3 Tesis 2 Ejemplares final del libro. Tesis #39 54 (04)
2 Ejemplares.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS U. N. A. M.

OBTENCION DEL ACIDO LICANICO DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE

TESIS

QUE PRESENTA

FRANCISCA CELIA MEDINA CEVALLOS

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

MEXICO 1956

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres
con amor e inmensa
gratitud.

Con cariño a
mis hermanos.

Con devoción
a mis abuelitos
(q.e.p.d.)

Dedico este trabajo
con todo agradecimiento al
Dr. Francisco Giral
gracias a cuya acertada dirección pudo ser llevado a cabo en el laboratorio de Fitoquímica de la Escuela Nacional de Ciencias Químicas.

SUMARIO.

PARTE TEORICA:

Capítulo I.- Generalidades y composición de los aceites secantes.

Capítulo II.- Aceite de oitícica y cacahuananche.

Capítulo III.- Acido licánico.

PARTE PRACTICA:

Capítulo I.- Extracción y análisis del aceite de cacahuananche.

Capítulo II.- Obtención y propiedades del ácido licánico.

Capítulo III.- Conclusiones.

BIBLIOGRAFIA.

FIGURA Y TABLAS.

P A R T E - T E O R I C A

CAPITULO. I.

GENERALIDADES Y COMPOSICION DE LOS ACEITES SECANTES.

Antes de dar la definición de un aceite secante, se explicará que las grasas son una mezcla de sustancias constituídas principalmente por ésteres de la glicerina con ácidos grasos superiores, así como de una parte insaponificable (es decir, que no saponifica con lejía alcohólica caliente) constituída por hidrocarburos no-saturados ó a veces saturados, esteroides, pignocarotenoides, alcoholes superiores, etc. (6).

La fórmula general de una grasa es:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + C_nH_{2n+1}-COOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + H_2O$$

Glicerina Acido graso sup. Glicérido

El ácido graso superior puede sustituir uno, dos o los tres oxhidrilos de la glicerina y puede ser un ácido graso saturado o no-saturado, característica que define las propiedades tanto físicas como químicas de la grasa, ya que una grasa sólida tiene sus ácidos grasos saturados y las grasas compuestas por ácidos grasos no-saturados, son de consistencia líquida (aceites) o semi líquida, debido a que su punto de fusión es más bajo.

Las grasas se pueden dividir teniendo en cuenta sus propiedades, composición, aplicación y procedencia (Ver tabla No. 1)(10).

Como se ve en la tabla No. 1, las grasas por sus propiedades se subdividen: por su consistencia y por su capa-

cidad secante.

Debido a esta última propiedad, los aceites se subdividen a su vez en aceites no-secantes, semi-secantes y secantes propiamente dichos.

Los aceites no secantes, están constituídos por ésteres de la glicerina con ácidos grasos saturados mientras que los aceites semi-secantes y secantes, están constituídos por ésteres de la glicerina con ácidos grasos no-saturados; pudiendo ser esta insaturación de uno, dos, tres o más dobles o triples ligaduras.

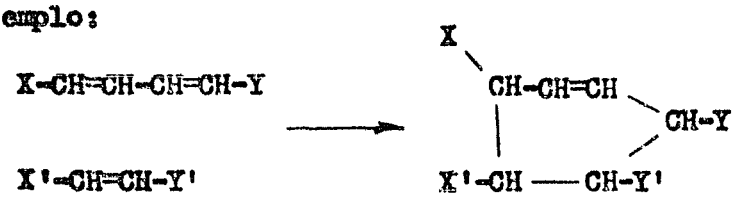
Los aceites secantes se caracterizan (17) porque al aplicarse sobre una superficie, la película extendida, pasa gradualmente de líquida a sólida, endureciéndose posteriormente hasta formar una película dura, elástica y resistente.

Debido a que este fenómeno es muy parecido al que ocurre en una sustancia acuosa al evaporarse el agua, es por lo que impropiamente se ha denominado "secado", ya que el fenómeno que realmente tiene lugar durante la transformación de la película, es una polimerización acompañada de un complejo proceso de oxidación.

Las películas de aceite oxidadas y polimerizadas, poseen la elasticidad, cohesión y homoganeidad típica de un gel, presentando un estado de agregación molecular muy diferente al de los aceites no secos.

MECANISMO DE LA POLIMERIZACION.- En los aceites secantes polimerizados las moléculas se unen para formar dímeros, trímeros y polímeros en el cual los radicales de los ácidos grasos están unidos carbono a carbono.

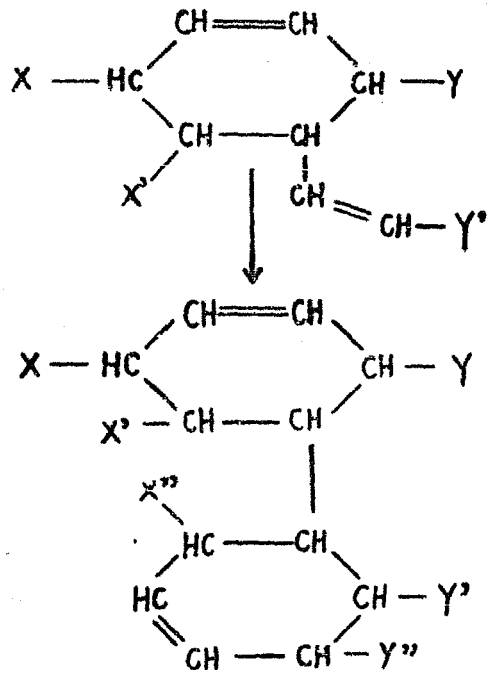
Ejemplo:



Para que haya esta unión de radicales, se necesita que los ácidos grasos tengan sus dobles ligaduras conjugadas, lo cual, según Sheiber, (20) no es difícil debido a que los ácidos conjugados se forman durante el cocido de los aceites.

El mecanismo que se cree siguen los aceites secantes para formar dímeros y trímeros es el siguiente (17):

DIMERO:



Una teoría que más ayuda a poner en claro la polimerización es: la teoría de la funcionalidad de Carother (3) Kiele y colaboradores (12) y que T.F. Bradley (1) aplica a los aceites secantes. En esta teoría, "funcionalidad" es la medida de la habilidad de un compuesto para combinarse químicamente con otros.

En los aceites el grado de funcionalidad depende tanto de los ácidos grasos como del polialcohol o polialcoholes que esterifican el ácido graso.

El poder funcional de los polialcoholes depende de sus oxhidrilos.

En los ácidos grasos hay dos tipos de funcionalidad:
Funcionalidad del carboxilo.
Funcionalidad de las dobles ligaduras.

Para que un compuesto sea capaz de conseguir un alto grado de polimerización debe ser como mínimo bi-funcional; debido a que al reaccionar con otro compuesto bi-funcional se anulan dos grupos funcionales, pero le quedan otros dos libres dispuestos a seguir reaccionando.

Cuando un compuesto tiene una funcionalidad de tres o más, la polimerización es indefinida debido a que hay un aumento progresivo de la funcionalidad.

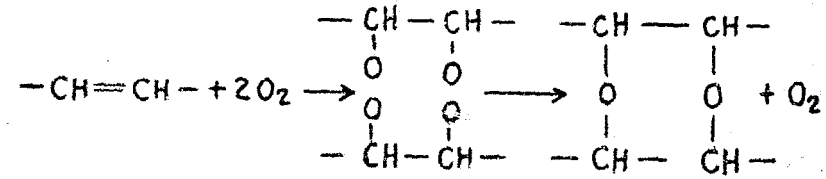
Este aumento progresivo de la funcionalidad, da origen a una película dura y resistente ocasionada por una polimerización tridimensional entre las cadenas moleculares las que forman una estructura rígida de peso molecular muy grande.

Los polímeros con esta estructura, son sólidos, infusibles e insolubles en disolventes orgánicos ordinarios.

Como en la industria de barnices los aceites secantes deben tener gran habilidad para formar polímeros superiores que produzcan películas muy duras y resistentes, se han buscado polialcoholes, que esterificados con los ácidos grasos, aumenten la funcionalidad de los glicéridos de los aceites secantes.

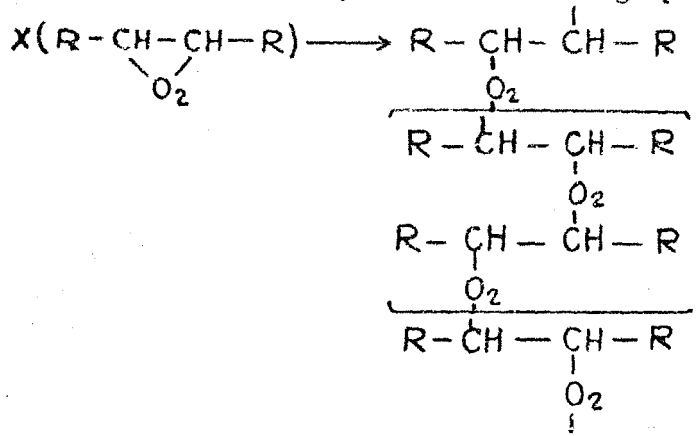
Los principales polialcoholes superiores a la glicerina (funcionalidad de 3), que se han esterificado con los ácidos grasos son: la eritrita, la inosita, la manita, la pentaeritrita y la dipentaeritrita, etc.

Marcusson explica la polimerización de la película de aceite, basándose en la formación de polímeros oxidados en cruz.



El producto final de esta reacción es un anillo de 1-4-dioxano.

Otro esquema que representa la polimerización está basado en las valencias primarias de los grupos peróxido:



ORIGEN E HISTORIA.-El origen de los aceites secantes es tanto vegetal como animal aún cuando el reino vegetal es el principal proveedor de ellos (ver tabla No. 1).

Los aceites secantes vegetales de más importancia provienen de dos grandes familias de plantas que son: la familia de las Euforbiaceas y la de las Rosáceas. Estas familias de plantas dan origen a los aceites que tienen dobles ligaduras conjugadas, que son los aceites de mayor poder secante.

Los peces (tiburón, sábalo, sardina, etc.) son los únicos proveedores de aceites secantes en el reino animal.

La historia de los aceites secantes como tales, está basada en datos muy antiguos, pero se cree que aún anteriormente a estos datos, ya se conocían y eran usados con fines protectores.

Entre las citas más antiguas sobre dichos aceites está la de Galeno (en los años 131-230) el cual habla de la miez y los aceites de cáñamo y linaza e indica cómo pueden ser coagulados dichos aceites agregándoles litargirio, plomo blanco y alumbre.

Basándose en estos datos, Actinius (en el año 540) indica la importancia de estos aceites secantes en el campo de las artes, principalmente en la pintura.

A pesar de que hasta el siglo VIII Lucca hace la primera mención de participación de los aceites secantes en la preparación de barnices resinosos formando películas protectoras para pinturas, Dioscorides, del tiempo de Marco Antonio y Cleopatra, habla ya de unos aceites vegetales, que batidos hasta forma espumosa y blanqueados a la luz del sol, tienen el poder de disolver las resinas.

Teófilo, en los siglos XI y XII, extendió el uso de los aceites secantes en el ramo de pinturas, pero debido a la falta de conocimientos en la purificación, refinación y aceleración del secado por medio de secantes, la mezcla de estos aceites con los pigmentos era lenta y muy rudimentaria. El valor protector de los aceites secantes fué conocido hasta los siglos XIII y XIV en que Inglaterra, Francia, Alemania y otros países, los usaron para la fabricación de barnices, siguiendo un método aunque muy rudimentario, muy semejante a los métodos que actualmente se siguen.

Se cree que Jacobo de Toledo en el año de 1440 fué el primero que formuló un barniz con aceite de linaza.

Es importante hacer notar que hasta esta época aún no se conocía el uso de disolventes de los aceites secantes, pues fué solo hasta los siglos XV y XVI o sea el periodo de los grandes maestros en pintura decorativa, en que tomó auge

el uso de los aceites de linaza y cáñamo, cuando Alberto de Maldarburg en 1750 indicó por vez primera el uso del - thinner y el aguarrás.

En este mismo período el jesuíta D'Carville (1735) hace mención, se dice que por primera vez, de otro aceite secante: el aceite de palo de China, el cual decían era un vulgar adulterante de la laca china (14); pero ya muchos- años antes, en el siglo XIII, Marco Polo lo nombra en sus- cartas, diciendo que en el Lejano Oriente lo usaban para calafatear, y en la fabricación de la laca china.

Es solo hasta estos últimos años, que el empleo y - conocimiento general de los aceites secantes, se ha gene- ralizado, dando lugar ésto a la búsqueda de otras varieda des de aceites a los antes mencionados en este bosquejo - de la historia de los aceites secantes.

Entre los nuevos aceites secantes conocidos nos en- contramos con el aceite de perilla, soja, pescado, chía, oitícica y cacahuananche.

PRINCIPALES ACEITES SECANTES.- La importancia de los aceites secantes como anteriormente se explicó está basa- da en la facilidad que tienen éstos, para convertirse en una película dura y resistente al ser aplicados sobre una superficie. Teniendo en cuenta esta propiedad, los aceites secantes se subdividen en aceites semi-secantes y aceites secantes propiamente dichos.

Principales aceites semi-secantes: aceite de algodón, adormidera, azafrán, cáñamo, girasol, maiz, nogal, soja, - uva.

Aceites secantes propiamente dichos: aceite de chia, aceites de palo de China, oitícica, aceite de cacahuanan- che, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de pesca do y aceite de perinarium. (ver tabla No. 2)

Químicamente el mayor o menor poder secante de los aceites naturales, descansa sobre las dobles o triples li

gaduras de los ácidos grasos que los componen. Mientras mayor sea el número de dobles o triples ligaduras, así como la posición aislada o conjugada de éstas, mayor será el poder secante del aceite(ver tablas No. 3, 4, 5 que son los principales ácidos grasos no-saturados).

A los aceites secantes naturales antes mencionados, se les adiciona otro aceite, que en estado natural no es secante, pero que por medios físico-químicos se convierte en un nuevo aceite secante. Este es el aceite de ricino (Ricinus communis).

En la composición de dicho aceite entra en su mayor proporción, un ácido llamado "ricinoleico", el cual está formado por una cadena de dieciocho carbonos, con un doble enlace en el C_9 y un oxhidrilo en el C_{12}. A este ácido graso se le puede agregar otro doble enlace por calentamiento con H_2SO_4, H_3PO_4 ó con $NaHSO_4$ (proceso Ufer).

Esta deshidratación da lugar a una mezcla de ácidos linólicos 9-12 y ácido linólico 9-11.

$$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

$$\xrightarrow{-H_2O}\begin{cases} \xrightarrow{67-75\%} CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \\ \xrightarrow{25-33\%} CH_3-(CH_2)_4-CH_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \end{cases}$$

Se pueden introducir dos dobles enlaces al ácido ricinoleico tratándolo con ácido hipocloroso, obteniéndose así un cloro-oxi-derivado, que reaccionando con trietanolamina, da una mezcla de ácidos octadecatrienoicos en 8-10-12 y 9-11-13 (proceso Munzel).

Hay otros métodos para obtención de aceites secantes a partir de aceites semi-secantes, para lo cual se han seguido procedimientos semejantes a la deshidratación del aceite de ricino.

Estos métodos constan de dos fases:

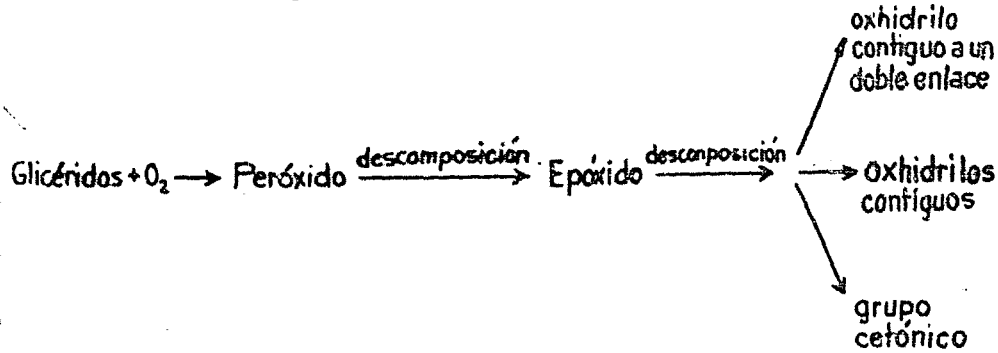
1.- Oxidación de los glicéridos no-saturados.
2.- Deshidratación de los ácidos grasos oxhidrilados formados en la primera fase (14).

Primera fase: consiste en una oxidación catalítica de los glicéridos no-saturados de los aceites semi-secantes (aceite de algodón, de pepita de uva, etc.) o de glicéridos puros no-saturados (trioleina).

Para conseguir esta oxidación se le agrega a la materia por oxidar MnO_2 como catalizador, pasándosele a continuación una corriente a presión de aire caliente (120-125° C).

Durante éste proceso ocurre la formación de grupos peróxido al adicionarse el O_2 a las dobles ligaduras, los cuales por descomposición posterior forman grupos epóxido que a los 80°C se descomponen regenerando, según las condiciones, los dobles enlaces o dando lugar a la formación de grupos oxhidrilo o grupos cetónicos.

La posición de los grupos oxhidrilo varía, por lo que el proceso se puede condensar en el siguiente esquema:



Se forman también grupos OH aislados.

El grupo cetónico se forma en cantidades pequeñísimas.

La formación de los grupos OH en posición contigua a un doble enlace es favorecido agregando a los glicéridos no-

saturados, glicéridos saturados, con lo cual se hace comparativamente mayor, la cantidad de grupos oxhidrilos contiguos a un doble enlace, a la de grupos oxhidrilo dobles, debido a que prolonga el tiempo de reacción.

La primera posición de los grupos OH es muy importante en la siguiente etapa o sea la fase de deshidratación, porque un grupo OH contiguo a un doble enlace equivale a dos oxhidrilos contiguos.

Los ácidos libres que se encuentran en esta primera fase, se deben sin duda alguna a la ruptura de dobles enlaces.

Segunda fase: (13)

Deshidratación de los ácidos grasos oxhidrilados.-Esta segunda fase ocurre por acción termo-catalítica, en la cual es necesario tener gran cuidado con el catalizador escogido así como con la temperatura empleada.

Los principales catalizadores empleados son: cloruro de zinc, trioxido de wolframio, sulfato ácido de sodio y bisulfato de sodio.

El primer catalizador no es posible usarlo con mucha confianza con los aceites oxidados, porque los polimeriza considerablemente.

El trioxido de wolframio y el sulfato ácido de sodio polimerizan menos, pero el sulfato ácido de sodio ennegrece considerablemente el aceite, aún cuando puede componerse esta anomalía, agregando $Ca(OH)_2$.

La temperatura debe regularse mucho (no más de 80°C) debido a que incrementa la polimerización del aceite por los mecanismos ya explicados anteriormente, lo que da por resultado un aumento considerable de la viscosidad.

En esta fase también influye mucho el tiempo de reacción.

La deshidratación de los grupos OH aislados, es exactamente igual a la del aceite de ricino, no así la de los grupos OH en posición contigua, los cuales presentan varias transformaciones posibles, ya que pueden formarse los compuestos siguientes:

(a) Un dieno.
(b) Un derivado etilénico.
(c) Un enól.

Cuando haya pérdida de una molécula de agua puede dar lugar a:

(d) Un epóxido ó
(e) Una cetona.

La desaparición de los grupos OH puede ocasionar la formación de:

(f) Un cumaleno ó
(g) Un enlace acetilénico.

Finalmente por isomerización dar lugar a:

(h) Dobles enlaces conjugados.

En estas transformaciones el epóxido (d) no es estable porque a 80°C, se transforma en un compuesto conjugado.

FORMULAS:

(a) $R-CH=CH-CH=CH-R$

(b) $R-CH=CH-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-R$

(c) $R-CH_2-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2-R$

(d) $R-CH_2-CH-CH-CH_2-R$ (O)

(e) $R-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-R$

(f) $R-CH=C=CH-CH_2-CH_2-R$

(g) $R-CH_2-C\equiv C-CH_2-R$

Tomando en cuenta la tendencia que tienen los aceites oxidados a polimerizarse, la alta temperatura, el tiempo de reacción, así como los dobles enlaces que se forman en este proceso, es fácil explicarse la polimerización interna que sufren dichos aceites, por lo que se fijan ciertas bases:

1.- Trabajar a temperaturas lo más bajas posibles.

2.- Disminuir el tiempo de reacción al mínimo imprescindible.

3.- Usar antipolimerizantes.

Entre los antipolimerizantes usuales están la hidroquinona y el dinitro-benceno, que son efectivos pero que tienen el inconveniente de oscurecer el aceite cuando no se usan en cantidades específicas (0.1%).

Otro medio de obtención de aceites de alto poder secante es a partir de los aceites de pescado los cuales están formados por ácidos grasos de C_{20} y C_{22} generalmente, pudiéndose encontrar hasta con C_{26}, cuyos dobles enlaces están aislados.

Estos aceites crudos, tienen gran cantidad de ácidos saturados y generalmente tienen olor desagradable, por lo tanto dichos aceites deben ser refinados de alguna manera; para lo cual las grasas saturadas son separadas por refrigeración. Debido a ésto se les llaman aceites "invernados" a los aceites que han quedado claros a baja temperatura y

que tienen propiedades secantes bastante aceptables.

Sin embargo como aún dichos aceites secan lentamente y la película es pegajosa debido a la presencia todavía de un 15-20% de ácidos grasos saturados que no pudieron ser separados por refrigeración; se les esterifica con polialcoholes, como la pentaeritrita, eritrita, sorbita, etc., para aumentar su grado de polimerización, obteniéndose después de este proceso, aceites que rivalizan en poder secante con el aceite de China, que es uno de los aceites secantes más importantes y cotizados.

Refinación de los aceites secantes.- Para los múltiples usos de los aceites secantes, se someten éstos a varios procesos de refinación, dando origen a diferentes tipos de aceites secantes:

1.- "El aceite refinado al álcali", se obtiene cuando los ácidos grasos libres de un aceite secante, se saponifican en caliente con una solución concentrada de NaOH, formando un jabón que adsorbe las impurezas, las cuales son separadas por lavado.

2.- Al tratar un aceite secante con ácido sulfúrico concentrado en pequeña proporción, se carbonizan las impurezas, formando una masa floculenta que se asienta y luego es separada por decantación. El resultado de ésta operación es el aceite llamado "refinado al ácido".

3.- Otro procedimiento de refinación, consiste en insuflar aire caliente (120°C) a través del aceite, con previa adición del secante; con este procedimiento los aceites toman cuerpo y el nombre de "aceites soplados" ó "aireados".

4.- Se obtienen los llamados "aceites cocidos" cuando dichos aceites, mezclados con los secantes (sales de Pb, Ca, Mn, Co, así como naftonatos, linolatos o resinatos de los metales antes enunciados), se calientan a temperaturas elevadas, aumentándoles con este proceso su viscosidad y poder secante.

5.- "El blanqueo" de los aceites secantes, se logra

poniendo en contacto dichos aceites con agentes adsorbentes como son: el carbón activado y la tierra de Fuller.

Control de los aceites secantes.- Prácticamente se puede determinar el poder secante de los aceites, por medio del índice de yodo, operación que consiste en saturar las dobles ligaduras por adición de moléculas de yodo. El resultado se dá en gramos de yodo necesarios para saturar 100 gramos de muestra; el índice de yodo en los aceites secantes principales varía de 80-200 (ver tabla No. 2).

El grado de añejamiento de los aceites secantes viene dado por el índice de acidez el cual representa los ácidos grasos libres neutralizables que tiene el aceite. El resultado se dá en mg. de potasa que neutralizan un gramo de muestra.

Otra prueba que se suma a las anteriores para investigar la autenticidad de un aceite es el índice de saponificación, que consiste en saponificar los ésteres de la glicerina con potasa alcohólica. El índice de saponificación se dá en miligramos de potasa que saponifican un gramo de muestra.

Para análisis más completos, hay otros índices, los cuales se usan según la clase de grasa que se estudia.

Usos de los aceites secantes.- Los aceites secantes tienen importantes aplicaciones; principalmente en la industria de barnices y pinturas, así como en la fabricación de linoleums, en la industria textil para el aderezo de las telas, y en la fabricación de telas ahuladas. En la industria eléctrica se emplean en el revestimiento de alambres, como líquidos aislantes, etc.

En la mecánica se usan como líquido para frenos, maquinarias, bombas, etc. También se usan en la industria jabonera, así como en la industria de plásticos; además de que son considerados la base de la industria litográfica.

Generalidades sobre los aceites secantes principales.- Aceite de China.- El aceite de China es uno de los aceites secantes de mayor importancia comercial, por sus magníficas propiedades secantes. Se extrae de las semillas de Alcuritos fordii, de la familia de las Euforbiaceas vulgarmente conocido por el nombre de "árbol de madera de China" y extensamente cultivado en el país del mismo nombre, en donde en una área de dos millones de kilómetros hay 20 millones de árboles de una altura de 10 metros, los cuales sólo dan fruto hasta los 15 años. Los frutos tienen de 3-5 semillas cuyo hueso es el doble del tamaño de una avellana.

El género Alcuritos tiene otras especies, aparte de la fordii como son: la A. montana, A. cordata, A. trisperma, y A. moluccanna de las cuales también se extrae aceite de China aunque con diferentes constantes al aceite extraído de A. fordii. (11).

El alto poder secante de éste aceite, descansa en el elevado porcentaje de ácido eleoestearico que entra en su composición; ya que este ácido tiene en su cadena de 18 carbonos tres dobles enlaces conjugados que le permiten polimerizarse rápidamente originando una película seca, elástica e impermeable al ser aplicado sobre una superficie.

El uso principal del aceite de China, es en la industria de barnices y pinturas.

Aceite de Chía.- Este aceite es extraído de las semillas de la planta llamada Salvia hispánica originaria de México, en donde los aborígenes del estado de Michoacán (lugar donde crece este árbol) lo usan en la preparación de una laca de formulación secreta.

Como el aceite de oitícica y cacahuananche tienen gran similitud en su origen y propiedades, se escribirá un capítulo aparte sobre ellos.

Aceite de linaza.- Este aceite se extrae de las semillas de Linum usitattissimum, planta muy cultivada en Argentina, Canadá, EE. UU., India, Rusia.

El contenido de aceite en las semillas de lino varía según la variedad de éstas o el clima en donde se cultivó la planta, pero en general, se encuentra alrededor de un 32-43%.

Químicamente el aceite está compuesto en su mayor parte por ácidos linólico y linolénico (ver tabla No. 2), los cuales por las dobles ligaduras presentes en su estructura, (ver tabla No. 3) le imparten al aceite propiedades secantes (18).

Debido a éstas propiedades secantes, después del aceite de China, el aceite de linaza es considerado como el aceite secante más cotizado por las industrias de barnices, pinturas, linoleums, etc. Con motivo de sus múltiples aplicaciones, el aceite de linaza se somete a diferentes procesos de refinación; siendo los aceites de linaza refinados al álcali ó al ácido, unos de los de mayor consumo.

Aceite de perilla.- La fuente de obtención del aceite de perilla, son las semillas de Perilla ocymoides; planta muy cultivada en la India, Japón, Corea y China. El aceite se encuentra en las semillas en un porcentaje alrededor de 35-45%.

El poder secante del aceite de perilla es mayor que el del aceite de linaza, aunque químicamente está compuesto por los mismos ácidos grasos que el primero; es decir, ácido oleico, linólico y linolénico (ver tabla No. 2). El índice de yodo varía alrededor de 200-192.

El uso del aceite de perilla ha tomado gran incremento últimamente, por lo que se ha tratado de cultivar Perilla ocymoides en otros países, pero se ha tropezado con la dificultad de que la recolección de la semilla es muy difícil, por que ésta debe madurarse y caerse del ár-

bol por sí sola, y el período de madurez de las semillas es muy variable.

Aceite de Parinarium.- El aceite de parinarium se extrae de las semillas de 7 especies del género Parinarium, perteneciente a la familia de las Rosáceas. (7).

Este aceite de propiedades muy secantes, varía en composición según la especie de semillas de las cuales se extrajo.

El aceite de las semillas de P. campestre, P. curatellifolia y P. macrophyllum, está compuesto en su mayor parte por ácido α -eleoesteárico y pequeñas cantidades de ácidos saturados, ácido oleico y ácido linoleico.

Cuando el aceite se extrae de las especies de P. corymbosum, P. glaberrimum y P. shorbroense (aceite Po-Yoak), su composición es en su mayor parte de ácido α -licánico y ácido α -eleoesteárico.

El aceite de las semillas de P. laurinum llamado aceite de maquita, es el único aceite que contiene el ácido α -parinárico, (46-56%) además del ácido α -eleoesteárico que también se encuentra en cantidades considerables (30-35%).

Las semillas de parinarium son originarias de la Guayana Inglesa, Sudán, Sierra Leona, Nigeria, India y de las islas Fiji.

CAPITULO . II.

"ACEITE DE OITICICA Y CACAHUANANCHE".

Aceite de oitícica.- Este aceite se extrae de las semillas de Licania rígida, árbol perteneciente a la familia de las Rosáceas y originario de una amplia zona del norte del Brasil. Son árboles de más de 20 metros de altura con espeso follaje siempre verde aún en invierno, cuyos frutos comienzan a aparecer hasta los 15 años ó más.

El aceite de oitícica es líquido y de color claro, cuando está recién extraído de las semillas, pero facilmente se isomeriza convirtiéndose en una masa de aspecto mantecoso; sin embargo, si éste aceite se calienta a 225° durante una hora, se convierte en un aceite permanentemente líquido que se vende en el mercado con el nombre de "aceite de cic" (11).

El aceite de oitícica está compuesto en su mayor parte (57.7-60%) por ácido licánico; ácido graso de 18 carbonos con tres dobles ligaduras en 9-11-13 y un grupo cetónico en el C_4.

Existe una gran similitud entre el ácido licánico y el ácido eleoesteárico del aceite de China que como ya se dijo, consta también de una cadena de 18 carbonos con tres dobles ligaduras en las posiciones 9-11-13.(ver tabla No. 4).

Como resultado de esta semejanza química entre los aceites de China y oitícica, sus propiedades físicas también son muy parecidas, por lo que al ser aplicado el aceite de oitícica sobre una superficie dá una película casi igual a la que origina el aceite de China, es decir, una película dura, elástica, resistente e impermeable, propiedad que es muy apreciada en la industria de barnices y pin

turas, en donde actualmente se usa en sustitución del aceite de China.

Esta aplicación industrial, tan desarrollada en Estados Unidos, ha dado lugar a que dicho país importe casi toda la producción de este aceite del Brasil.

La importancia del aceite de oitícica no fué reconocida sino hasta después de la primera guerra mundial, época en que la escasez del aceite de China se hizo patente, lo que dió motivo a la búsqueda de otros aceites que pudieran sustituirlo. Es por ésto, que al aceite de oitícica se le considera un aceite nuevo, aunque desde hace mucho tiempo, ya era conocido por los aborígenes del Brasil.

Aceite de Cacahuananche.- Del árbol llamado Cacahuananche se extrae un aceite sumamente parecido al aceite de oitícica del Brasil, hecho que lo ha valido al primero ser llamado también "aceite de otícica mexicano".

Se encuentra aquí un nuevo caso de similitud entre composición química y origen botánico. En efecto, tanto el Cacahuananche como el árbol que produce el aceite de oitícica, pertenecen al género Licania de la familia de las Rosáceas. Mientras que en el primero la especie es "arborea", en el segundo es "rigida".

El Cacahuananche es originario de México y Centro América, en donde es conocido desde hace muchos años por los aborígenes del lugar, debido a que usaban los frutos ya secos y ensartados en popotes, como antorchas.

La palabra Cacahuananche deriva de las raíces del idioma mexicano que significan: cacahua, cacao; nantli, madre y la expresión de diminutivo tzintle, lo que en conjunto quiere decir: "madrecita del cacao".

Este árbol crece en México, principalmente en los estados de Guerrero, Morelos, Michoacán, Tabasco, Chiapas, etc., en general en lugares de clima caliente en donde se

le conoce también con los nombres de: cacahuananantzin, quirindal (Edo. de Mich.), totopostle, palo de fraile (Edo. de Oax.), cacao volador (Edo. de Tab.).

Botánicamente describen a Licania arborea o Cacahuananche como un árbol de cerca de 20 metros de altura, con hojas alternas, simples, coriaceas, ovado-oblongas, obtusas o escotadas en el vértice de márgenes íntegros; superiormente lampiñas, inferiormente con leve vello blanco y realzada la red de los nervios secundarios; de 10 a 12 cm. de largo y 7 a 9 cm. de ancho; peciolo corto, de un cm. o menos, llevando dos glándulas a la altura de la base de la hoja; estípulas alternadas, las más veces caducas.

Flores pequeñísimas, de dos mm., sentadas, tribracteoladas, reunidas en glomérulos, llevados por panojas terminales. Cáliz persistente, ínfero, de tubo globoso, urceolado, con cinco lóbulos pequeños; imbricados y coriaceos. Pétalos cinco, obovales, levemente híspidos, amarillentos. Estambres de 8 a 10, breves, monodelfos, desiguales, velloso inclusos, insertados en la garganta del cáliz unicular, ovario en el fondo del cáliz, estilo alternado y velludo(16) (ver figura No. 1).

Fruto.- Es pequeño de 15 a 20 mm. de largo, que se va ensanchando a medida que se aleja de su inserción; es una drupa monosperma, muy semejante a la aceituna, con el epicarpio y mesocarpio verdes; el endocarpio, de consistencia leñosa, es de color café y contiene la almendra o grano; el cual es erguido, de testa membranosa, cotiledones gruesos, carnosos, plano-convexos, oleaginosos y sonrosados (19).

De esta almendra o grano se extrae la grasa o aceite, que es de aspecto variable según las condiciones y métodos seguidos para la extracción.

Cuando la extracción se hace por expresión de la almendra previamente descascarada, el aceite resultante es una masa de aspecto mantecoso y de color blanco sucio; si por lo contrario, la extracción se hace con la semilla aun no bien seca y con cáscara, el aceite obtenido es de color

verdoso. Por último, si el aceite se extrae de las semillas por medio de disolventes, como son principalmente el éter de petróleo, el sulfuro de carbono ó la bencina, el aceite resultante es de color bastante claro, casi blanco.

Los métodos de extracción también influyen en el enranciamiento del aceite, y aunque éste de por sí es muy susceptible a descomponerse, cuando la extracción del aceite ha sido por expresión de la semilla con todo y cáscara y que por consiguiente lleva gran cantidad de materias extrañas, el enranciamiento es mayor y más rápido. Se cree que ésto es debido a la presencia de la "aleurona", que en este caso, actúa como principio enzimático, causando la descomposición de la grasa y originando el olor desagradable y sui-generis del aceite.

Debido a que el olor del aceite es sumamente desagradable y nauseabundo, se ha tratado de desodorizarlo por varios métodos; pero ello ha sido en vano, pues el olor no desaparece ni aún después de haberlo pasado al aceite una corriente de vapor de agua durante cinco horas, ni filtrando la grasa ya fundida sobre una capa gruesa de carbón animal. El único procedimiento de desodorización que ha dado un ligero resultado positivo, es la saponificación, por medio de la cual se obtiene el jabón, que puede ser disuelto en agua, separando en esta forma las impurezas.

Si el aceite ya extraído se calienta hasta una temperatura de 225°C durante 30 minutos, pierde su consistencia mantecosa convirtiéndose en un aceite muy viscoso permanentemente líquido, casi igual al aceite de oitícica permanentemente líquido también, obtenido por el mismo procedimiento.

El aceite de Cacalmananche se oxida muy rápidamente, debido a la facilidad con que adborbe el O_2 del aire, al grado que si la masa resultante de la expresión de las semillas se deja por mucho tiempo a la intemperie, ésta se incendia espontáneamente.

La fuerte oxidación del aceite de Cacalmananche, ori-

gina que al ser aplicado éste sobre una superficie, se polimeriza rápidamente, dando por resultado que la película extendida pase gradualmente hasta formar una película, dura, elástica, resistente y rugosa; muy similar a la que forma el aceite de oitícica en las mismas condiciones de aplicación.

La gran concordancia en las propiedades de los aceites de oitícica y cacahuananche, es consecuencia, como se explicó anteriormente, de la similitud de origen y composición, debido a que los dos aceites están compuestos en su mayor proporción por el ácido licánico (ver tabla No. 2) que es el causante principal de su alto poder secante; ya que se trata de un ácido graso con sus tres dobles ligaduras conjugadas las que le permiten al aceite un alto grado de polimerización.

Las características de la película del aceite de Cacahuananche, hacen que dicho aceite sea muy estimado en la industria de pinturas, en donde se usa como sustituto del aceite de oitícica, el cual a su vez, se emplea en lugar del aceite de China, o bien, para incrementar las propiedades secantes de este último aceite.

La industrialización del aceite de Cacahuananche, ha sido hasta esta época en muy pequeña escala, debido a que es un árbol silvestre, y su primer período de fructificación es bastante largo e impreciso, lo que ha hecho difícil la recolección de sus semillas; además de que como la madera se usa para leña, la tala de estos árboles ha sido desmedida, aunque últimamente se ha tratado de conservarlos.

Sin embargo, se cree que bien podrían obtenerse unas doscientas toneladas de aceite al año, provenientes de México y Centro América (5).

CAPITULO. III.

ACIDO LICANICO.

El ácido licánico es el componente principal de los aceites obtenidos de algunas especies de plantas de la familia de las Rosáceas, principalmente de las semillas de oitícica (Licania rígida), cacahuananche (Licania arbórea) y parinarium (Parinarium corymbosum), en donde se encuentra en los porcentajes de 78.2%, 73.7% y 58.2% respectivamente; impartiéndole a dichos aceites propiedades muy semejantes a las del aceite de China.

El aceite donde primeramente se encontró y estudió el ácido licánico, fué el aceite de Licania rígida u oitícica del Brasil, pero su fórmula estuvo en entredicho, debido a que el origen botánico del aceite permaneció por muchos años en duda, estando algunas veces adscrito a los frutos de Couepia grandiflora, Licania rígida, Moquilea tomentosa, Pleragina umbrosissima, Arruda cámara y algunos otros árboles, sin embargo, las más recientes opiniones los incluyen a todos en las semillas de Licania rígida.

Cuando se empezaron a estudiar los aceites de propiedades semejantes al aceite de madera de China, se partió del aceite de Couflor, pues se tenía la impresión de que éste aceite contenía un ácido altamente no-saturado parecido al ácido elaeosteárico del aceite de China, debido a su comportamiento frente a la solución de Hanmus; por ésto, en 1929, Wilborns y Löwa aislaron el ácido altamente no-saturado con un punto de fusión de 94°C y un índice de refracción alto.

En 1930 se siguieron las investigaciones sobre el aceite de Couepia grandiflora y fué entonces cuando J. Van Loon y Alph Steger (21) hicieron un estudio comparativo de este aceite y del aceite de Chira, encontrando que: el

aceite de couflor de consistencia mantequillosa está compuesto de un 12.1% de ácidos saturados, los cuales son mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico; el porcentaje de ácidos no-saturados es un poco mayor al del aceite de China, el cual está compuesto de un 70-75% de ácido eleoesteárico(principalmente α y γ eleoesteárico y un poco de β -eleoesteárico, formado por isomerización), que le da al -- aceite su olor tan peculiar así como un alto índice de yodo (217) y de refracción (1.4999), propiedades casi iguales a las del aceite de couflor las cuales son:

índice de yodo-231
índice de refracción-1.4999

además tiene un 13% de ácidos 9=10 que no se encontraron en el aceite de couflor.

Alentados los investigadores por la semejanza en las constantes anteriores, obtuvieron el ácido altamente no-saturado, por cristalización en la solución de éter de petróleo de bajo punto de ebullición de los ácidos grasos del - aceite de couflor, los cuales fueron extraídos por hidrólisis de la grasa.

Este ácido altamente no-saturado al cual llamaron - "ácido couópico" se oxidaba rápidamente y los resultados - de sus constantes, aunque fueron afectadas por esa oxidación, diferían de las encontradas anteriormente:

Constantes del ácido couópico:

Punto de fusión-74.7°C

Indice de refracción-1.5075-1.5085.

Con esto se comprueba que este ácido es diferente al hallado por Wilborns y Löwa, cuyo punto de fusión era de - 94°C, aunque se cree que éste último punto de fusión está- afectado por vestigios de sales potásicas o sódicas. Además el índice de refracción del ácido altamente no-saturado del aceite de couflor, es mucho más alto al del ácido β -eleo

esteárico que es de 1.5011.

La determinación de la refracción molecular del ácido couépico, dió una exaltación de 1.5 valor, que aunque bajo, demuestra la presencia de un sistema conjugado.

La cantidad de hidrógeno necesaria para la determinación del índice de hidrógeno, dá por cálculo un índice de yodo de 273.5, el cual coincide con el carácter no-saturado de un ácido mono-carboxílico de fórmula $C_{18} H_{30} O_2$ que contiene tres dobles ligaduras.

En esta misma hidrogenación se obtuvo como producto final ácido esteárico, de punto de fusión 69°C, que fué identificado por análisis molecular.

Como los índices de hidrogenación y de yodo del ácido couépico coinciden, se concluye que éste ácido no tiene triples ligaduras.

Para determinar la constitución del ácido couépico se ozonizó este ácido graso, obteniéndose junto con los productos de degradación una mezcla de material gomoso y siruposo originado por la oxidación parcial del ácido graso, causada por el O_2 que arrastró el O_3.

Los productos de degradación del ácido couépico fueron:

1.- Un líquido de olor fuerte que destiló a 72°C a 7 mm. de presión y que fué identificado como ácido valeriánico.

2.- Por una segunda extracción con éter se obtuvo una combinación cristalina que cristalizada en cloroformo, funde a 106.8°C, el cual no muestra variación al ser mezclada ésta sustancia con ácido azelaico. Luego el segundo producto de degradación fué: ácido azelaico.

Estos dos productos son iguales a los obtenidos como productos de degradación de los ácidos α-β-oleoesteárico.

Muchos investigadores toman como base los productos de degradación, y creen con eso poder interpretar correctamente la estructura de un compuesto; pero tal conclusión no es exacta porque cuando un ácido graso de la serie C_{18} tiene tres dobles enlaces, muestra una exaltación notable, y por ozonización se obtiene ácido valéricanico y ácido-- azelaico, ese compuesto puede tener cualquiera de las 3 - fórmulas siguientes:

I $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

II $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7-CH=CH-CH=CH-COOH$

III $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-CH=CH-COOH$

El aceptar cualquiera de estas 3 formas como la estructura correcta del ácido couépico, era obrar con demasiada premura ya que las propiedades refractométricas de los 3 ácidos son prácticamente las mismas; debido a que - se ha descuidado el efecto del oxígeno carboxílico en estas determinaciones.

Por lo tanto, para la determinación de la estructura correcta del ácido couépico los investigadores siguieron el camino de ozonización de un éster de este ácido, - pues si el ácido couépico tenía la fórmula (I) los productos de degradación serían: ácido valeriánico y el éster - del ácido azelaico; para cualquiera de las otras 2 fórmulas (II, III) se obtendrían como productos de degradación ácido azelaico y el éster del ácido oxálico. Para esto, - partieron del éster etílico del ácido couépico, el cual - fué ozonizado y los productos de degradación oxidados cuidadosamente; los ácidos así formados se separaron de los ésteres neutros, oxidados mediante el O_2 del aire.

La mezcla de ácidos se sujetó a una destilación obteniéndose dos fracciones:

1.- Un líquido de olor fuertemente a ácido valerianico que hierve a 72°C a 3mm. de presión; cuyo índice de refracción y el análisis elemental indican un ácido va-

leriánico algo impurificado con ácidos grasos superiores.

Como el ácido se encontraba en solución como sal de plata, hicieron el análisis de esta solución.

Análisis	Encontrado	Calculado para el ácido valeriánico.
Contenido de Ag. Volumétrico	52.1 %	51.4 %
Contenido de Ag. gravimétrico	52.0 %	---
Carbón	28.9 %	28.8 %
H_2	4.2 %	4.2 %

Con este análisis se comprobó que la primera fracción era ácido valeriánico puro.

2.- La segunda fracción fué una combinación que hervía a 190°C a 3 mm. de presión y que al principio era un líquido de color amarillo claro bastante viscoso, que se solidificaba por reposo. En esta fracción encontraron huellas de ácido azelaico, se cree que por hidrólisis del éster mono-etílico del ácido couépico.

El análisis indicado demostró que los datos prácticos concordaron con los datos teóricos.

Análisis	Encontrado	Calculado para el éster monoetílico del ácido azelaico.
Carbón	60.6 %	61.1
H_2	9.5 %	9.3
Indice de neutralización	256.7	260
Indice de saponificación	518	580

Aún después de este análisis saponificaron esta segunda fracción con potasa alcohólica y separaron un ácido

que cristalizado en cloroformo tiene un punto de fusión - de 106.2°C y que mezclado con ácido azelaico puro fundió a 107°C.

Con todos estos datos concordantes, se confirma que la segunda fracción o destilado es el éster mono-etílico del ácido azelaico.

Después de toda esta secuela que comprueba la autenticidad de los productos de degradación, el ácido altamente no-saturado de Couepia grandiflora o ácido couépico, - debe tener la fórmula:

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

con lo cual resulta ser un isómero geométrico de los ácidos α - β - γ - δ - eleoesteáricos del aceite de China; - siendo el ácido couépico el isómero ε -eleoesteárico que es el primer isómero geométrico de los ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza.

Erroneamente la fórmula antes indicada fué durante algún tiempo la aceptada para el ácido altamente no-saturado de Licania rígida, debido a que como antes se explicó, el aceite de la Couepia y el aceite de Licania se creía era el mismo.

En 1932 Rossmann, basándose en la diferencia de valores entre las exaltaciones ópticas del ácido couépico - que es de 2 a 3, y la del eleoesteárico de 8, hizo una -- crítica de la constitución triénica asignada por Van Loon y Steger al ácido couépico, sugiriendo al mismo tiempo, - en lugar de esa conjugación triénica, una constitución hemicíclica.

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=\underset{\underset{H_2C}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_2}{|}}{C}=CH-(CH_2)_7-COOH$$

Esta constitución sugerida por Rossmann no mereció grandes consideraciones; pero como este mismo investigador, por observaciones experimentales, reportara en 1933 que el ácido eleoesteárico por calentamiento a 220°C en atmósfera de CO_2, pasa a un isómero hemicíclico y a un dí-

moro; William Bernard Brown y Ernest Harolt Farmer (2) se interesaron en hacer un nuevo estudio del aceite de Couepia grandiflora, pero como los intentos para la adquisición de los frutos auténticos de esta planta fueron inútiles, su atención se dirigió al aceite de oitícica del Brasil, del que consiguieron muestra de las dos formas comerciales.

1.- Grasa semi-sólida a la temperatura ambiente.
2.- Aceite permanentemente líquido; obtenido por calentamiento a 225°C durante una hora; además,
3.- Una fuente adecuada de huesos de Licania rígida (oitícica) de los cuales, por maceración en éter de petróleo de bajo punto de ebullición, obtuvieron una grasa semi-sólida a la temperatura ambiente, muy parecida a la grasa semi-sólida del comercio.

Por saponificación separada de las tres muestras, obtuvieron la mezcla de ácidos grasos totales de las cuales separaron el ácido altamente no-saturado cristalizado en éter de petróleo de punto de ebullición 60-80°C.

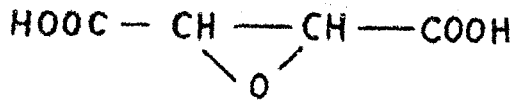
El ácido obtenido de la muestra de aceite permanentemente líquido constituyó el 2% de la mezcla de ácidos grasos y dió un punto de fusión de 96.5°C; valor casi igual al del ácido obtenido por Wilborn y Löwa con punto de fusión 94°C, pero diferente al dado por Van Loon y Steger cuyo punto de fusión es de 74-75°C.

Junto con el ácido altamente no-saturado, obtuvieron una masa pegajosa, insoluble en éter de petróleo, formada por oxidación parcial de los ácidos no-saturados.

El ácido altamente no-saturado obtenido del aceite de oitícica permanentemente líquido y el ácido "couépico" de Van Loon y Steger difieren, además de sus puntos de fusión, en los diferentes productos de degradación de ambos ácidos al ser oxidados con $KMnO_4$; ya que del ácido "couépico" se obtienen como productos de degradación ácido valeriánico y ácido azelaico; en cambio, el ácido obtenido del acei

te de oitícica permanentemente líquido dió como producto de degradación ácido valeriánico y ácido γ -oeto-azelaico ($HOOC-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_2-COOH$) junto con una pequeña cantidad de ácido dicarboxílico de punto de fusión de 205°C que indudablemente es ácido fumaril-glicídico, aparentemente derivado de la deshidratación del ácido recémico.

Fórmula:



De la grasa semi-sólida comercial así como de la extraída de los huesos de Licania rígida, se obtuvo por cristalización en éter de petróleo el ácido altamente no-saturado en un porcentaje del 25 al 33% de los ácidos grasos totales. Este ácido, aunque muy semejante al obtenido del aceite permanantemente líquido, dió un punto de fusión de 74-75°C el cual sufrió una depresión al ser mezclado con aquél.

De ésta experiencia, se dedujo que el aceite de oitícica semi-sólido comercial, era el auténtico aceite de Licania rígida muy poco modificado durante el proceso seguido para su extracción.

Por lo tanto, el ácido de punto de fusión 74-75°C - obtenido de la grasa semi-sólida de oitícica, es el verdadero ácido altamente no-saturado de Licania; por lo cual se le llamó "ácido licánico".

Aclarada la duda sobre el verdadero origen botánico procedieron los investigadores a comprobar la estructura correcta de éste ácido.

El primer paso en esta secuela, fué la oxidación -- con $KMnO_4$ del ácido licánico de pf 74-75°C; operación que dió como productos de degradación ácido valeriánico y ácido oeto-azelaico (idénticos a los productos de degradación del ácido altamente no-saturado del aceite de oitícica permanentemente líquido).

Sin embargo, cuando la oxidación del ácido licánico

se llevó más allá de la decoloración del $KMnO_4$ a 0°C, se formó también ácido oxálico, y un material gomoso y siruposo, susceptible de seguirse oxidando con $KMnO_4$ aún a la temperatura ambiente.

Es digno de hacerse notar que en este caso no se formó ácido fumaril-glícidico de pf. 205°C, como sucedió en la oxidación del ácido obtenido del aceite permanentemente líquido.

Para aclarar la posición del grupo cetónico del ácido ceto-azelaico, prepararon la semi-carbazona de éste ácido que dió un pf. de 197°C; y que al ser tratada con Zn amalgamado y HCl (método de Clemmensen) se redujo hasta ácido azelaico.

Al comprobarse la diferencia entre éste ceto-ácido y su semi-carbazona de pf. 197°C, con el ácido δ-ceto-azelaico (pf. 108-109°C, sintetizado por Peckmann y Sidgwick en 1904), que tiene una semi-carbazona de pf. 176-177°C; se descartó la posibilidad de que fuera un δ-ceto-derivado.

Igualmente al tratar el ácido ceto-azelaico con $FeCl_3$ y no obtenerse coloración, probaron que éste ceto-derivado no es un β-ceto-ácido debido a que éste último compuesto sí da coloración con el $FeCl_3$.

Como consecuencia de las deferencias con los isómeros del ácido ceto-azelaico, supusieron que la fórmula correcta para el ceto-derivado obtenido era del "ácido δ-ceto-azelaico", formulación que fué confirmada al ser oxidado el ácido ceto-azelaico con la mezcla de ácido crómico de Beckmann, y obtenerse como productos principales: ácico adípico y ácido succínico.

$$HOOC-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_2-COOH \xrightarrow{\text{+ mezcla de ácido crómico de Beckmann}} HOOC-(CH_2)_4-COOH + HOOC-(CH_2)_2-COOH$$

La comprobación de la cadena se hizo teniendo en

cuenta que por hidrogenación catalítica el ácido licánico absorbe tres moléculas de H_2, (descubriendo con ésto la presencia de una insaturación triénica) produciendo el ácido hexa-hidrolicánico, el cual se caracteriza por su gran estabilidad frente al $KMnO_4$ pero susceptible de formar una semi-carbazona de composición empírica equivalente a la de un ácido ceto-esteárico; además de que los dos productos de degradación son ácidos de cadena normal, dedujeron que sólo hay dos fórmulas posibles para el ácido licánico (I y II) en las cuales el ácido γ -ceto-azelaico puede ser adaptado al esqueleto del ácido valeriánico con una insaturación triénica.

I $CH_3-(CH_2)_5-(CH=CH)_3-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_2-COOH$

II $CH_3-(CH_2)_3-(CH=CH)_3-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_4-COOH$

La forma correcta de la cadena normal, fué deducida más exactamente, basándose en la reducción que sufre el ácido hexa-hidro-licánico (pf. 96.5°C) hasta ácido esteárico, al ser tratado aquél con HCl y Zn amalgamado (método de Clemmensen).

De acuerdo con ésto se presentan dos formas posibles para el ácido que por la reducción antes citada llevan al mismo producto (ácido esteárico).

$$\left.\begin{array}{ll} \text{III} & CH_3-(CH_2)_{13}-CO-(CH_2)_2-COOH \\ \text{IV} & CH_3-(CH_2)_{11}-CO-(CH_2)_4-COOH \end{array}\right\} \xrightarrow{+Zn^{\circ}HCl} CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$$

La selección de una de éstas fórmulas, se efectuó al saberse que los productos de oxidación con ácido crómico del ácido hexa-hidro-licánico fueron principalmente ácido succínico ($COOH-(CH_2)_2-COOH$) y ácido pentadecanoico ($CH_3-(CH_2)_{13}-COOH$); lo que indica que la fórmula III para el ácido hexa-hidro-licánico, es la correcta, debido a que es la resultante de la adaptación del esqueleto del ácido succínico al del ácido pentadecanoico.

Además viene a corroborar ésta adaptación de la fór-

mula III, el hecho experimental de identidad entre el ácido hexa-hidro-licánico (pf. 96.5°C) y el ácido γ -ceto-esteárico (pf. 97°C) éste último obtenido por primera vez por Clutterburk y Raper (1925) por oxidación del ácido esteárico.

Según ésto, el ácido licánico es el ácido 4-ceto- Δ 9:11:13 octadecatrienoico representado por la fórmula (I).

Según los autores, éste es el primer ceto-ácido polié nico que se describe fuera del grupo de los carotenoides, como son la crocetina (constituyente colorante del azafrán), así como la bixina (principio colorante del achiote).

El ácido altamente no-saturado obtenido de la grasa semi-sólida de oitícica (ácido licánico pf. 74-75°C) es igual al ácido obtenido del aceite permanentemente líquido de oitícica (ácido iso-licánico pf. 96.5°C); debido a que sus productos de degradación son los mismos, por lo que ambos se consideran isómeros geométricos, estando basada esta isomería alrededor de uno o más de sus dobles enlaces.

La presencia del ácido fumaril-glicídico en la degradación del ácido iso-licánico, sugiere que el doble enlace central de éste ácido posee una configuración "trans".

Los experimentos muestran que la grasa semi-sólida de oitícica y la grasa obtenida de los huesos de Licania que comunmente producen por saponificación ácido licánico (pf. 74-75°C), pueden producir, por irradiación en presencia de trazas de yodo o de azufre, un isómero idéntico al previamente aislado del aceite de oitícia permanentemente líquido (ácido iso-licánico pf. 96.5°C).

Esta conversión de una forma geométrica a otra isómera, ha sido efectuada últimamente por Inhoffen, al lograr la conversión del ester metílico de la crocetina a un isómero de ella por radiación en presencia de yodo (8).

El aceite de Cacahuananche, que como es bien sabido está compuesto en su mayor parte por ácido licánico, tam-

bién varía en composición según el procedimiento de extracción del aceite.

La grasa semi-sólida contiene el ácido licánico propiamente dicho con pf. 74-75°C; en cambio el aceite permanentemente líquido, contiene la forma isómera o sea el ácido iso-licánico de pf. 96.5°C.

P A R T E - P R A C T I C A

CAPITULO. I.

"Extracción y análisis del aceite de cacahuananche"

Materias Primas necesarias:

1.- Semillas secas de cacahuananche del Edo. de Guerrero.	1 Kgs.
2.- Eter de petróleo fracción 60-80°C	8 lts.
3.- Sulfato de sodio anhidro	1/2 Kg.

El procedimiento seguido para la extracción de la grasa de cacahuananche, consistió en moler finamente la semilla de Licania arborea con todo y cáscara; la masa aceitosa y de color café rojizo claro obtenida de la molienda, se puso dentro de un frasco grande y de boca ancha, en donde se agregó éter de petróleo en cantidad suficiente para cubrir 10 cms. arriba de la superficie de la masa. Se dejó macerar durante 3 días, al final de los cuales se filtró la solución aceitoso etérea.

La extracción con éter de petróleo se repitió tres veces y los extractos etéreos subsecuentes se reunieron con el obtenido por primera vez.

Ya reunidos estos extractos, se secaron agregándoles sulfato de sodio anhidro, el cual se dejó actuar durante 1 hora. A continuación se separaron la solución etérea y el sulfato de sodio ya hidratado, por filtración en papel filtro delgado.

La separación de la grasa del éter de petróleo se hizo por destilación a baño María. Las huellas de éter que pudiera haber tenido el aceite se eliminaron por destilación al vacío a baja presión.

Para preservar el aceite de cacahuananche de la oxidación con O_2 del aire a la cual es muy susceptible, se le mantuvo siempre dentro de un desecador al vacío, con lo

cual se aseguró también la desaparición total de cualquier residuo del disolvente.

El aceite obtenido después de este procedimiento, era un líquido muy viscoso, de color café-rojizo oscuro y olor sumamente desagradable.

Cantidad de aceite extraída = a 625 grs. que constituyó el 62.5% de la semilla.

Para el análisis de este aceite se usaron las soluciones y siguieron los métodos indicados en el capítulo de aceites y grasas (9).

Indice de yodo (Hanmus)	150	(151.38)
Indice de saponificación	189.2	(189.82)
Indice de acidez	1.185	(1.189)
Indice de refracción a 25°C	1.5021	

CAPITULO. II.

OBTENCION Y PROPIEDADES DEL ACIDO LICANICO.

Para la obtención del ácido licánico, se partieron de dos muestras diferentes del aceite de cacahuananche (Licania arborea):

1.- Aceite líquido viscoso extraído de las semillas con éter de petróleo(Capítulo I.Parte Práctica).

2.- Grasa semi-sólida de cacahuananche comprada en el comercio, la cual según los datos recabados fué extraída por expresión de la semilla con todo y cáscara de Licania arborea del Estado de Guerrero, y que presentó las siguientes características:

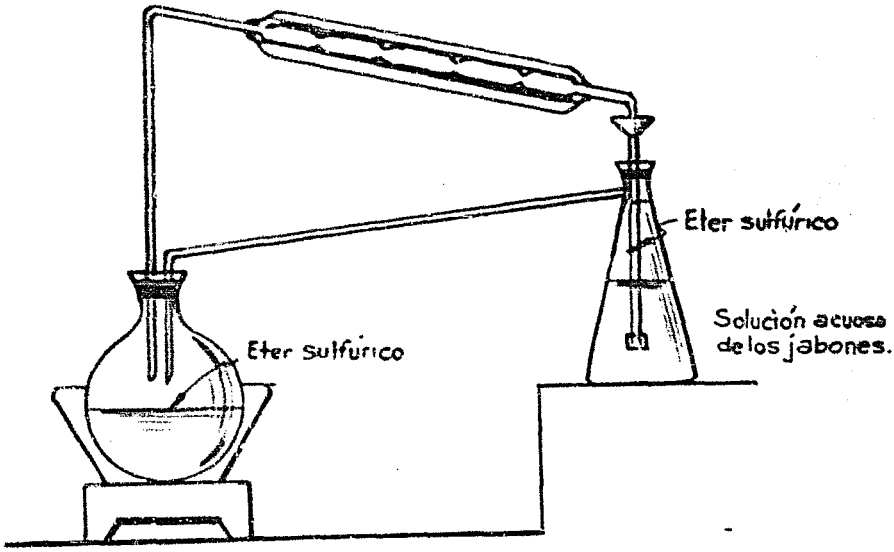
Indice de yodo ———————— 150
Indice de saponificación ———— 185
Indice de acidez ———————— 0.92
Indice de refracción a 25°C ——— 1.5158
Color-amarillo verdoso
Olor-repugnante
Consistencia-semi-sólida
Aspecto-grumoso.

1.- El método seguido con el aceite obtenido de la extracción de la semilla de Licania arborea con éter de petróleo, es el método de Twitchell con algunas modificaciones; el cual es muy usado por el laboratorista Hilditch.

El procedimiento consistió en saponificar 100 gramos del aceite, con una solución de KOH alcohólica (60 gramos de KOH y 500 gramos de alcohol de 96°) hirviendo a reflujo esta mezcla durante 6 horas.

Para separar los jabones formados con la saponificación, del exceso del alcohol, se destila éste a baño María.

Los jabones que quedan en el matraz de destilación están aún mezclados con la materia que no saponificó con la lejía alcohólica, o sea el "insaponificable". Para extraer ese insaponificable se disolvieron los jabones en agua, solución que se extrajo con éter sulfúrico durante 24 horas completas usando un aparato de extracción contínua.



Ya extraído el isaponificable la solución jabonosa se pasó a un embudo de separación para poderla separar del éter.

La solución etérea separada, se puso en un matraz tarado, de donde se destiló el éter, quedando un residuo seco café-rojizo, que por diferencia de pesadas resultaron ser .8 grs. Estos .8 grs. son el insaponificable del aceite que viene a ser el .8%.

La solución acuosa de los jabones ya libre de éter, se puso en un recipiente grande en donde se calentó suavemente, para volatilizar los últimos vestigios de disolventes presentes. Se dejó enfriar, agregándole cuidadosamente a

continuación 200 cc. de ácido sulfúrico al 40% para hidrolizar la grasa; obtuviéronse por este medio, los ácidos grasos totales que flotaron en la superficie de la solución de donde se les extrajo con éter sulfúrico.

A la solución etérea de los ácidos grasos totales, se le agregó sulfato de sodio anhidro para quitarle el agua que le hubiera quedado.

Ya seca la solución etérea, se filtró y vació el filtrado a un matraz previamente pesado; a continuación se destiló el éter y los ácidos grasos que quedaron como residuo, se secaron por destilación al vacío a presión reducida, a la temperatura de 100°C. El peso de los ácidos grasos totales se sacó por diferencia entre el peso del matraz vacío, y el peso del matraz lleno, ya secos. El resultado fué de 80 grs. de ácidos grasos totales; luego el índice de Hehner es de 80%.

De los 80 grs. de ácidos grasos totales se partió para hacer la separación del grupo de ácidos saturados y el de los ácidos no-saturados.

El método que se sigue a continuación está basado en la diferencia de solubilidad en alcohol de las sales de plomo de los dos grupos de ácidos grasos; ya que las sales de plomo de los ácidos saturados son insolubles en alcohol, en cambio, las sales de plomo de los ácidos no-saturados son solubles en alcohol.

Para lograr esta separación, se disolvieron los 80 grs. de ácidos grasos totales en alcohol de 96° (400 cc.). y se le agregó a esta solución alcohólica una solución caliente de acetato de plomo (56 grs. de acetato de plomo en 400 cc. de alcohol de 96° y 6 cc. de ácido acético glacial), con la que se hirvió a reflujo durante media hora.

La presencia del ácido acético en la solución de acetato de plomo, se debe a que ésto ayuda a la separación del ácido oleico de los ácidos saturados.

Después de haberse mezclado y hervido las dos soluciones alcohólicas anteriores, con lo cual adquirieron cierta turbidez, se dejaron cristalizar las sales de plomo (b) por enfriamiento a 15°C durante toda la noche; después de ésto, se separaron por filtración de las sales solubles en alcohol.

Ya separadas las sales cristalizadas (b), se cristalizaron nuevamente en 400 cc. de alcohol de 96° y se filtraron; reuniendo este filtrado alcohólico al obtenido anteriormente.

Con la reunión de los dos filtrados, se tuvieron separadas en esa forma, las sales solubles de plomo (a) de donde se regeneraron los ácidos grasos no-saturados.

De las sales cristalizadas (b) se obtuvieron los ácidos grasos saturados.

Para obtener los ácidos grasos no-saturados de la solución alcohólica de las sales de plomo de ellos (a), se destiló primeramente todo el alcohol y el residuo se extrajo con éter sulfúrico. La solución etérea así obtenida, se lavó primero varias veces con agua en un embudo de separación.

Después de estos lavados, con los que se eliminaron las sales de plomo, la solución etérea se volvió a lavar con ácido clorhídrico diluído y después con agua, para de esta manera eliminar los ácidos minerales.

La solución etérea ya lavada, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, y destiló después el disolvente, el cual se eliminó totalmente, con una posterior destilación al vacío a presión reducida y en baño María.

El porcentaje de ácidos no-saturados no fué posible saberse debido a que durante toda la manipulación antes indicada, se oxidaron casi en su totalidad, convirtiéndose en un jarabo café-rojizo oscuro, pegajoso e insoluble en disolventes.

Los ácidos grasos saturados se obtuvieron de las sales de plomo cristalizadas (b), al ser tratadas éstas en una cápsula de porcelana, con porciones sucesivas de agua caliente (30 cms.) y ácido clorhídrico concentrado (10 cc.), agregándole por último ácido clorhídrico al 50%; después de ésto, la solución clorhidrada se calentó suavemente hasta que los ácidos grasos de color amarillo flotaron en la superficie de la solución acuosa, en donde se dejaron enfriar hasta que solidificaran. La capa sólida de ácidos grasos se separó de la solución acuosa y se pasó a un embudo de separación.

La solución acuosa clorhidrada se extrajo varias veces con éter y éstas porciones etéreas se agregaron al embudo con los ácidos grasos.

El cloruro de plomo que se formó al tratar las sales cristalizadas con agua caliente y ácido clorhídrico, también se lavó con éter y estas porciones etéreas de lavado se agregaron al embudo de los ácidos grasos.

Ya reunidas todas las porciones etéreas con los ácidos grasos, se agregó más disolvente al embudo de separación, el cual se agitó fuertemente para que la disolución fuera completa; luego esta solución etérea, se lavó cuidadosamente en el mismo embudo con agua caliente, para disolver el cloruro de plomo presente y el ácido mineral.

La solución etérea libre de cualquier impureza, se secó con $CaCl_2$ anhidro durante una hora; se filtró y a continuación se destiló todo el disolvente, quedando los ácidos grasos saturados como residuo, los cuales se secaron por destilación al vacío a baja presión, y en baño María.

Peso de los ácidos grasos saturados: 11.2 grs., que es igual al 14% de los ácidos grasos totales.

La extracción del ácido licánico de este aceite obtenido de los huesos de Licania arborea con éter de petróleo, se hizo de la manera siguiente: los ácidos grasos no-saturados obtenidos de las sales de plomo solubles en alcohol

(a), se disolvieron en 600 cc. de éter de petróleo caliente (fracción 40-60°C) y se filtró a través de un Büchner lo más rápidamente posible, estando aún la solución caliente (todo este paso se hizo dentro de una caja de cartón saturada de CO_2). Se recogió el filtrado en un matraz, al cual se le agregó CO_2 para evitar la oxidación del ácido, y se dejó cristalizar por enfriamiento; el ácido licánico, cristalizado, se separó por filtración rápida en un Büchner teniendo cuidado de hacer toda esta manipulación dentro de una atmósfera de CO_2.

El ácido licánico así obtenido, se secó en un desecador al vacío. Este ácido dió un pf. de 95.5-96.5°C.

No es posible especificar el porcentaje de ácido licánico obtenido por éste método, porque la oxidación sufrida tanto en el aceite como en los ácidos grasos, hizo que este resultado fuera demasiado bajo, mejor dicho casi nulo.

2.- En la obtención del ácido licánico de la grasa semi-sólida de cacahuananche extraída por expresión de la semilla de Licania arbórea, se siguió el método indicado por William Bernard Brown y Ernest Harold Farmer (2) para la grasa semi-sólida de oitícica. Este procedimiento se puede dividir en tres partes principales.

Primera Parte.- "Saponificación de la grasa".- El aceite de cacahuananche (un kilo), se puso en un matraz de fondo redondo al que se le fué agregando lentamente una solución de potasa alcohólica, después de lo cual se puso a hervir a reflujo durante seis horas. Al principio de la saponificación, la mezcla de aceite y potasa alcohólica permaneció de color verde, como la grasa, pero conforme se fué calentando, fué cambiando de color hasta ponerse café-rojizo.

La solución alcohólica se hizo disolviendo 500 grs. de potasa en un poco de agua destilada, agregándole a continuación dos litros de alcohol etílico previamente rectificado. La rectificación del alcohol se hizo poniéndolo a hervir a reflujo 30 minutos con laminitas de aluminio (6

gr.) y potasa (10 gr.) en poca cantidad; se dejó reposar la solución alcohólica y se separó del aluminio por decantación, destilándose a continuación el alcohol.

Segunda Parte.- "Obtención de los ácidos grasos totales". La solución alcohólica de color café-rojizo, correspondiente a las sales potásicas de los jabones formados durante la saponificación, se diluyó con agua fria, llevando su volúmen hasta cinco litros. A continuación se le puso a esta solución fría de sales potásicas hielo en trozo, y se le agregó cuidadosamente un litro de ácido sulfúrico al 45% (en peso); con lo cual se logró que los ácidos grasos totales de color amarillo verdoso, sobrenadaran en la superficie de la solución fría. Estos ácidos grasos se separaron y se pusieron en un embudo de separación, y la solución acuosa-alcohólica fría, se extrajo varias veces con éter sulfúrico. Dichas porciones de extracción se unieron a los ácidos grasos colocados en el embudo de separación. Se agregó más éter sulfúrico (1,500 cc.) al embudo y se agitó fuertemente para lograr la disolución completa de los ácidos grasos. Esta solución etérea se lavó varias veces con agua; después se secó con sulfato de sodio anhidro, el cual se dejó actuar durante 24 horas, separándose éste de la solución etérea por filtración.

Ya seca la solución etérea, se destiló a la temperatura de 34°C. en baño María, con lo cual se logró separar el grueso del disolvente.

Los ácidos grasos perfectamente secos, se obtuvieron por eliminación del disolvente residual con un nuevo calentamiento a presión reducida.

La cantidad de ácidos grasos obtenida después de esta manipulación fué de 892 grs., los cuales vinieron a ser el 89.2 % ó sea el índice de Hehner sin quitar insaponificable.

Tercera Parte.- "Extracción del ácido licánico".- Para preparar el ácido licánico, se tomó una muestra de 352.1 grs. de los ácidos grasos totales obtenidos en la segunda

parte de este procedimiento; a los que se le agregó 1,509 cc. de éter de petróleo 60-80°C, y se hirvió a reflujo durante dos horas, habiéndosele pasado continuamente una corriente de CO_2. Cuando la mezcla hervida a reflujo estaba a la temperatura de 60°, se filtró rápidamente sobre un Büchner que se encontraba dentro de una atmósfera de CO_2. Sobre este Büchner y en el fondo del matraz dentro del cual se hirvieron a reflujo los ácidos grasos, quedó depositada una masa pegajosa de color café-rojizo formada por los ácidos grasos oxidados durante el proceso.

La solución etérea filtrada, se recogió en un matraz al que inmediatamente se le tapó perfectamente, habiéndose le pasado antes una corriente de CO_2. Se dejó reposar y enfriar esta solución, originando con ésto la cristalización del ácido licánico en el seno del éter.

La separación del ácido licánico cristalizado se hizo por filtración al vacío de la solución etérea en un embudo de Büchner. Esta operación se llevó a efecto con sumo cuidado; para lo cual se colocaron todos los utensilios dentro de una atmósfera de CO_2.

Los cristales de ácido licánico se guardaron en un frasco saturado de CO_2 que luego se selló con parafina. Todas estas precauciones de usar CO_2 durante el proceso son para evitar la oxidación del ácido con el oxígeno del aire, fenómeno al que es muy sensible.

Cantidad de ácido licánico obtenida: 106.8 grs. igual al 30.04 % de los ácidos grasos totales.

Indice de yodo (Hannus) — variable.
pf. = 74-76°C (corr.)

Indice de yodo:

La determinación del índice de yodo efectuada en el ácido licánico puro, dió resultados muy variables debido a la rápida oxidación que sufre este ácido graso al ponerse en contacto con el aire. Esta determinación, como todas las

manipulaciones con el ácido licánico, se hizo dentro de una atmósfera de CO_2.

Primeras determinaciones:

Indice de yodo (Hanmus) - 161.30
" " " " - 139.70

Segundas determinaciones:

Indice de yodo (Hanmus) - 118.20
" " " " - 102.47

Cuando el ácido licánico se dejó oxidar al aire a la temperatura ambiente, el pf. aumentó considerablemente durante la primera hora, y se mantuvo casi igual durante las 17 horas siguientes, pero después de ese tiempo y conforme la oxidación iba en aumento, empezó a decrecer notablemente, como puede observarse en las siguientes determinaciones:

Primer día:

pf. a las 16 hs.--------89°C
" " " 17 hs.--------89°C

Segundo día:

pf. a las 9 hs.--------86-92°C
" " "16.30 " --------89°C

Tercer día:

pf. a las 8.30 hs.----83-89°C
" " " 16.30 hs.----81-84°C

Cuarto día:

pf. a las 8.30 hs.----72-81°C
" " " 16.30 hs.----66-81°C

Quinto día:

pf. a las 8.30 hs.-----66-85°C
" " " 16.30 hs.-----65-79°C

Sexto día:

pf. a las 8.30 hs.-----64-74°C
" " " 16.30 hs.-----62-67°C

CAPITULO. III.

CONCLUSIONES.

1.- Con la comprobación práctica en este trabajo, del alto porcentajo de ácido licánico (30.04%) presente en la grasa de cacahuananche, y teniendo en cuenta sus otros ácidos no-saturados que lo componen, se concluye con facilidad que este aceite de propiedades tan parecidas al aceite de oitícica del Brasil, considerado este último como sustituto del aceite de China; puede ser, si se le dá la merecida atención al asunto, una fuente considerable de ingresos para los países de que es originario el árbol que lo produce.

2.- Considerando las formas de extracción del aceite, lógicamente la extracción mecánica de la semilla es la más adecuada, ya que el aceite resultante, tiene un alto poder secante; pero teniendo en cuenta la facilidad de manipulación y preservación dentro de la industria que emplee dicho aceite (pinturas y barnices), es mejor el aceite polimerizado por calentamiento a 225°C, debido a que éste, aunque sus propiedades secantes son un poco más bajas que el primero, se puede conservar en buen estado durante un tiempo más largo.

3.- De la práctica efectuada en esta tesis, se concluye también que el método más recomendable para la extracción de cualquier ácido graso altamente no-saturado, es el método indicado por Van Loon y Steger (21) y que en este trabajo se usó en la grasa de cacahuananche semi-sólida. A esta conclusión se llegó, al observarse la fuerte polimerización y oxidación que sufrieron los ácidos grasos del aceite de cacahuananche y el rendimiento casi nulo del ácido licánico al seguirse el método indicado por Hilditch, que como ya dijimos, este es el método de Twitchell con algunas modificaciones.

Dicha polimerización se pudo comprobar con el pf. de

95.5-96.5°C que dió el ácido licánico obtenido de los ácidos grasos por ese procedimiento; el cual coincide con el pf. (96.5°C) del ácido licánico extraído del aceite de oitícica permanentemente líquido (aceite polimerizado) (2).

BIBLIOGRAFIA.

1.- Bradley T.F.
Industr. Engng. Chem., U.S.A. 29, 440-45 (1937)

2.- Brown B.W. and Farmer H.E.
Biochem. J. 29, 631 (1935)

3.- Carother H.W. and Arin A.J.
J. amer. chem. Soc. 51, 2548-2570 (1929)

4.- Crecelius S.B., Kagarese R.E. and Alexander A.L.
Industr. Engng. Chem., U.S.A. August (1955)

5.- Eisenschml.
Paint and Varnish.
Mag. 16,No 2, 1022 (1942) Andress H.W.B.

6.- Fieser L.F. y Fieser M.
Química Orgánica.I. Edición.
Ed. Atlante S.A. México,D.F. 1948 pg. 400

7.- Hilditch T.P.
The Chemical constitution of natural fats.
John Wiley and Sons. Inc. N.Y. 1940.

8.- Inhoffen H.H., et. al.
Liebigs Ann., Dtsch. 580, 7 (1953)

9.- Jenkins G.L., Dumez, A.G., Christian J.E. y Hagger G.P.
Química Farmaceútica Cuantitativa.
Editorial Atlante, S.A.,México, D.F. 1951

10.- Kauffman H.P. y Thieme G.
Fet te u. Seif., Dtsch. 52, 528 (1950)

11.- Kauffman H.P.
Fette u. Seif., Dtsch. 56, 621-631 (1954)

12.- Kiele, R.H.
J. amer. chem. Soc. 51, 2548-2570 (1929)

13.- López Huesa J.M.
Grasas y Aceites, Esp. 6, 23 (1955)

14.- Martínez Moreno J. y López Huesa J.
An.r. Soc. esp. Fis. Quim.,Ser.B. L,489 (1954).

15.- Marcusson J.Z.
Angew. Chem., 38, 148 (1925)

16.- Martínez, M.
Plantas Utiles de México.
Segunda Edición.
Editorial Botas.México, 1936 pg. 67

17.- Martínez Moreno J., Martínez Suárez J.M. y Ramos Ayurbe, F.
Aceites y Grasas,Esp. 6, (1955)

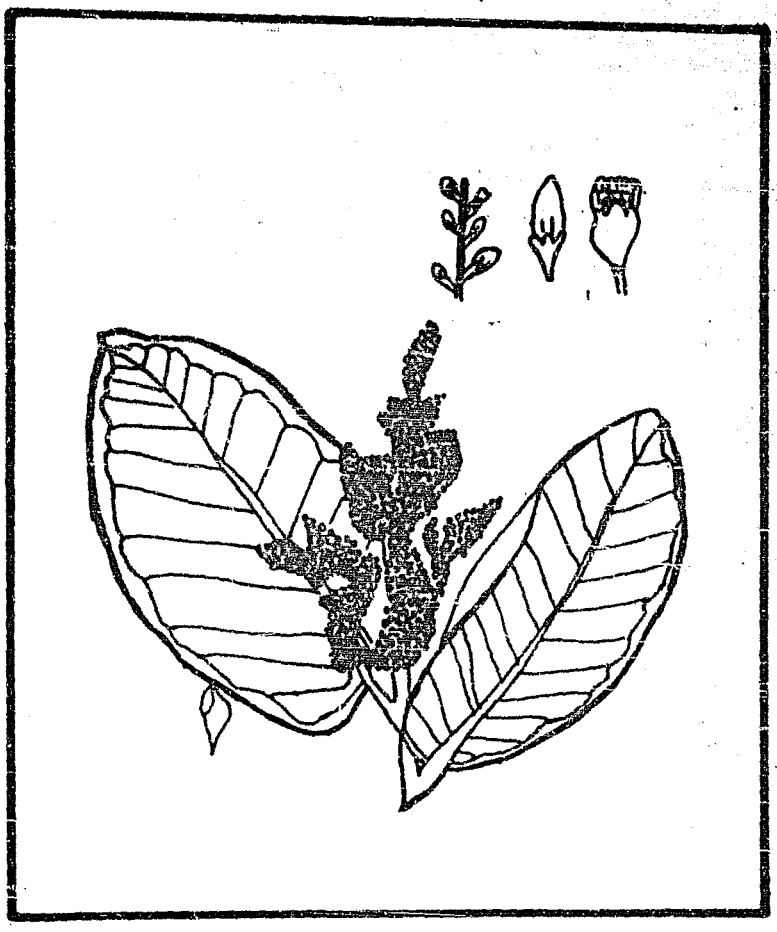
18.- Matiello Joseph J.
Protective and decorative coatings I, 72 (1946)

19.- Segura J. y Cordero M.D.
Reseña sobre el cultivo de algunas plantas industriales que se explotan o son susceptibles de explotarse en la República; 33 (1884)

20.- Sheiber J.
Industrial Oil and fats products
Bailey (1951) 414

21.- Van Loon, J. y Steger A.
Rec. Trav. chim, Pais Bas, 50 936 (1931)

F I G U R A No. 1.



RAMO DE CACAHUANANCHE (16).

T A B L A N°. 1.

C l a s i f i c a c i ó n d e l a s g r a s a s

- Procedencia
  - Animal
    - Aceites para lubricantes
    - Microorganismos
      - Oospora crasa (esta grasa se usó durante la guerra como fuente de grasa alimenticia)
    - Organismos Superiores
      - animales acuáticos
        - mamíferos
        - aves
        - reptiles
        - batracios
        - peces
      - animales terrestres
  - Vegetal
    - Grasas de semillas
      - Anuales
      - Perennes
        - Según la familia
        - género y
        - especie
    - Grasas de frutos

T A B L A Nº. 1.

Clasificación de las grasas

Propiedades

- **Por su consistencia**
  - Grasas duras (grasa de huesos)
  - Grasas semi-duras (aceite de palma, unto)
  - Grasas líquidas (oliva, ricino, maíz, cacahuete)
- **Por su capacidad secante**
  - Aceites no-secantes (oliva, ricino, cacahuete)
  - Aceites semi-secantes (nabo, soja, algodón)
  - Aceites secantes (linaza, china, oitícica, cacahuananche)

Composición química

- Con ácidos grasos de peso molecular bajo (grasas de leche, mantequilla)
- Con mucho ácido laurico (grasas de palmas, manteca de cacao, coco)
- Con alto contenido en ácidos grasos de C_{18} (cebo de res, unto de cerdo)
- Con ácido oleico y ácido linólico (algodón, cacahuete, sesamo)
- Con alto contenido de ácido erúcico (nabo)
- Con alto contenido de ácido linólénico (linaza, soja)
- Con ácidos grasos que tienen 2 ó 3 dobles enlaces conjugados (China, oitícica)
- Con ácidos grasos de C_{20}-C_{26} con más de 3 dobles enlaces (grasa de ballena)
- Con oxi-ácidos (aceite de ricino)
- Con ácidos grasos que tienen enlaces acetilénicos (aceite de tarirí)

Aplicación

- **Alimenticias**
  - Aceites para ensaladas
  - Aceites para freir
  - Margarina
- **Industriales**
  - Aceites para pinturas
  - Aceites para jabones
  - Aceites para medicamentos
  - Aceites para lubricantes

- **Composición química**
  - Con alto contenido de ácido erúsico (nabo)
  - Con alto contenido de ácido linólénico (linaza, soja)
  - Con ácidos grasos que tienen 2 ó 3 dobles enlaces conjugados (China, oitícica)
  - Con ácidos grasos de C_{20}-C_{26} con más de 3 dobles enlaces (grasa de ballena)
  - Con oxi-ácidos (aceite de ricino)
  - Con ácidos grasos que tienen enlaces acetilénicos (aceite de tarirí)

- **Aplicación**
  - Alimenticias
    - Aceites para ensaladas
    - Aceites para freír
    - Margarina
  - Industriales
    - Aceites para pinturas
    - Aceites para jabones
    - Aceites para medicamentos
    - Aceites para lubricantes

- **Procedencia**
  - Animal
    - Microorganismos
      - Cospora grasa (esta grasa se usó durante la guerra como fuente de grasa alimenticia)
    - Organismos Superiores
      - animales acuáticos
        - mamíferos
        - aves
        - reptiles
        - batracios
        - peces
      - animales terrestres
  - Vegetal
    - Grasas de semillas
      - Anuales
      - Perennes
        - Según la familia
        - género y
        - especie
    - Grasas de frutos

TABLA No. 2

PRINCIPALES ACEITES SECANT

Nombre del Aceite	Origen Botanico	Lugar de Origen	Indice de Yodo	Indice de Saponificación.	Indice de Refracción	% Acidos Saturados ($C_n H_{2n} O_2$)	% Acido Palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$)	% Acido Estearico ($C_{18}H_{36}O_2$)	% Acido Oleico ($C_{18}H_{34}O_2$)
Algodón	Gossypium hirsutum	Asia, Africa, E.U.A., México	103 - 111				19.9	1.3	29.6
Adormidera	Papaver somniferum	China, Europa, India	140	192	1.4725	7.2			28.3
Azafrán	Carthamus tinctorius.	Egipto, India Turquestán	150	192	1.4679	6.0			25.0
Cáñamo	Cannabis sativa	China, Europa, India, Rusia.	160	192	1.4723	9.5			11.8
Cacalmanamacho	Licania arborea	Centro-América México	150 - 153	187	1.5106	11.6			5.5
Chía	Salvia hispanica	México	200	193	1.4801	8.1			0.7
China	Aleurites fordii	China	165	192	1.5150	4.9			13.6
Girasol	Helianthus annus	Argentina, China, E.U.A., India, Rusia	130	192	1.4725	7.4			31.9
Linaza	Linum usitatissimum	Argentina, Canadá, E.U.A., India, Rusia	180	192	1.4800	8.1			5.0
Maiz	Zea mays	América tropical	117 - 130				7.8	3.5	46.3
Nogal	Juglans regia	China, Europa, E.U.A.	150	192	1.4751	5.5			16.9
Oiticica	Licania rigida	Brasil	150	190	1.514	10.7			5.9
Parinárico	Parinarica corymbosum	India, Guayana Inglesa					4	7	8
Perilla	Perilla ocymoides	China, India, Japón, Corea.	200	192	1.4815	6.3			3.7
Pescado		En los paises con la fauna antes citada	160 - 190	192	1.4800	22.7	11.9		
Ricino	Ricinus communis	China, E.U.A., India, Sud-América, México.	82 - 90	177 - 187	1.4813		2.4	0.3	10
Soja	Soja max	Africa, Australia, China, Europa, E.U.A., India, Manchuria	133	192	1.4745	11.5			32.0
Uva	Vitis vinifera	América, Europa	100 - 140				6.3	2.0	33.8

T A B L A No. 2

P R I N C I P A L E S A C E I T E S S E C A N T E S

Indice de Yodo	Indice de Saponificación.	Indice de Refracción	% Acidos Saturados ($C_n H_{2n} O_2$)	% Acido Palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$)	% Acido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)	% Acido Oleico ($C_{18}H_{34}O_2$)	% Acido Linólico ($C_{18}H_{32}O_2$)	% Acido Linolénico ($C_{18}H_{30}O_2$)	% Acido Eleoestárico ($C_{18}H_{30}O_2$)	% Acido Licánico ($C_{18}H_{28}O_3$)	% Acido Ricinoleico ($C_{18}H_{35}O_3$)	% Acido Araquidónico ($C_{20}H_{32}O_2$)	% Acido Clupanodónico ($C_{22}H_{34}O_2$)
103 - 111				19.9	1.3	29.6	45.3						
140	192	1.4725	7.2			28.3	58.5						
150	192	1.4679	6.0			25.0	63.0	0.2					
160	192	1.4723	9.5			11.8	49.8	22.8					
150 - 153	187	1.5106	11.6			5.5	7.6		1.6	73.7			
200	193	1.4801	8.1			0.7	45.2	39.3					
165	192	1.5150	4.9			13.6			72.8				
130	192	1.4725	7.4			31.9	56.0						
180	192	1.4800	8.1			5.0	48.5	34.1					
117 - 130				7.8	3.5	46.3	4.8						
150	192	1.4751	5.5			16.9	69.7	3.1					
150	190	1.514	10.7			5.9				78.2			
				4	7	8	6		13	62			
200	192	1.4815	6.3			3.7	41.9	4.7					
160 - 190	192	1.4800	22.7	11.9			22.7					22.9	19.0
82 - 90	177 - 187	1.4813		2.4	0.3	10	3.6				87.8		
133	192	1.4745	11.5			32.0	49.3	2.2					
00 - 140				6.3	2.8	33.8	54.6	24					

TABLA No. 3

Principales ácidos grasos con dobles ligaduras aisladas.

Nombre del ácido	Número de Carbonos	Número de dobles ligaduras	Colocación de las dobles ligaduras.	Fórmula condensada
Obtusílico	10	1	Δ^{4}	$C_{10}H_{18}O_2$
Caproleico	10	1	Δ^{9}	$C_{10}H_{18}O_2$
Linderaico	12	1	Δ^{4}	$C_{12}H_{22}O_2$
Lauroleico	12	1	Δ^{9}	$C_{12}H_{22}O_2$
Tetradecenoico	14	1	Δ^{4}	$C_{14}H_{26}O_2$
Miristoleico	14	1	Δ^{5}	$C_{14}H_{26}O_2$
Palmitoleico	16	1	Δ^{9}	$C_{16}H_{30}O_2$
Petroselínico	18	1	Δ^{6}	$C_{18}H_{34}O_2$
Oleico	18	1	Δ^{9}	$C_{18}H_{34}O_2$
Vaccénico	18	1	Δ^{11}	$C_{18}H_{34}O_2$
Gadoleico	20	1	Δ^{9}	$C_{20}H_{38}O_2$
Eicosenoico	20	1	Δ^{11}	$C_{20}H_{38}O_2$
Cetoleico	22	1	Δ^{11}	$C_{22}H_{42}O_2$
Erúcico	22	1	Δ^{13}	$C_{22}H_{42}O_2$
Selacoleico	24	1	Δ^{15}	$C_{24}H_{46}O_2$
Ximénico	26	1	Δ^{17}	$C_{26}H_{50}O_2$
Lumequico	30	1	Δ^{21}	$C_{30}H_{58}O_2$
Linólico	18	2	Δ^{9-12}	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolénico	18	3	$\Delta^{9-12-15}$	$C_{18}H_{30}O_2$
De Ochotbienic	18	3	Δ^{6-9-12}	$C_{18}H_{30}O_2$
Moroctico	18	4	$\Delta^{4-8-12-15}$	$C_{18}H_{28}O_2$
Araquidónico	20	4	$\Delta^{5-8-11-14}$	$C_{20}H_{32}O_2$
Clupanodónico	22	5	$\Delta^{4-7-11-15-19}$	$C_{22}H_{34}O_2$
Ricinoleico	18	1	Δ^{9} con OH en el C_{12}	$C_{18}H_{34}O_3$

T A B L A No. 4

Principales ácidos grasos con dobles ligaduras conjugadas

Nombre del ácido	Número de carbonos	Número de dobles ligaduras	Número de dobles ligaduras conjugadas	Colocación de las dobles ligaduras.	Fórmula Condensada
Sorbico	10	2	2	Δ^{2-4}	$C_{10}H_{16}O_2$
Eleoestearico	18	3	3	$\Delta^{9-11-13}$	$C_{18}H_{30}O_2$
Licánico	18	3	3	$\Delta^{9-11-13}$ con un grupo C=O en C_4	$C_{18}H_{28}O_3$
Parinárico	18	4	4	$\Delta^{9-11-13-15}$	$C_{18}H_{28}O_2$

T A B L A No. 5

Principales ácidos grasos con dobles y triples ligaduras aisladas o conjugadas.

Nombre del ácido.	Núm. de carbonos.	No. de dobles ligaduras.	No. de dobles lig. conjugadas	No. de triples ligaduras.	No. de triples lig. conjugadas	Colocación de las dobles ligaduras.	Colocación de las triples ligaduras.	Fórmula Condensada
Lacmarílico	10	1		2	2	Δ^{2}	Δ^{4-6}	$C_{10}H_{3}O_2$
Matricarialico	10	2		2	2	Δ^{2-8}	Δ^{4-6}	$C_{10}H_{8}O_2$
Mycomicnico	13	4	4	3	2	$\Delta^{3-5-7-8}$	Δ^{10-12}	$C_{13}H_{10}O_2$
Tarírico	18			1			Δ^{6}	$C_{18}H_{32}O_2$
Isanico	18	1		2	2	Δ^{17}	Δ^{9-11}	$C_{18}H_{26}O_2$
Ximenínico	18	1		1		Δ^{11} ó 2; Δ^{11} ó 9	Δ^{2} ó 11; Δ^{9} ó 11	$C_{18}H_{30}O_2$