		SLIT	<i>K</i>	DATE	7/14/72
SOLVENT		CELL PATH		REMARKS	<i>película</i>		
		REFERENCE	<i>one</i>				



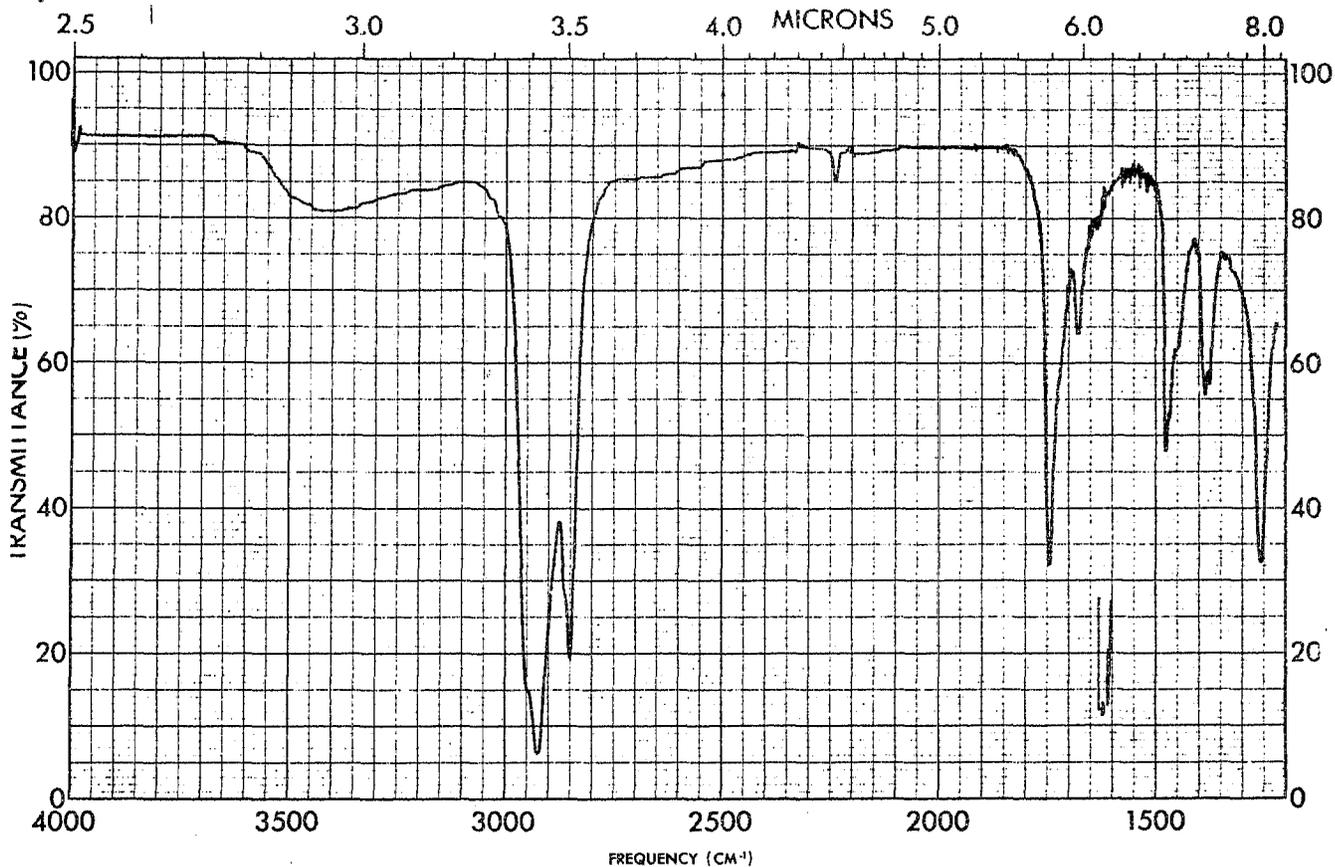
60 MHz NMR SPECTRUM NO. 1814
 OPERATOR: E.C.J. DATE 27-11-72
 SAMPLE: 3 ABC & 100

3 ABC

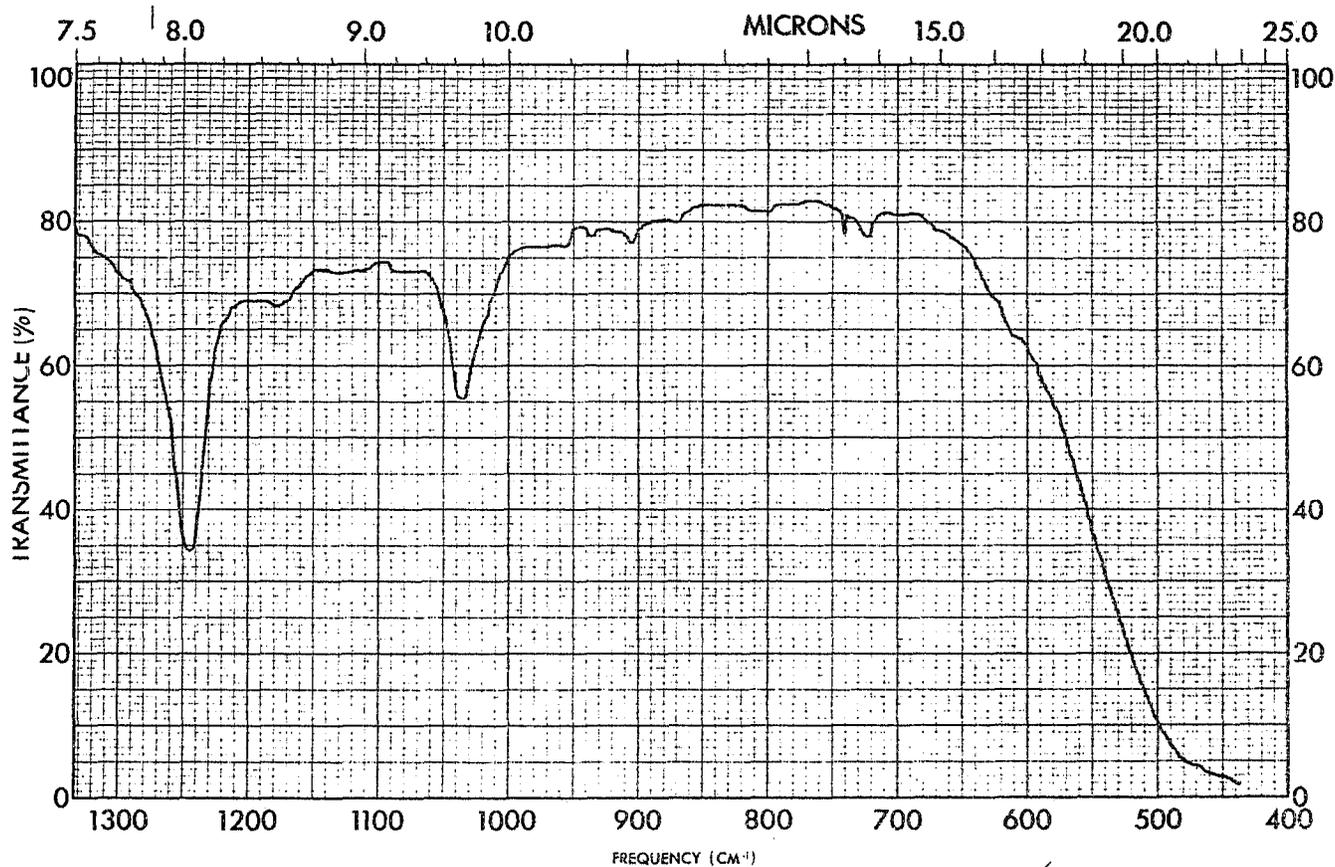
SOLVENT CDCl₃
 TEMPERATURE 7 °C
 FILTER BANDWIDTH 4 Hz
 R.F. FIELD 0.16 mG
 SWEEP TIME 500 sec
 SWEEP WIDTH 500 Hz
 SWEEP OFFSET --- Hz
 SPECTRUM AMP. 16
 INTEGRAL AMP. 10
 REMARKS:



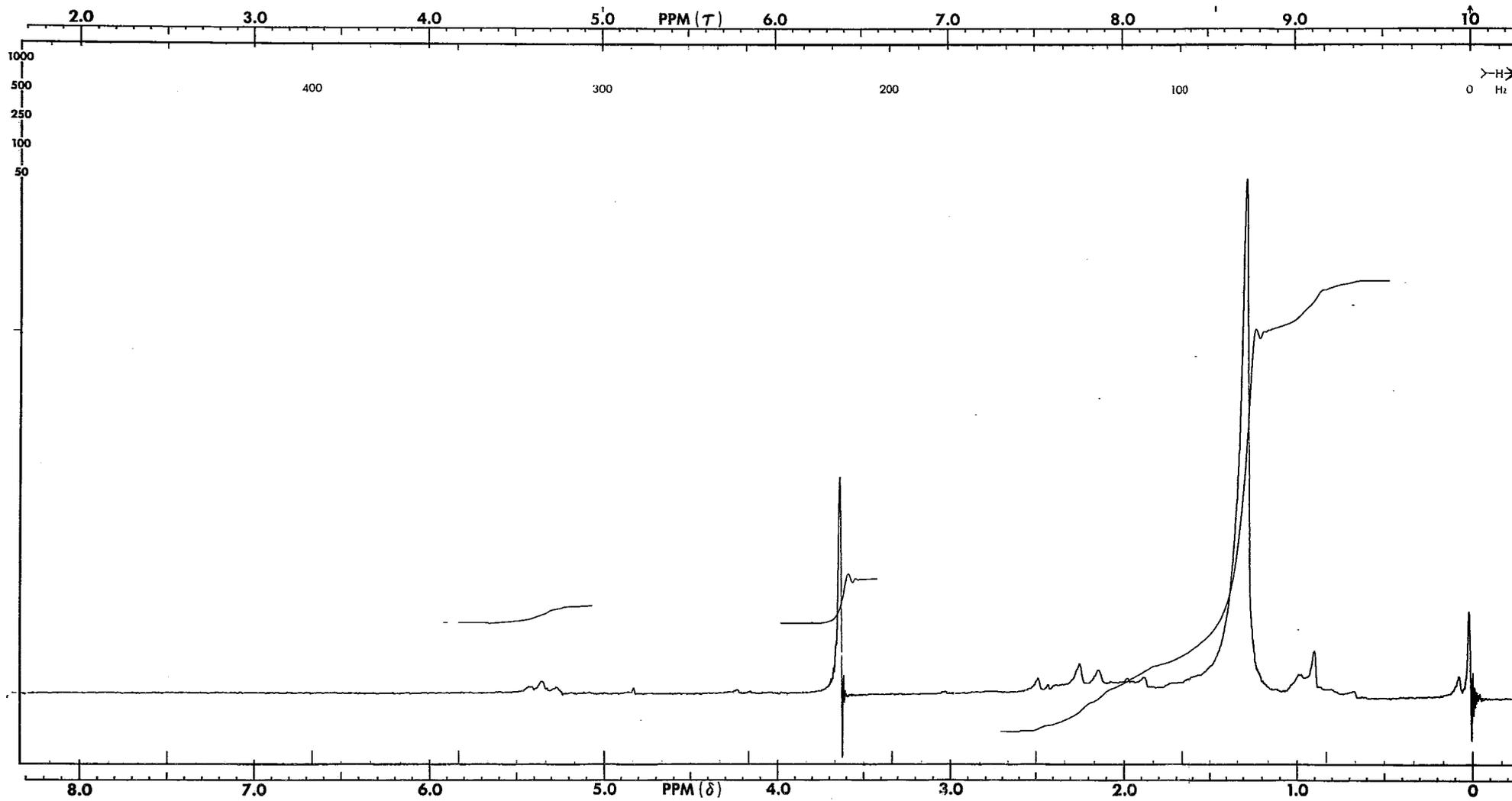
CHART 560-C
 PRINTED IN U.S.A.



SAMPLE <u>3 ABC</u>	CURVE NO. <u>1252</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Royce</u>	CONC. _____	SLIT <u>1</u>	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS <u>just check</u>	
	REFERENCE <u>1252</u>		



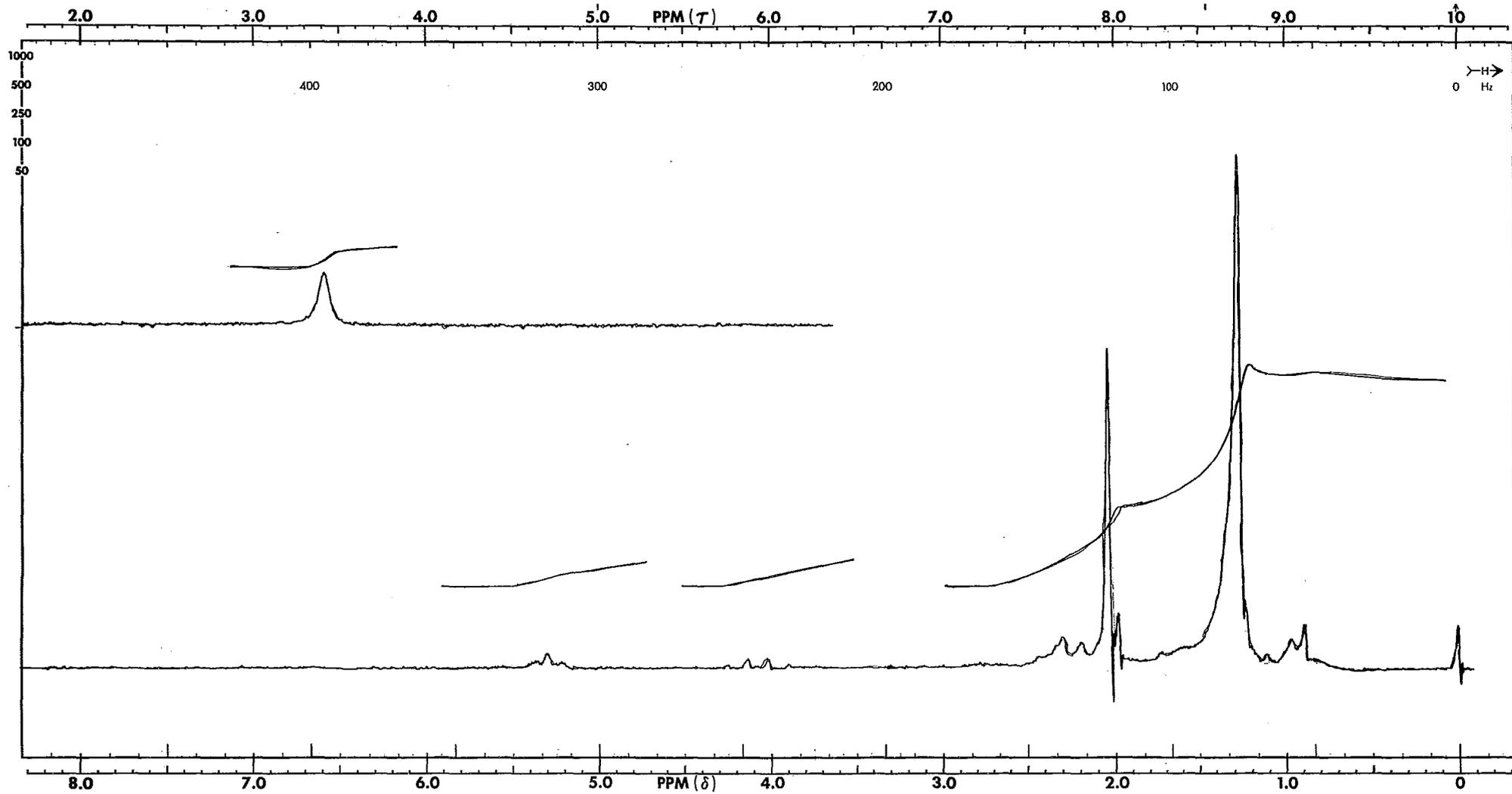
SAMPLE _____	3 ABC	CURVE NO. <u>12512</u>	SCAN SPEED <u>14</u>	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. P. J. ...</u>		CONC. _____	SLIT <u>11</u>	DATE _____
SOLVENT _____		CELL PATH _____	REMARKS <u>...</u>	
		REFERENCE <u>...</u>		



60 MHZ NMR SPECTRUM NO. 12797
 OPERATOR: Rawl DATE 12/11/73
 SAMPLE: I-M Reyes EM.
 (tubo de palos perniculos)

ESTERES METILICOS

SOLVENT	CCl ₄		
TEMPERATURE	A		°C
FILTER BANDWIDTH	4		Hz
R.F. FIELD	805		mG
SWEEP TIME	500		sec
SWEEP WIDTH	500		Hz
SWEEP OFFSET			Hz
SPECTRUM AMP.	8.		
INTEGRAL AMP.			
REMARKS:			

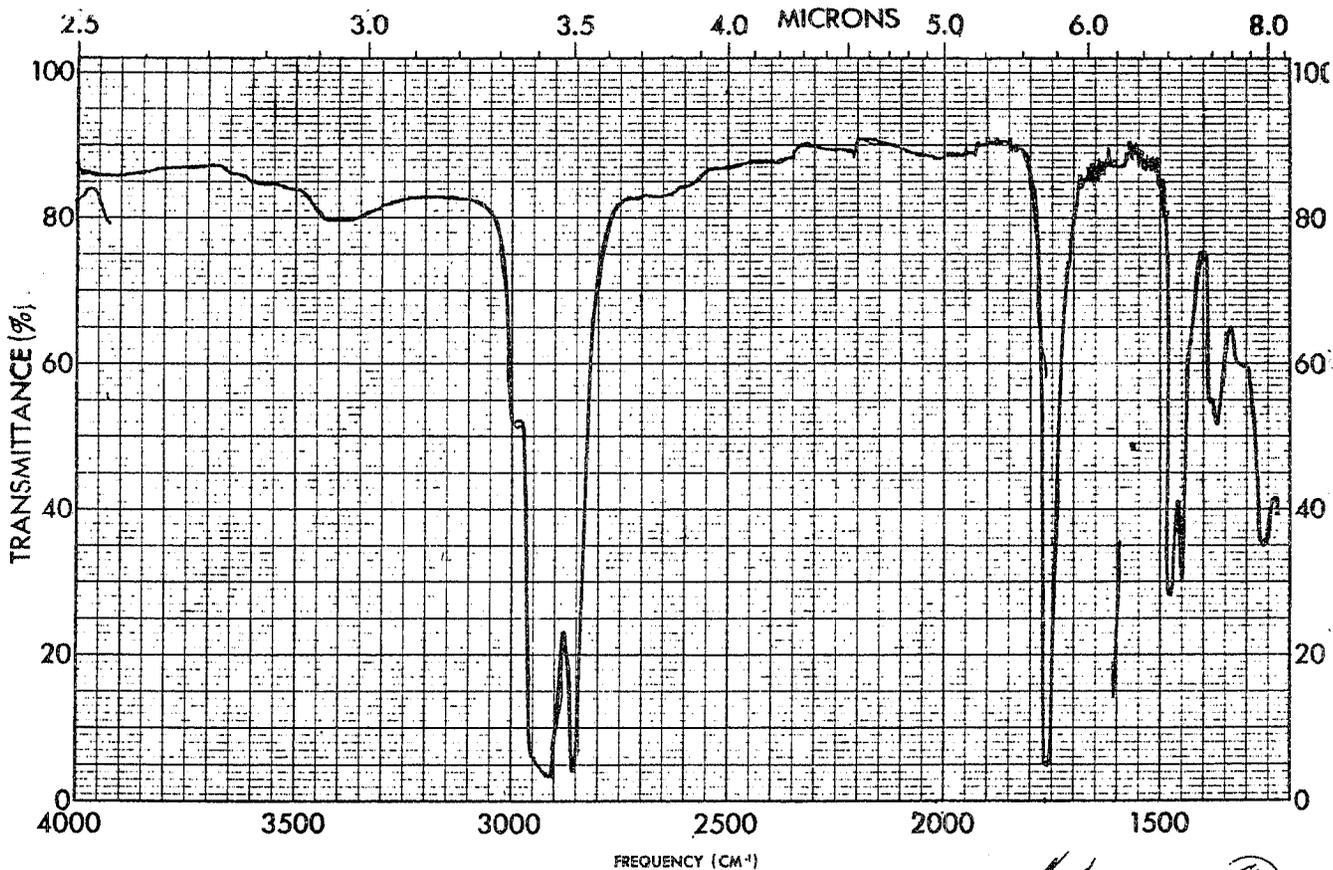


60 MHz NMR
 SPECTRUM NO. 1775
 OPERATOR: J. J. R. DATE: 11-11-72
 SAMPLE: Jorge Reyes

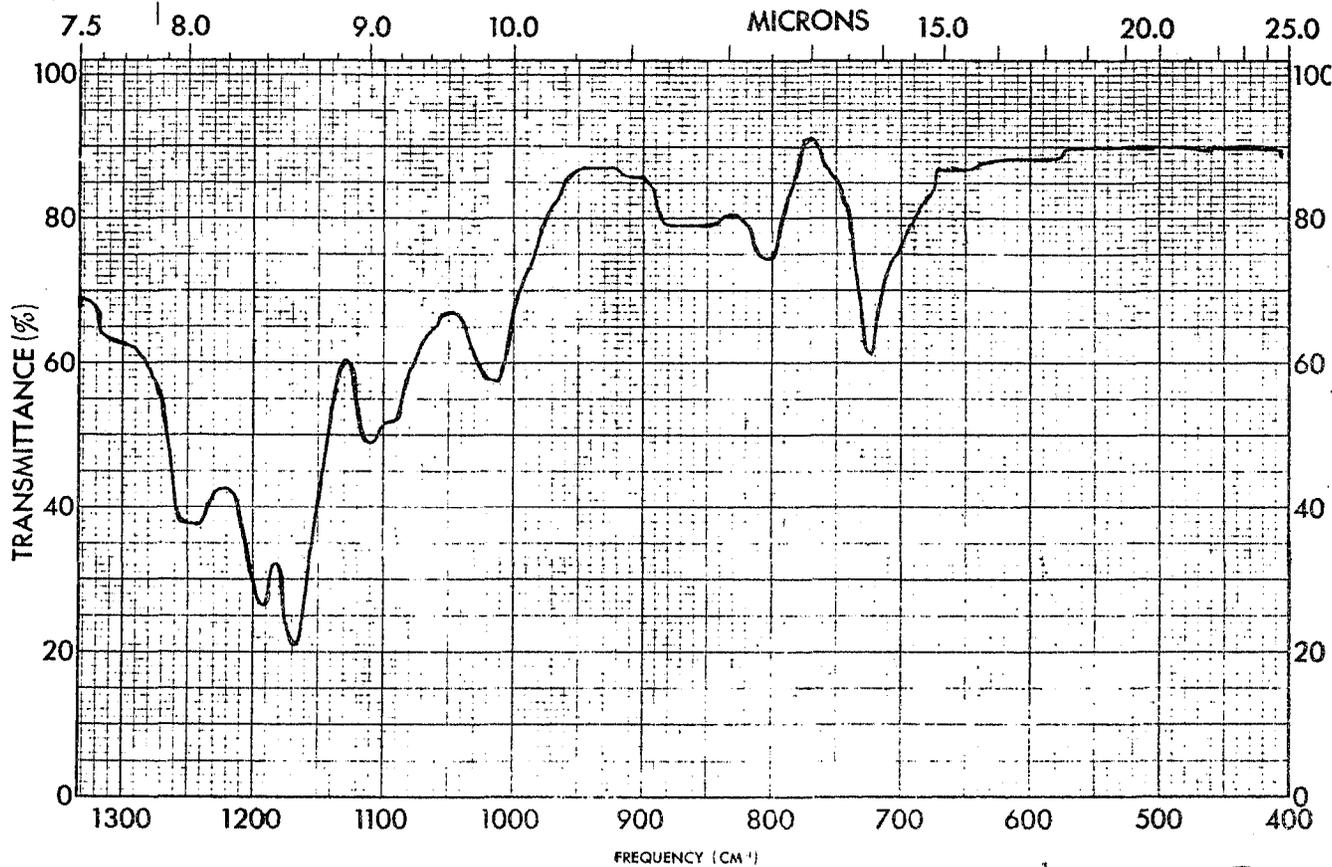
J. J. R.

ACIDOS GRASOS

SOLVENT	CCl ₄ /TMS	
TEMPERATURE	RT	°C
FILTER BANDWIDTH	7	Hz
R.F. FIELD	006	mG
SWEEP TIME	250	sec
SWEEP WIDTH	500	Hz
SWEEP OFFSET	250	Hz
SPECTRUM AMP.	2	
INTEGRAL AMP.	32 (RF=02)	
REMARKS:		



SAMPLE	ESTERES METILICOS	CURVE NO.	10842	SCAN SPEED	fast	OPERATOR	<i>[Signature]</i>
ORIGIN	<i>Jorge Reyes</i>	CONC.	—	SLIT	<i>v</i>	DATE	14/1/72
SOLVENT		CELL PATH	—	REMARKS	<i>metilicas</i>		
		REFERENCE	<i>alil</i>				



SAM	ESTERES METILICOS	CURVE NO.	1042	SCAN SPEED	Fast	OPERATOR	[Signature]
ORIGIN	[Signature]	CONC.	—	SLIT	W	DATE	4/1/72
SOLVENT		CELL PATH	—	REMARKS	[Signature]		
		REFERENCE	none				

ESPECTRO No. 3363
2-VIII-72

J. REYES (Div. EST. SUP.)

EDUARDO CORTES (C. DAMIÁN Z.)

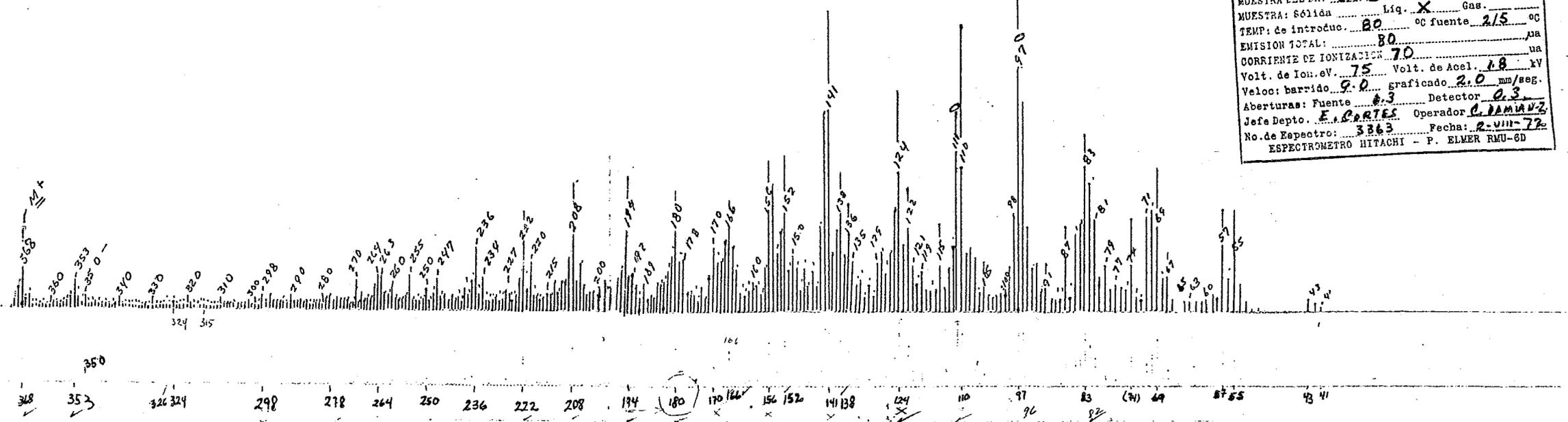
N^o - P.M. - 368

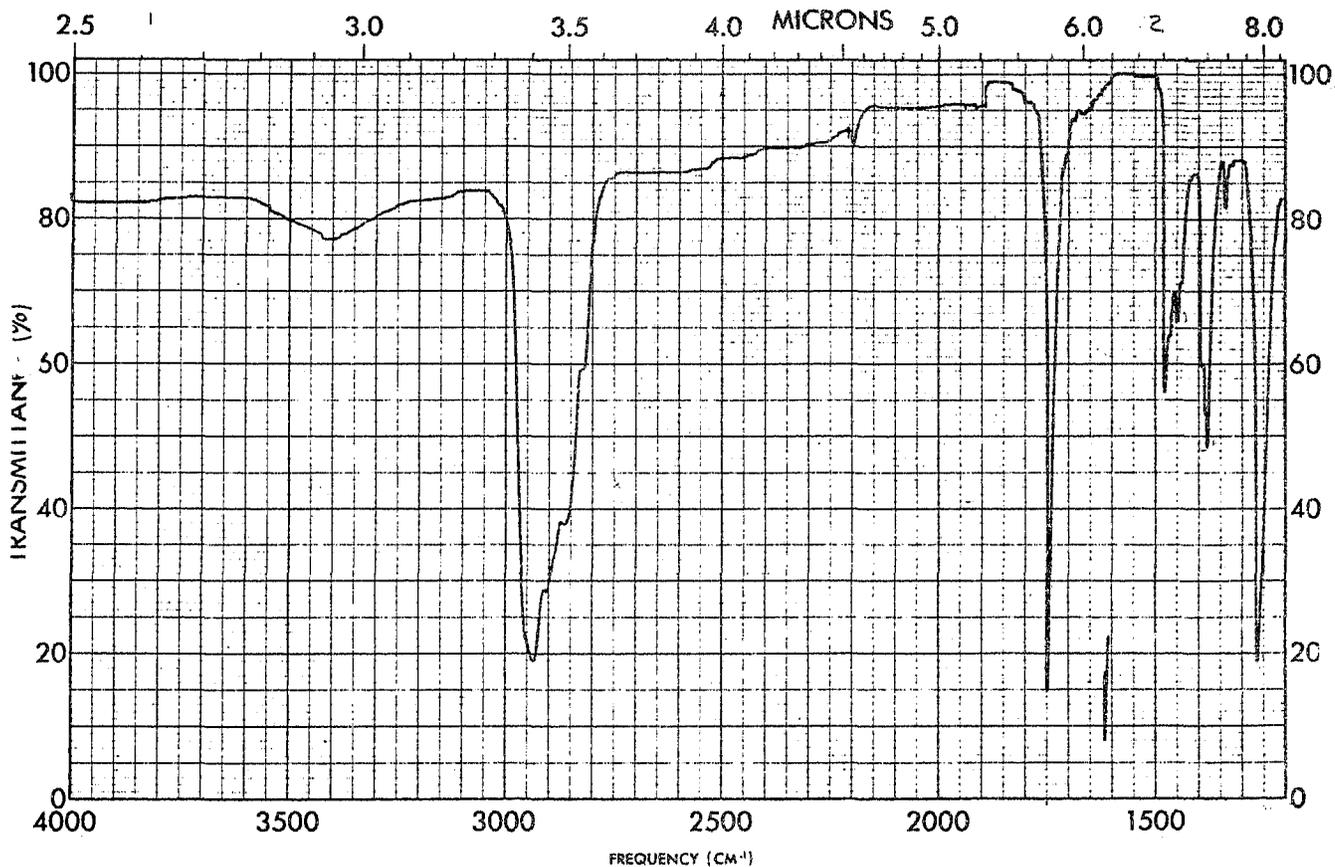
3 ABC

[Handwritten signature]

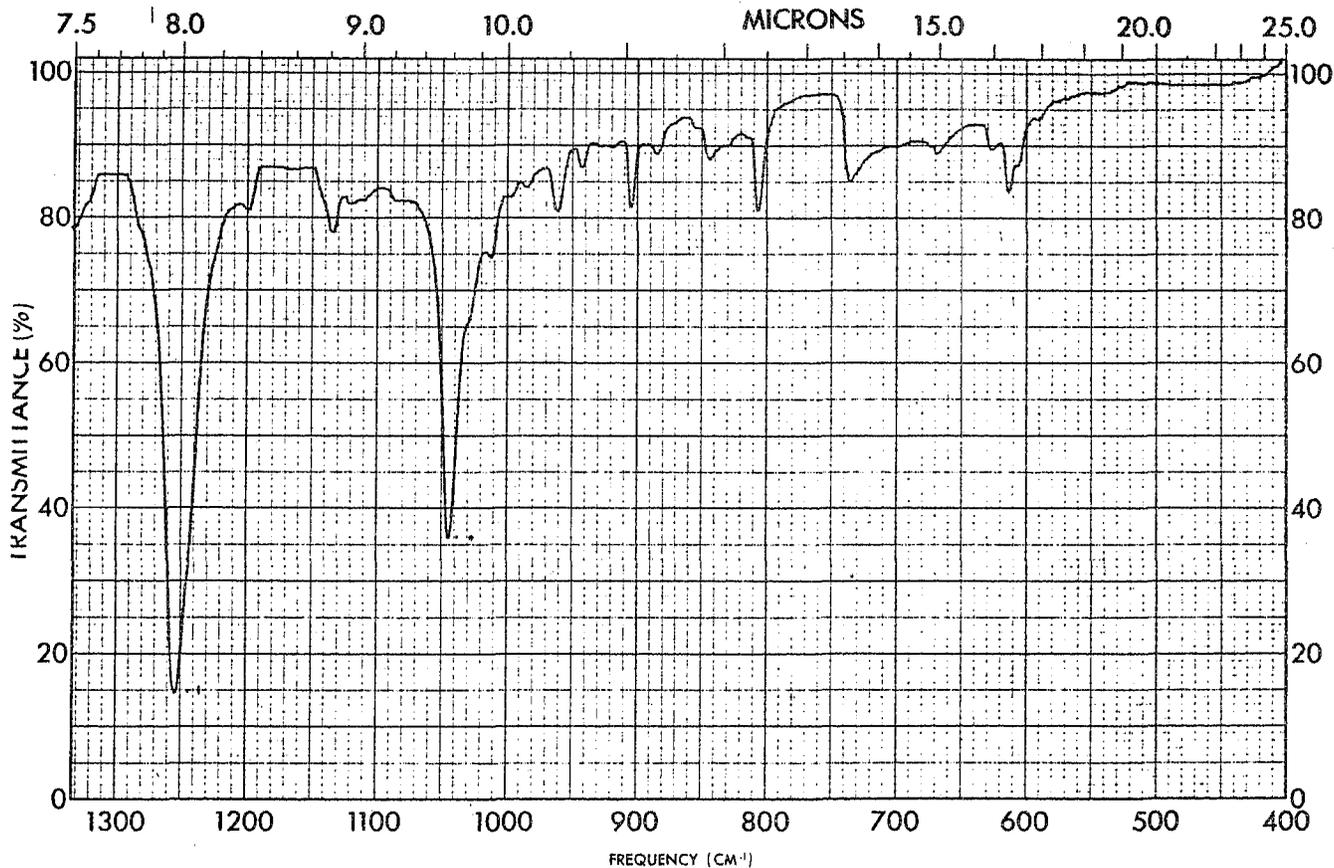
100%

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO	
INSTITUTO DE QUIMICA	
DEPTO. DE ESPECTROMETRIA DE MASAS	
MUESTRA DEL DR. J. REYES (Div. EST. SUP.) 3ABC	
MUESTRA: Sólida	Liq. <input checked="" type="checkbox"/> Gas.
TEMP: de introduc.	80 °C fuente 215 °C
EMISION TOTAL:	80 ua
CORRIENTE DE IONIZACION	70 ua
Volt. de Ion. eV.	75 Volt. de Acel. 18 kV
Veloc: barrido	9.0 graficado 2.0 mm/seg.
Aberturas: Fuente	#3 Detector 0.3
Jefe Depto.	E. CORTES Operador C. DAMIÁN Z.
No. de Espectro:	3363 Fecha: 2-VIII-72
ESPECTROMETRO HITACHI - P. ELMER RMU-6D	

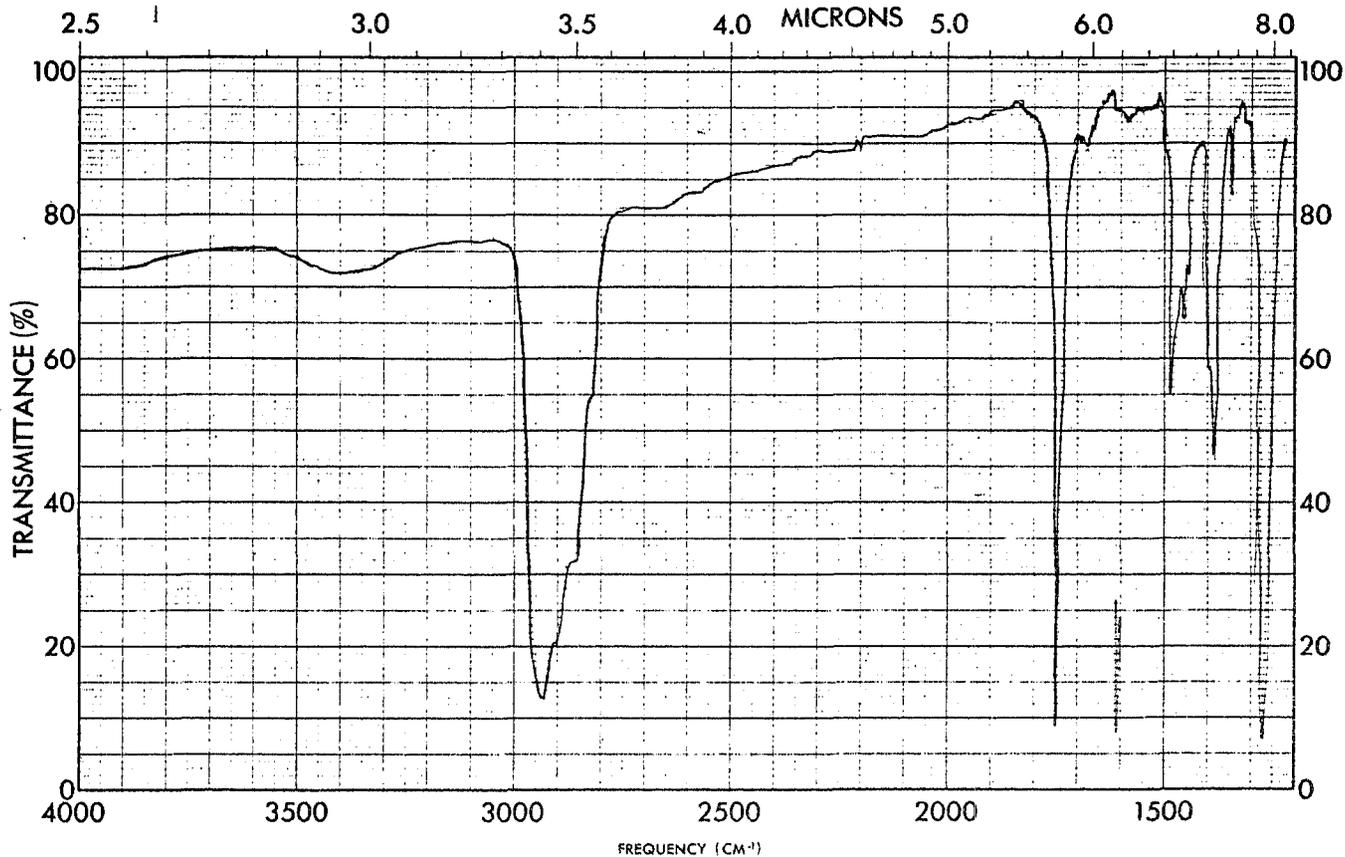




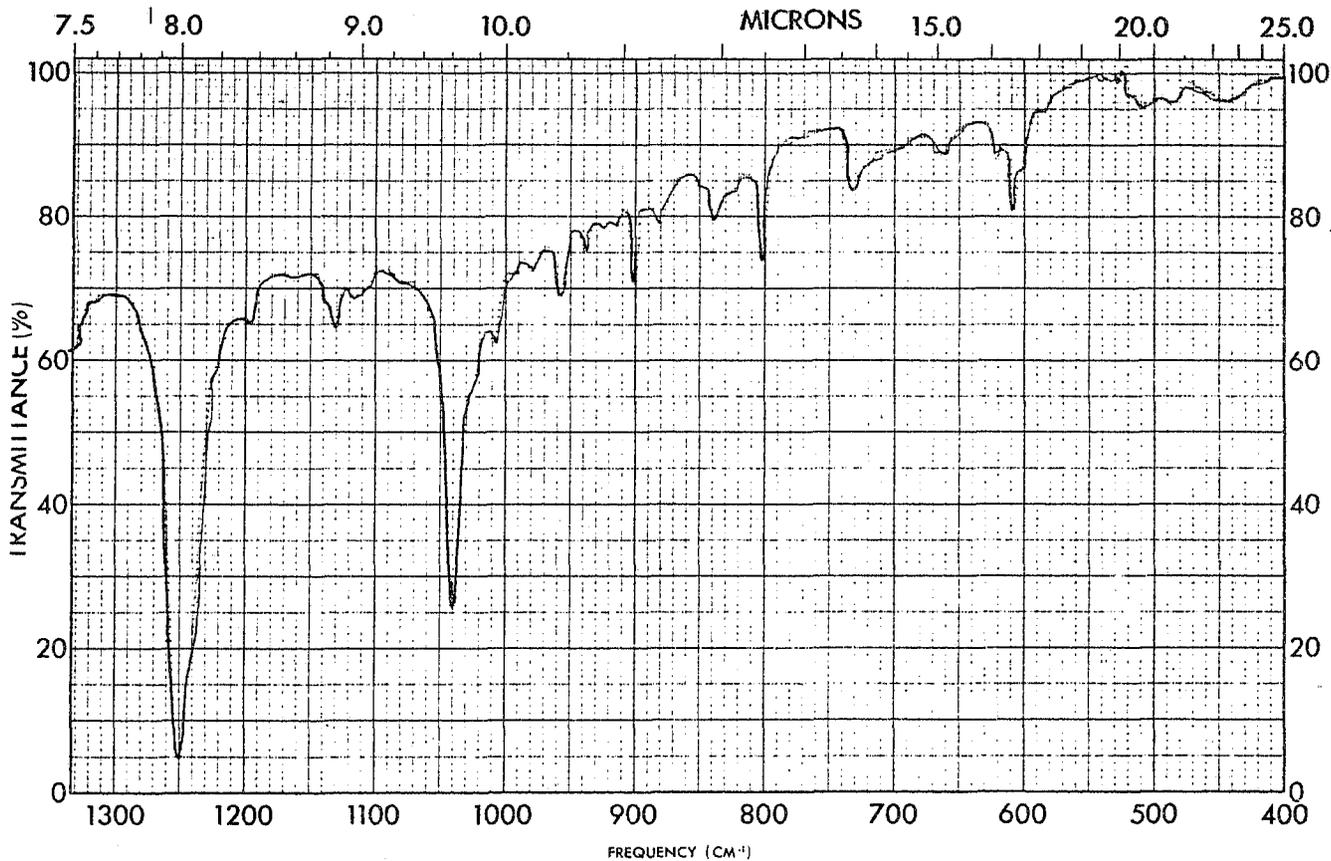
SAMPLE <u>8 IJA₃ Acetilado</u>	CURVE NO. <u>12480</u>	SCAN SPEED <u>Fast</u>	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Reyes</u>	CONC. _____	SUT <u>N</u>	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE <u>Am</u>		



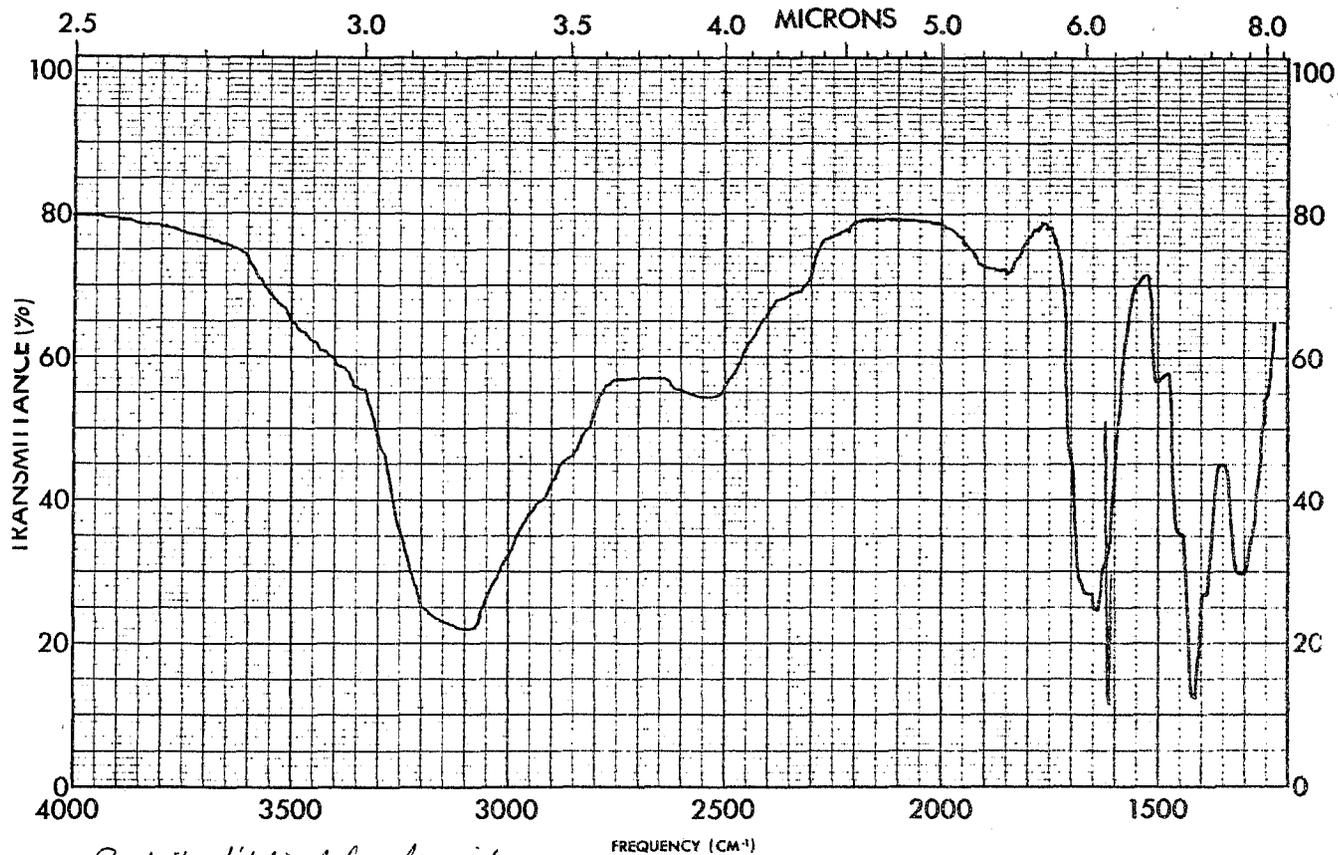
SAMPLE	8 IJA ₃ Acetilado	CURVE NO.	12480	SCAN SPEED	FAST	OPERATOR	EU
ORIGIN.	Dr. Reyes	CONC.		SLIT	14	DATE	
SOLVENT.		CELL PATH		REMARKS			
		REFERENCE	ase				



SAMPLE <u>Acetato de Colesterol</u>	CURVE NO. <u>12567</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Reyes</u>	CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>14-11-73</u>
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS <u>pastilla</u>	
	REFERENCE <u>ace</u>		

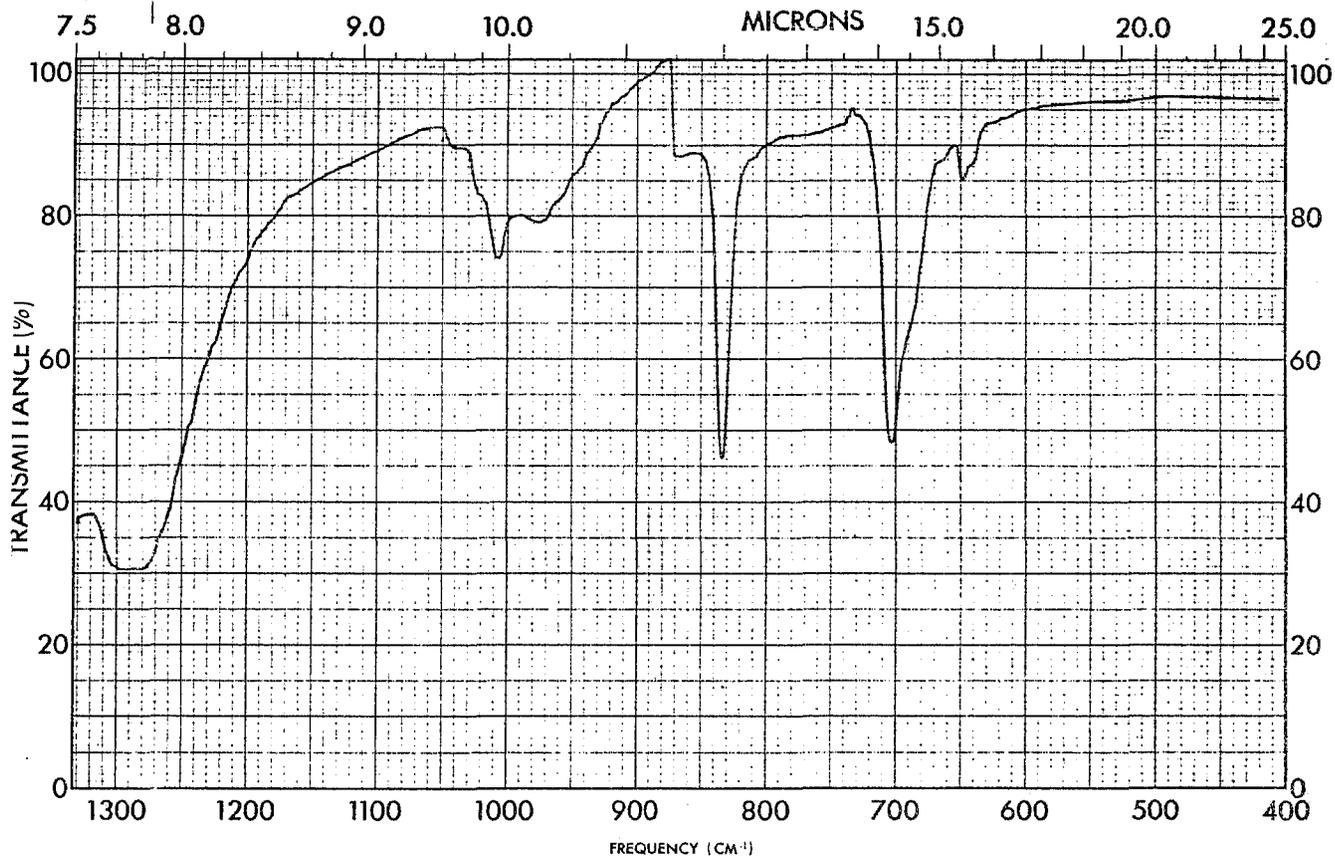


SAMPLE <u>Acetato de Colenterol</u>	CURVE NO. <u>12567</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Reyes</u>	CONC. <u>-</u>	SLIT <u>N</u>	DATE <u>14-11-73</u>
SOLVENT _____	CELL PATH <u>-</u>	REMARKS <u>pastilla</u>	
	REFERENCE <u>ans.</u>		



Producto Líquido de Cas. Compañías

SAMPLE <u>Sólido Cristalino A₂</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Rojas</u>	CONC. _____	SUT _____	DATE _____
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE _____		



SAMPLE	sólido Cristalino U_2	CURVE NO.	SCAN SPEED	OPERATOR
ORIGIN	<i>H. Reyes</i>	CONC.	SLIT	DATE
SOLVENT		CELL PATH	REMARKS	
		REFERENCE		

5- April - 1973

ESTERES METILICOS DE LANGOSTA
SOLICITADO POR: OZ REYES.

COLUMNA (63)

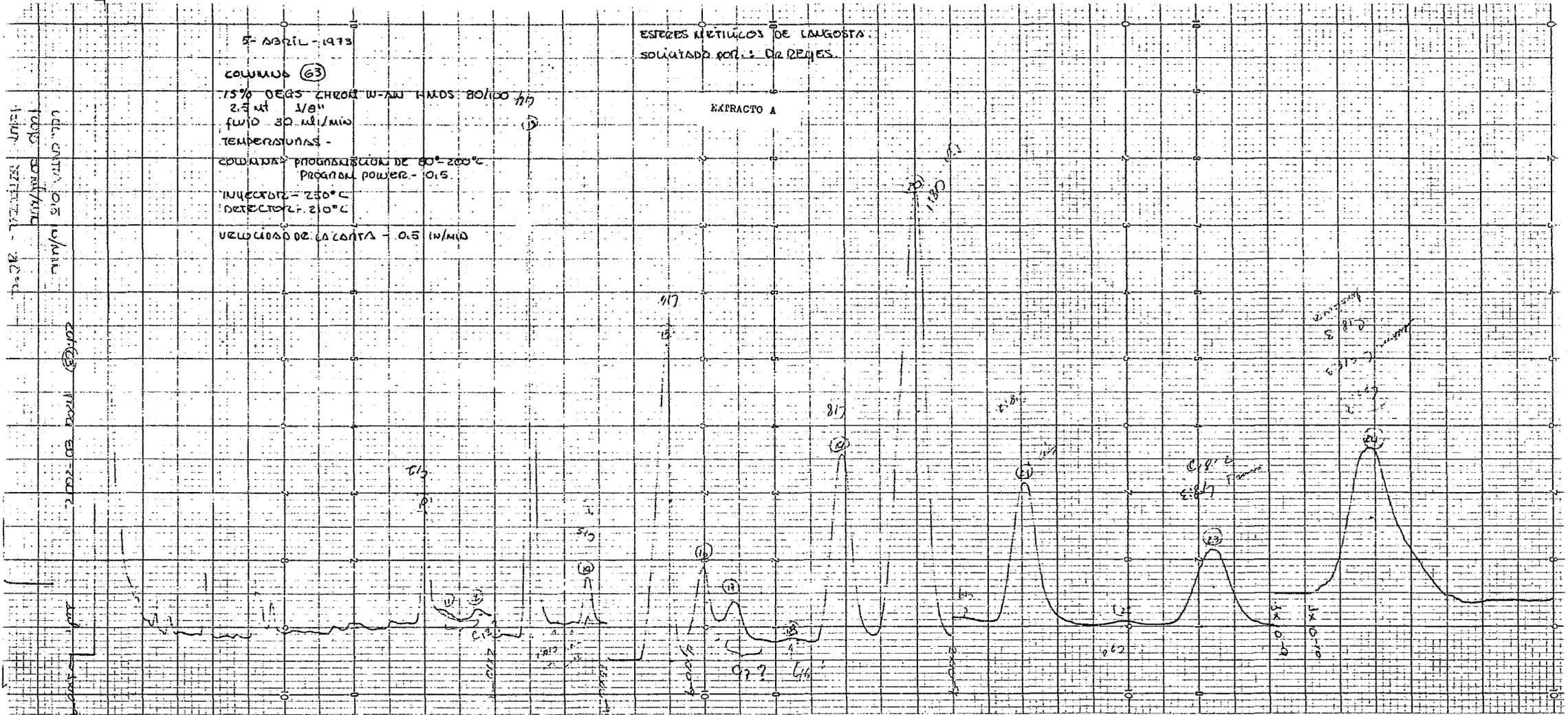
15% OEGS ZHROB W-AM HARDS 80/100 μ m
2.5 m 1/8"
flujo 30 ml/min
TEMPERATURAS -

COLUMNA PROGRAMACION DE 80°-200°C
PROGRAM POWER - 10.5

INYECCION - 230°C
DETECTOR - 210°C

VELOCIDAD DE CARRIA - 0.5 in/min

EXTRACTO A



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Márquez Delgado A.
La Lucha contra la Langosta en México
Ed. Fournier
México (1963)
- 2.- Giral, F. Aceites de Insectos. Ciencia XIV (7-8), 163-4 (1954)
- 3.- Kirschenbauer, H.G.
Grasas y Aceites.
2a. Edición. Ed. Continental.
México (1964).
- 4.- Giese, A.C.
Fisiología General.
3a. Edición, Ed. Interamericana.
México, (1968).
- 5.- Kilby, B.A. The Biochemistry of Insect Fat Body. Advances in Insect Physiology. 111-174 (1960)
- 6.- Gilmour, D.
Biochemistry of Insects.
Academic Press.
London (1961)
- 7.- Gilbert, L. Lipid Metabolism and Function in Insects. Advances in Insect Physiology 4 92-155 (1967).
- 8.- Goldberg, I.H. The Sulfolipids. J. Lipid Research 2 (2) 103-8 (1961).
- 9.- Kilby, B.A. The Biochemistry of Insect fat body. Advances in Insect Physiology. 111-174 (1960).
- 10.- Labremont, E.N. and M.S. Blum., Fatty acids of the boll weevil Ann, Ent. Soc., Am. 56 612-6 (1963).

- 11.-Anders, G. Papier Chromatographischer Nachweis von höheren nicht flüchtigen Fettsäuren bei *Dros. melanogaster*. *Rev. Suisse Zool* 67 171-183 (1960).
- 12.- Barlow, J.S. Fatty Acids in some insects and spider fats. *Can J. Biochem.* 42 1365-74 (1964)
- 13.-Harwood, R.F. and N. Takata. Effect of Photoperiod and temperature on fatty acid composition of the mosquito *Culex tarsalis*. *J. Insect. Physiology* 11 711-6 (1965).
- 14.-Gilby, A.R. and M. Cox., The cuticular lipids of the cockroach *Periplaneta americana* (L). *J. Insect Physiology* 9 671-681 (1963)
- 15.-Baker, J. H. Pepper, L. H. Johnson and E. Hastings. Estimation of the Composition of the cuticular wax of the mormon cricket, *Anabrus simplex* hold. *J. Insect Physiology* 5 47-60 (1960)
- 16.-Acre, F., R.B. Turner, B.J. Smitlle and G.S. Burden. Hydrocarbons in haemolymph of cockroaches of different ages. *J. Insect - Physiol.* 11 905-910 (1965)
- 17.-Clayton, R.B. The Utilization of Sterols by Insects. *J. of Lipid - Reserarch.* 5 3-18 (1964)
- 18.-Dadd, R.H. The Nutritional requirements of Locust-II Utilization of Sterols. *J. Insect Physiology* 5 161-8 (1960).
- 19.-Karlson, P. Chemie und Biochemie der Insektenhormone. *Angew. Chem.* 75 257-65 (1963)
- 20.-Huber, R. and Hoppe, W. Die Kristall und molekulstuckturanalyse - des insekten verpuppungshormons Ecdyson mit der automatisierten faltmolekulmethode. *Chem. Ber.* 98 2403-2424 (1965).
- 21.-Williams, C. and J. H. Law. The Juvenile Hormone. IV Its extraction assay and purification. *J. Insect Physiol.* 11 569-580 (1965).
- 22.-Butendandt, A. and N.D. Tam. Über einen geschlechtsspezifischen diestoff der wasserwanze *Belostoma indica vitalis* (*Lethocerus indicus* Lep) Hoppe-Seyler's *Physiol, Che.* 308 277-83 (1957)

23. -Butenandt, A. and E. Hecker. Synthesedes Bombykol des sexual - lockstoffes des seidenspinnens und seiner geometrischen isomeren. *Angew. Chem.* 73 349-353 (1961)
24. -Jacobsen, M.M. Beroza and W.A. Jones. Insect Sex attractans. *J.Am. Chem. Soc.* 83 4819-24 (1961).
25. -Giral, J., F. Giral and M. L. Giral. Composition of the fat of - *Melanoplus atlanis riley*. *J. Biol. Chem.* 162 55 (1946).
26. -Giral, F. Sobre Aceites de Insectos, *Rev. Soc. Mex. Hist. Natural.* 11 (4) 243 (1941).
27. -Ramón, C. G. Azufre en Lípidos Animales, Tesis. 1970 UNAM.
28. -Gilmour D.
The Metabolism of Insects.
W. H. Freeman and Co.
N. Y. (1965).
29. -Shriner, R. L. , R. C. Fuson and D. Curtin
Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos.
Ed. Limusa-Wiley.
México (1972).
30. -Mehlenbacher, V.C.
The Analysis of fats and oils.
Garrard Press.
Illinois (1960)
31. -Wagner, H. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. *Mikrochim Acta* 1 19-23 (1957)
32. -Cook, R.P. Ed. Cholesterol.
Academic Press. Inc.
N. York (1958)
33. -Vogel, A.I.
Practical Organic Chemistry.
3a. Ed. Longmans.
Londres (1961).

- 34.-Zeeuw, R.A. The role of solvent vapour in thin layer Chrom.
J. Chromatography 32 (1) 43 (1968).
- 35.-Adams R., J. Johnson and Ch. Wilcox.
Laboratory experiments in Organic Chemistry.
5a. Ed. W. Williams Co.
N. Y. (1963).
- 36.-Silverstein R. M. and C. Bassler.
Spectrometric Identification of Organic compounds.
J. Wiley & sons Inc.
N. Y. (1964).