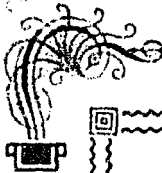


66475 (93)



UNIVERSIDAD FEMENINA DE MEXICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TESIS PROFESIONAL



EVANGELINA ESCARCEGA SALAZAR

MEXICO

1951



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).

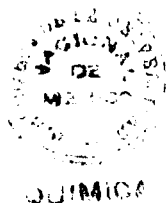
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

UNIVERSIDAD FEMENINA DE MEXICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

*DOSIFICACION DE VAINILLINA
POR DIFERENTES METODOS*

TESIS

que para obtener el título de
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
presenta
EVANGELINA ESCARCEGA SALAZAR



MEXICO

1951

A mis padres, el Ing. Arnulfo Escárcega y la Sra. Asunción Salazar de Escárcega, con profundo cariño y gratitud porque a ellos debo todo lo que soy.

A mi querida hermana Alicia, como estímulo para el feliz término de su carrera.

A la Prita. Q. F. B. María del Consuelo Hidalgo, por su inteligente dirección en el desarrollo de este trabajo.

A mis maestros, con el agradecimiento por sus enseñanzas.

A mis compañeras, en recuerdo de nuestra vida estudiantil.

DOSIFICACION DE VAINILINA POR DIFERENTES METODOS.

Capítulo I.—Prólogo.

Capítulo II.—Métodos empleados.

- a) Con exceso de Bromo.
- b) Con solución valorada de Bromo.
- c) Con solución valorada de Bromuro Bromato.
- d) Con solución valorada de Clorazena.

Capítulo III.—Resultados obtenidos.

Capítulo IV.—Conclusiones.

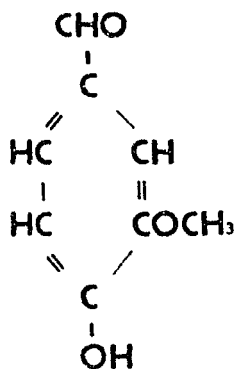
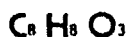
CAPITULO I.

PROLOGO.

Vainillina:

Fórmula:

Peso Molecular = 152.064



Sinónimos:

Metoxy 3, hidroxy 4, benzaldehído, Eter monometílico del aldehído protocatequico, Aldehído metil protocatequico, Aldehído vainillico.

La vainillina es el principio aromático de la vaina de la vainilla, fruto de la Vainilla Planifolia (Orquídeas).

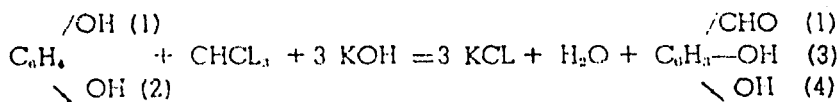
Crece en México, Madagascar, Java, isla de Guadalupe y en otros muchos lugares.

La vainillina se encuentra en forma natural en la vainilla; la capa que recubre la vaina de la vainilla está formada por cristales de vainillina. Además se encuentra ampliamente distribuida en el reino vegetal: en el bálsamo del Perú, en el benjui, en la caña de azúcar, en las flores y en la cáscara de la papa, en la benzoina de Siam, en la corteza maderosa de varias plantas, en ciertas flores y semillas, en un gran número de plantas comunes.

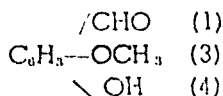
Preparación:

Las primeras investigaciones sobre la vainillina fueron hechas por dos Farmacéuticos franceses: Vée que le da su nombre y Carles quien establece su verdadera composición. Su constitución definitiva fué determinada por Tiemann y sus colaboradores. Su síntesis fué realizada por Tiemann, a partir de la coniferina y por Laire, a partir de la esencia de clavo.

La vainillina deriva de la Pirocatequina u Ortodifenol. El tratamiento de este difenol con cloroformo, en solución alcalina, permite crear una función aldehído y obtener así el aldehído proto-catequico.



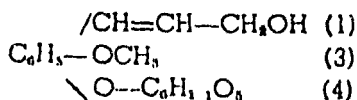
El Eter monometílico de este aldehído, no es otro que la vainillina.



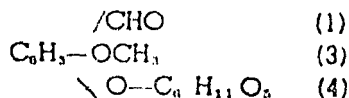
Las relaciones de constitución existentes entre la vainillina y ciertas sustancias extraídas de los vegetales, tales como la Coniferina, el Eugenol extraído de la esencia de clavo, nos proporcionan varios métodos de síntesis:

1°—La Coniferina es un glucósido descubierto por Hartig en las capas de cambium del árbol de las coníferas y más tarde encontrado en varias plantas. Su estructura molecular recuerda a la vainillina.

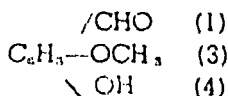




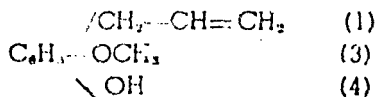
Cuando es hidrolizada se desdobra en glucosa y alcohol coniferílico: $C_{10}H_{12}O_3$. Por oxidación de la coniferina con mezcla crómica, la cadena lateral es parcialmente quemada y transformada en función aldehído, dándonos la glucovainillina.



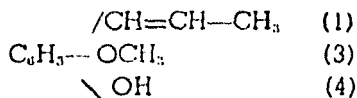
Este compuesto es hidrolizado por los ácidos, dándonos una molécula de glucosa $C_6H_{12}O_6$ y una molécula de vainillina.



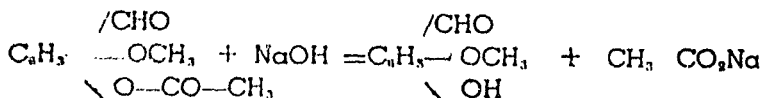
2°—A partir del Eugenol o metoxy propenil fenol, constituyente esencial de la esencia de clavo.



Este método es el más comúnmente empleado. Por tratamiento de la esencia de clavo, con una lejía alcalina, la cual a expensas de su función fenol disuelve al eugenol al estado de derivado sódico. Esta solución acidificada, nos regenera el eugenol ya purificado. Es suficiente para formar la vainillina, transformar el grupo propenilo en función aldehído. Es necesario recurrir a la formación de un isómero intermediario del anterior, el isoeugenol, en el cual la función etilénica está inmediata al núcleo. Esta isomerización, se obtiene por acción de la potasa alcohólica en ebullición o de la potasa acuosa bajo presión.

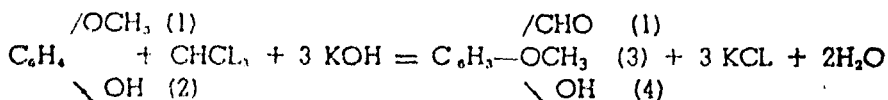


Bloqueando en el isoeugenol así obtenido la función fenol, por acetilación, con objeto de preservarlo de la oxidación y oxidarlo entonces a acetil isoeugenol por el permanganato de potasio, por ozono, o por bicromato de potasio en medio sulfúrico al 35%, en presencia de ácido sulfanílico o de ácido benzoico, se obtiene el derivado acetilado de la vainillina, que conduce finalmente por saponificación a la vainillina.



3°—Por síntesis a partir del Guayacol.

El guayacol tratado con cloroformo, en presencia de potasa alcohólica, según el procedimiento de Reiner y Tiemann nos da la vainillina.



En esta reacción hay formación simultánea de aldehído metoxy salicílico.

Este procedimiento de obtención de la vainillina, tiene dos ventajas; una la de proteger la función fenol, la otra de permitir una metilación en posición conveniente.

También a partir del Guayacol tenemos otra preparación de la vainillina, siendo este método muy comúnmente usado: el guayacol es transformado en alcohol vainílico, por acción del formaldehído; este alcohol vainílico, cuando es tratado con fenil hidroxilamina y sujeto a hidrólisis por un ácido, forma aldehído vainílico, el cual es la vainillina.

4°—Un proceso industrial para obtener vainillina es a partir de la vainilla natural. La vainilla contiene 1.5 a 2% de vainillina. Se hace una extracción de raspadura de la vaina por agotamiento con éter, se disuelve la vainillina; el residuo, previa destilación del éter, es purificado por cristalización en éter de petróleo.

La vainillina es también obtenida como subproducto en la industria de la pulpa de madera.

La industria de la vainillina se ha desarrollado mucho en los últimos años. Esta sustancia es producida en 18 fábricas: 2 en Inglaterra, 3 en Suiza, 4 en Alemania, 2 en Francia, 1 en Italia, 1 en Checoslovaquia, 1 en Austria y 4 en los Estados Unidos. 13 de estas fábricas usan la esencia de clavo como materia prima, 3 el Guayacol, una las dos sustancias y otra el Eugenol sintético.

Propiedades físicas:

La vainillina se presenta como cristales finos, largos, generalmente en forma de aguja, blancos o ligeramente amarillos, de sabor picante, de olor agradable, característico semejante a la vainilla.

Peso específico 1056.

Punto de fusión 80° --- 81°C .

Punto de ebullición 285°C .

Pérdida por secado: no más de 1% cuando se seca en ácido sulfúrico por 4 horas.

Residuo por ignición: no mas de .05%.

Se sublima por encima de su punto de fusión, sin sufrir alteración.

Es lentamente oxidada en el aire húmedo a ácido vainílico: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, que funde a 207°C .

Calentada en el aire, hasta la ebullición, se descompone regenerando la Pirocatequina.

En un gas inerte (CO_2, N_2) la vainillina permanece inalterada, hasta 285°C .

Su solución acuosa es ácida al papel tornasol.

En afectada por la luz. No tiene acción sobre la luz polarizada.

Un gramo se disuelve en 100c.c. de agua a la temperatura ordinaria, en 20 c.c. de agua a 80°C , en 20 c.c. de glicerina.

Es muy soluble en alcohol, cloroformo, éter, sulfuro de carbono, ácido acético glacial, piridina, y también soluble en aceite y soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos.

Propiedades químicas.

Por su función fenol:

1°—Se combina fácilmente con álcalis, dándonos fenolatos, frecuentemente bien cristalizados.

2°—Por adición de 3 a 5 gotas de cloruro férrico a 10 c.c. de una solución saturada, fría de vainillina, se produce un color azul. Calentado la mezcla a 80°C por unos minutos, el color cambia a café. Por enfriamiento se forma un precipitado blanco o casi blanco.

3°—El ácido sulfúrico concentrado disuelve la vainillina coloreándola de amarillo, esta solución sulfúrica adicionada de una pequeña cantidad de diversos fenoles en polvo (fenol, resorcina, timol) produce una coloración roja.

Por su función aldehído:

1°—Con el bisulfito de sodio en solución saturada, produce una combinación bisulfitica muy estable y muy soluble en agua. Aprovechando esta propiedad, la vainillina es completamente extraída de las soluciones etéreas por simple agitación con una solución saturada de bisulfito de Sodio, de la que más tarde es precipitada por adición de ácido sulfúrico diluido.

2°—La vainillina calentada con ácido clorhídrico diluido, es convertida en cloruro de metilo y ácido protocatéquico.

3°—La vainillina reduce el Nitrato de plata amoniacal.

4°—Por adición de subacetato de plomo a una solución fría de vainillina se forma un precipitado blanco; el precipitado es parcialmente soluble en agua caliente, pero es soluble en ácido acético.

La vainillina es frecuentemente falsificada por adición de acetanilida. Para poner este fraude en evidencia, calentamos a ebullición por quince minutos el producto, con potasa alcohólica. La acetanilida es desdoblada en anilina y acetato de potasio. La adición de cloroformo a una mezcla enfriada dará en tal caso, un

olor repugnante de fenil carbilamina. Un producto puro no dará esta reacción.

Usos:

Debido a su costo más bajo, la vainillina es ampliamente usada en lugar de la vainilla como sustancia aromática. No obstante que las pruebas de la Administración Federal de Alimentos y Drogas, indican que una parte de la vaina de vainilla es aproximadamente equivalente en aroma a .07 partes de vainillina, esta sustancia no tiene el aroma completo de la vainilla.

La vainillina es oficial como ingrediente aromatizante de varias preparaciones. En Farmacia sirve para aromatizar ciertas preparaciones de sabor y olor desagradable. Se usa como reactivo en Química Analítica, en perfumería. Asimismo se usa como agente para sazonar comidas, en bebidas, en la manufactura de licores; 2 1/3 a 3 partes de vainillina reemplazan a 500 partes de tintura de vainilla.

Deichman y Kitzmiller han encontrado que la dosis mortal de vainillina en conejos, es de cerca de 3 gramos por kilo de peso, administrado por vía oral.

Preparaciones oficiales:

Emulsión de petrolato líquido U. S. P. Elixir de ácido amino acético, Elixir de compuestos del benzaldehído, aceite aromático de castor, Solución peptonada de hierro y manganeso, Emulsión de petrolato líquido con feniltaleína.

Conservación:

En recipientes cerrados y preservados de la luz.

CAPITULO II.

METODOS EMPLEADOS.

Se han aplicado a la dosificación de diversas substancias, tales como ácido salicílico, ácido acetil salicílico, fenol etc. métodos bromométricos, ya sea haciendo reaccionar con Bromo libre o con un Bromuro que ponga en libertad Bromo, el compuesto por dosificar.

El objeto de este trabajo es ver si tales métodos son aplicables a la dosificación de vainillina.

a) **Con un exceso de Bromo.**

La vainillina tratada con agua de Bromo, forma un precipitado que varía en proporción directa a la cantidad de agua de Bromo puesta.

Técnica: A 20 c.c. de solución al .5% de vainillina, se adicionan diferentes cantidades de solución saturada de agua de Bromo. Se deja reposar unos minutos para que la formación del precipitado sea completa, se filtra, se seca el precipitado, y se pesa.

Resultados:

Vainillina	Agua de Bromo	Peso del precipitado.
.1 g	2.5 c.c.	.0083 g
.1	5	.0163
.1	7.5	.0250
.1	10	.0315
.1	12.5	.0392
.1	15	.0476
.05	5	.0081
.05	10	.0175
.05	15	.0259

Nota: Se hicieron 5 determinaciones de cada uno de los casos y el resultado anotado es el promedio.

El precipitado es de color café, de forma pulvulenta; analizando el por ciento de Bromo que contiene, en cada uno de los casos, se encontró que varía con la cantidad de Bromo puesta. Se obtuvieron resultados tan diferentes como 19% a 35% de Bromo, por lo que se deduce que se forman varios compuestos que pueden estar mezclados entre sí.

b) Con solución valorada de Bromo.

La vainillina tratada con solución valorada de Bromo, fija una cantidad de bromo que varía en proporción directa a la cantidad de solución valorada puesta.

Técnica: A 20 c.c. de solución de vainillina al .5% se adicionan distintas cantidades de solución 0.1 N de Bromo. Se agrega Yoduro de Potasio, se reposa unos minutos en la obscuridad y se titula el exceso de Bromo con solución 0.1 N de Tiosulfato de Sodio, usando solución de almidón como indicador.

Cálculos:

(c.c. N de Br.) --- (c.c. N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) x .0799 = gramos de Bromo fijados.

Resultados:

Vainillina	Sol. 0.1 N de Br.	Br. fijado
0.1 g	5 c.c.	.0375 g.
.1	7.5	.0563
.1	10	.0750
.1	12.5	.0938
.1	15	.1125
.1	17.5	.1314
.1	20	.1500
.1	22.5	.1688
.1	25	.1875

Nota: Se hicieron cinco determinaciones de cada uno de los casos y el resultado anotado es el promedio.

c) Con solución valorada de Bromuro Bromato.

La vainillina tratada con solución valorada de Bromuro Bromato, fija una cantidad de Bromo, que varía en proporción directa a la cantidad de solución valorada puesta.

Técnica: A 20 c.c. de solución al .5% de vainillina, se adicionan distintas cantidades de solución 0.1 N de Bromuro Bromato (éste se prepara disolviendo 2.7836 g. de Bromato de Potasio purísimo y seco y 12 g. de Bromuro Potásico en 1000 c.c. de agua).

Se acidula con varios c.c. de Acido Clorhídrico al 25%, se agrega Yoduro de Potasio, se reposa unos minutos en la obscuridad, se titula el exceso de Bromuro Bromato, con solución 0.1 N de Tiosulfato de Sodio, usando solución de almidón como indicador.

Cálculos:

(c.c. N de Bromuro Bromato) — (c.c. N de $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) x .0799 = gramos de Bromo fijados.

Resultados:

Vainillina	Sol. 0.1 N de Bromuro Bromato	Br. fijado.
.1 g	5 c.c.	.0369 g
.1	7.5	.0555
.1	10	.0742
.1	12.5	.0924
.1	15	.1114
.1	17.5	.1309
.1	20	.1490
.1	22.5	.1677
.1	25	.1862

Nota: Se hicieron cinco determinaciones de cada uno de los casos y el resultado anotado es el promedio.

d) Con solución valorada de Clorazena.

La vainillina tratada con solución valorada de Clorazena, fija una cantidad de Bromo que varía en proporción directa a la cantidad de solución valorada puesta.

Técnica: a 20 c.c. de solución al .5% de vainillina, se adicionan distintas cantidades de solución 0.1 N de Clorazena, se agregan 2-3 c.c. de solución al 10% de Bromuro de Potasio; se acidula con varios c.c. de Acido Clorhídrico al 25%; se agrega Yoduro de Potasio, se reposa unos minutos en la obscuridad y se titula el exceso de Clorazena con solución 0.1 N Tiosulfato de Sodio usando solución de almidón como indicador.

Cálculos:

(c.c. N de Clorazena) — (c.c. N de $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$) x .0799 = gramos de Bromo fijados.

Resultados:

Vainillina	Sol. 0.1 N de Clorazena	Br. fijado.
.1 g.	5 c.c.	.0380 g
.1	7.5	.0569
.1	10	.0758
.1	12.5	.0946
.1	15	.1134
.1	17.5	.1323
.1	20	.1510
.1	22.5	.1695
.1	25	.1879

Nota: Se hicieron cinco determinaciones de cada uno de los casos y el resultado anotado es el promedio.

CAPITULO III

RESULTADOS OBTENIDOS.

A) Con un exceso de Bromo:

Observando los resultados obtenidos, se nota, que la cantidad de precipitado que se forma, al reaccionar la vainillina con el Bromo, varía en proporción directa a la cantidad de agua de Bromo puesta.

Por consiguiente, dado que una solución saturada de agua de Bromo, no es una solución valorada y no se sabe con exactitud qué cantidad de Bromo tiene disuelta, éste método no proporciona valores exactos y por tanto, no sirve para dosificar la vainillina.

B) Con solución valorada de Bromo.

Observando los datos obtenidos, se nota que la cantidad de Bromo fijado por la vainillina, varía en proporción directa a la cantidad de solución valorada puesta.

Basándose en este hecho, se puede dosificar la vainillina tomando en cuenta la cantidad de Bromo que fije y relacionándolo con la tabla de valores obtenida.

Para ello se debe poner una cantidad medida de la vainillina por dosificar, adicionarle cualquiera de las cantidades de solución 0.1 N de Bromo anotada en la tabla de valores y seguir la misma técnica.

Cálculos:

(c.c. N de Bromo) — (c.c. N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) x .0799 = gramos de Bromo fijados.

Si suponemos que se han usado 10 c.c. de solución 0.1 N de Bromo, se observa en la tabla de valores, los gramos de Bromo que fijan estos centímetros cúbicos (.075 g) que corresponden a una muestra de .1 g de vainillina. Entonces con una simple proporción determinamos los gramos de vainillina que hay en la muestra problema.

.075 g. de Br. fijados ————— .1 g. de vainillina.

g. de Br. fijados por la
muestra problema ... ————— X.

g. de vainillina g. de Br. fijados por la muestra problema X .1.
en la muestra = —————
problema.075

Se obtuvieron los siguientes resultados prácticos.

Vainillina puesta.	Sol. O-I N de Br.	Br. fijado.	Vainillina encontrada.	Diferencia.
.025 g	10 c.c.	.0176 g	.02346 g	— .00154
.025	10	.0180	.02400	— .0010
.025	10	.0184	.02453	— .00047
.025	10	.0192	.0256	+ .0006
.025	10	.0192	.0256	+ .0006
.075	10	.0548	.07306	— .00194
.075	10	.0552	.07359	— .00141
.075	10	.0560	.07466	— .00034
.075	10	.0560	.07466	— .00034
.075	10	.0568	.07573	+ .00073
.150	10	.1109	.14786	— .00214
.150	10	.1120	.14932	— .00068
.150	10	.1129	.15053	+ .00053
.150	10	.1129	.15053	+ .00053
.150	10	.1137	.1516	+ .0016

Dosificación de un extracto de vainilla.

				Por ciento.
2 c.c. Extrac.	10	.0592	.078933	3.9466 %
2	10	.0604	.080533	4.0266
2	10	.0606	.080799	4.0399
2	10	.0608	.081066	4.0533
2	10	.0624	.0832	4.1600
Promedio =				4.0452 %

Vainillina puesta.	Sol. O.1 N de Bromuro Bromato	Br. fijado.	Vainillina encontrada.	Diferencia.
.025 g	10 c.c.	.01720 g	.02318 g.	— .00182
.025	10	.01800	.02425	— .00075
.025	10	.01800	.02425	— .00075
.025	10	.01920	.02580	+ .0008
.025	10	.02008	.02706	+ .00206
.075	10	.0540	.07290	— .0021
.075	10	.0548	.07389	— .00111
.075	10	.0556	.07493	— .00007
.075	10	.0560	.07547	+ .00047
.075	10	.0568	.07646	+ .00146
.150	10	.1112	.14986	— .00014
.150	10	.1112	.14986	— .00014
.150	10	.1123	.15109	+ .00109
.150	10	.1123	.15109	+ .00109
.150	10	.1152	.15480	+ .0048

Dosificación de un extracto de vainilla:

			Por ciento.	
2 c.c. Extrac.	10	.0581	.07830	3.9150 %
2	10	.0581	.07830	3.9150
2	10	.0600	.080862	4.0431
2	10	.0608	.08194	4.0970
2	10	.0616	.083018	4.1509

Promedio = 4.0241 %

Vainillina puesta.	Sol. O.I N de Clorazena	Br. lijado.	Vainillina encontrada.	Diferencia.
.025 g.	10 c.c.	.01800 g	.02374 g.	— .00126
.025	10	.01800	.02374	— .00126
.025	10	.0192	.02532	+ .00032
.025	10	.0196	.02585	+ .00085
.025	10	.0200	.02638	+ .00138
.075	10	.0550	.07256	— .00244
.075	10	.0560	.07380	— .0012
.075	10	.0572	.07546	+ .00046
.075	10	.0572	.07546	+ .00046
.075	10	.0572	.07546	+ .00046
.150	10	.1120	.1476	— .0024
.150	10	.1137	.1500	0
.150	10	.1140	.1504	+ .0004
.150	10	.1140	.1504	+ .0004
.150	10	.11453	.1511	+ .0011

Dosificación de un extracto de vainilla.

				Por ciento.
2 c.c. Extrac.	10	.0592	.078113	3.9056 %
2	10	.0604	.079683	3.9840
2	10	.06061	.079968	3.9984
2	10	.06061	.079968	3.9984
2	10	.0608	.082110	4.1055
Promedio =				3.9993 %

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

Considerando, que no existe ningún método para dosificar la vainillina y que los resultados obtenidos en este trabajo con los métodos de titulación:

1°—Solución valorada de Bromo.

2°—Solución valorada de Bromuro Bromato.

3°—Solución valorada de Clorazena,
son bastantes exactos, y además son métodos rápidos y fáciles de desarrollar, propongo sean aceptados como métodos oficiales para dosificar la vainillina.

Evangelina Escárcega Salazar.

BIBLIOGRAFIA:

1. —Traité de Pharmacie Chimique, par P. Lebeau et C. Courtois.
2. —The Dispensatory of the United States of America.
3. —The Merch Index.
4. —Textbook of Organic Chemistry, by E. Wertheim.
5. —Tratado Elemental de Química Orgánica, por Héctor Murillo.
6. —Análisis Químico Cuantitativo, por Fernando Orozco D.