

Tesis de Posgrado

Nitración del extracto de quebracho

Mésigos, Mario Víctor

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mésigos, Mario Víctor. (1942). Nitración del extracto de quebracho. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0286_Mesigos.pdf

Cita tipo Chicago:

Mésigos, Mario Víctor. "Nitración del extracto de quebracho". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0286_Mesigos.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Expreso mi agradecimiento al doctor Ventura Morera, quien ha sido mi consejero diario y del cual he recibido la ayuda moral y material que representan su conocimiento y experiencia en el campo de la química.

También agradezco y aprecio en todo su valor la colaboración prestada por el doctor Rafael A. Labriola y demás personas que en una u otra forma han colaborado al éxito del presente trabajo.

INTRODUCCION

El extracto de quebracho ha sido objeto de múltiples estudios en la República Argentina.

Ya en 1879 Arata (1) publicó un trabajo titulado "Sobre la goma del quebracho colorado", aunque en el mismo no se refiere al extracto industrialmente extraído del quebracho, tal como se lo emplea actualmente, sino a una goma exudada por el árbol.

Posteriormente han aparecido monografías como la de Galarza (2), titulada "Contribución al Estudio del Quebracho Colorado" que se refiere especialmente a la descripción del árbol, su estudio botánico, químico y distribución geográfica.

Reichert (3) publicó en un interesante y minucioso estudio bajo el nombre de "Contribución al Conocimiento del Acido Quebrachitánico". Meaurio (4) (5) realizó posteriormente su tesis doctoral sobre el tema "Tratamiento del Extracto de Quebracho-Cogposición-Clarificación". Ruzi (6) en su tesis titulada "Algunos datos para el Estudio de la Tenería y su Práctica en la República Argentina" se ocupa de las propiedades curtientes de dicho extracto.- Sieburger (7) en su trabajo de tesis estudia la influencia del pH en la acción del extracto sobre el curtido.

Leguisamón Pondal y Barassi (8) en el Primer Congreso Nacional de Química, en 1918, publicaron un estudio titulado "Fabricación del extracto de quebracho", que se refiere especialmen-

te a la fabricación y contiene datos estadísticos que muestran la importancia de esta industria, ya en esa época.

Existen, además, varias patentes y otros artículos argentinos, tales los de Fontana y "La Forestal Argentina" (9), Foster (10), etc.

Otros autores han publicado trabajos referentes a algunos problemas relacionados con los análisis del extracto de quebracho, entre ellos, Morera (11), bajo el título de "Reglamentación de la Toma de Muestras y Análisis de Extractos de Quebrachos". Angli (12), uno que titula "Nuevo Método para la determinación de las materias insolubles en los extractos curtientes vegetales. Vogel (13) también ha publicado uno: "Cómo se juzga el valor de los extractos tanantes".

También han aparecido frecuentemente diversos artículos de divulgación en la prensa diaria local y en revistas técnicas(14)

Más recientemente se han efectuado en el país algunos estudios que se refieren a nuevas aplicaciones del extracto de quebracho; Mirestky realizó algunos estudios, aún no publicados, sobre la formación de "organolitos" a partir de estos productos; De La Serna (15), publicó un trabajo titulado "Intercambiadores Orgánicos de Bases con Soporte Mineral Inactivo".

Aparte de los trabajos efectuados en el país, muchos de los cuales acabamos de citar, se han realizado en el extranjero múltiples estudios sobre este producto.

La mayoría de las investigaciones efectuadas se refieren a sus propiedades curtientes o tintóreas. Se ha tratado también de darle otras aplicaciones, tales como la elaboración de colorantes, lacas, plásticos, seolitas orgánicas (organolites), precipitación de alcaloides, mezclas antiparasitarias, etc.-

-.-.-

Bibliografía

- (1) P.N. Arata - "Sobre la goma del quebracho colorado". An. Soc. Cient. Arg., t VII, p.97 (1878). Rev. Farm. t XVI, p. 344 (1878). Gazz. Chim. Ital.-1879, v.9, p.90.
- (2) J.B. Galarza.- "Contribución al estudio del quebracho colorado" Monografía n° 32 (1915) Inst. de Botánica y Farmacología (Fctad. de Cien. Méd-Bs.As).
- (3) F. Reichert. "Contribución al conocimiento del ácido quebrachitánico". Publicación de la Fctad. de Agrn. y Veter. Folletos - Serie 3 - N° 14 (1910)
- (4) Víctor L. Meaurio. "Tratamiento del Extracto de Quebracho.-Composición-Clarificación". Tesis (Bs.As.) (Fac. de C.E.F. y Nat.) 1914.-
- (5) Víctor L. Meaurio.- "Tratamiento del Extracto de Quebracho.-Composición-Clarificación" Tesis An. Asec. Quím. Arg. t. III, p.12 (1915)
- (6) Tomás J. Rumi.- "Algunos datos para el Estudio de la Tenería y su Práctica en la R. Arg".-Tesis (Bs.As. F. de C.E.F. y Nat.) 1910.
- (7) R.G. Sieburger.- "Influencia de la concentración del ión hidrógeno en el curtido con vegetales comunes y sintéticos". Tesis (Fctad. C. Exac. Fisc. y Nat.-Bs.As.) 1941.-
- (8) M. Leguizamón Pondal y R. Barassi.- "Fabricación del Extracto de Quebracho".-Actas y Trabajos del 1er. Congr. Nal. de Quím.-1919.
- (9) F. Fontana y "La Forestal Argentina S.A.". "Clarifying and Coloring Extracts such as Quebracho Extract" - U.S. F. B. 306503. Journal of Amer. Coll. of Leather Trades Chemists - p.174 (1937)

- (10) C.A. Fester y F. Gargatagli.-"Tanino del Quebracho"-Rev. facult. quim. ind. agr. (1938) 7-113.-Quem. Abstr. A.C.S. 1939-33-8.051.-Journal Inter. Soc. of Leather Trade Chemists. p. 634 (1939)
- (11) V. Morera.-"Reglamentación de la toma de muestras y Análisis de Extractos de Quebracho".-An. Asoc. Quím. Arg., t X, p. 189.- 1922.
- (12) J. Angli.- "Determinación de las materias insolubles en los extractos curtientes vegetales". Ind. y Quím.-Rev. de la Asoc. Quím. Arg.-abril 1940.- V. 3, n° 2, p. 51. Id. Id. Actas y Trabajos de la 4a. Reunión de las Sesiones Químicas Argentinas.-La Plata.- 11-14 oct. 1939.- p. 294.
- (13) G. Vogel.- "Cómo se juzga el valor de los extractos tanantes". Relato a la Intern. Ver. der Leder Chemiker - 14-17 set. 1930.- (Edición castellana 1931. Imprenta López.-Perú 666. Bs. As.).
- (14) Ramón García.- "El árbol rojo".-Rev. Duperial Bs. As. agosto 1939.-
- (15) C. S. De la Cerna.- "Intercambiadores Orgánicos de Bases con Soporte Mineral Inactivo".-Industria y Quím.-Rev. de la A. Quím. Arg., junio/1941, v. 3, n° 3.-

FINALIDAD DEL PRESENTE ESTUDIO

La mayoría de las aplicaciones propuestas hasta ahora para el extracto de quebracho, han sido realizadas sobre bases un tanto empíricas, salvo su aplicación como curtiente que ha sido estudiada con más fundamento científico, a la luz de los conocimientos de la química coloidal, tanto en lo referente a la naturaleza de las suspensiones del extracto en sí mismo, como a lo de la sustancia proteica de las pieles, sobre la cual actúan.

Las nuevas aplicaciones propuestas para el extracto de quebracho exigen un conocimiento cuantitativo más perfecto de este producto.

La mayoría de los autores dicen haber obtenido del extracto múltiples productos: floroglucina, ácido protocatéuico, pirocatequina, antraceno, resorcina, quinona, etc.- Entre otros productos Nierenstein (1) obtiene ácido isovainílico, Arata (2) da como productos el catecol y ácido pícrico, Perkin y Gunnell (3) dicen obtener ácido elágico, Strauss y Gschwendner (4) guayacol; Reichert (5), Einbeck (6) y Freudenberg y Maitland (7) obtienen trinitro-resorcina, etc.- Salvo contadas excepciones, no indican la cantidad obtenida y en algunos casos sólo se refieren rendimientos insignificantes.

Nuestro propósito se limitará por el momento a estudiar los compuestos que se producen al someter el extracto de quebracho a algunos procedimientos químicos corrientes.

En la imposibilidad de abarcar el problema en conjunto, por ser tarea que demandaría años de estudio, hemos comenzado por estudiar los productos resultantes de la nitración de los extractos ordinarios y sulfitados.

-.-.-

Bibliografía.-

- (1) M. Nierenstein-Collegium, p.69 (1905), p.141 (1906). Berichte, v.40-4575 (1907).
- (2) P.N. Arata-Cazz. Chim. Ital.- v.9, p.90 (1879)
- (3) Perkin and Gunnell. Journal Chem.Soc.- v.69, p.1303 (1896).
- (4) Strauss und Geschwendner-Berichte, v.19, p.1121 (1906).
- (5) P. Reichert.-"Contribución al conocimiento del ácido quebrachitánico". Publicación de la Fedad. de Agron. y Veter.
- (6) Einbeck.-Berichte-54, 1084 (1921).-
- (7) K. Freudenberg y P. Maitland.-"The chemistry of quebracho-tannin".- Jour. of the Intern. Soc. of Leather Trades Chemists. V. XVIII.- n° 3, p.166-marzo 1931.

---o0o---

FISIOLOGIA VEGETAL DE LOS TANINOS

(probables funciones de los mismos en la vida vegetal)

La distribución de los taninos en las plantas ha sido ampliamente estudiada por numerosos autores en su aspecto cualitativo, así como en el de su valoración. Muchos de estos estudios fueron efectuados con vistas a la utilización de los mismos en la medicina o la industria.

En algunas obras, como en la de Klein, titulada "Manual para el análisis de las plantas" (1), se discuten los métodos adecuados para la investigación de los taninos en el vegetal.

Nierenstein (2), en su nuevo libro, titulado "Los taninos orgánicos naturales", incluye un interesante capítulo sobre el tema, en el cual y bajo el rubro: La botánica de los taninos, estudia la repartición de los mismos en el reino vegetal, desde las plantas inferiores Himenomicetas y Spermatofitas, hasta las más evolucionadas: Leguminosas, Rosáceas, Rubiáceas, Airtáceas, etc.

La distribución de los taninos en las diferentes partes del vegetal ha sido extensamente estudiada y es posible afirmar que pueden existir en cualquier célula de la planta. En ciertos tejidos vegetales se acumulan en mayor cantidad.

El estudio de la probable función de los taninos en el reino vegetal, dentro de la fisiología de las plantas, involucra diversos aspectos del problema, todos ellos interesantes en sumo grado, desde el punto de vista fitoquímico, comprendiendo la distribución en las

plantas, el probable estado fisicoquímico de los taninos dentro de la célula, su incompatibilidad con otros coloides celulares, etc.

Klercher (4), Lloyd (5)(6), Pfeffer (7), etc. se han ocupado ampliamente de estos temas.

Observando que los taninos son coagulantes de las proteínas, se pensó en su acción tóxica, tanto sobre los animales como sobre los mismos vegetales; ésto ha sido ampliamente estudiado por Knudson (8) y otros. También ha sido investigada la producción, por parte de ciertos vegetales, de sustancias de defensa o de hidrólisis como la tanasa, aislada de diversas plantas y estudiada por Fernbach (9), Nicholson y Nierenstein (10), y Pottevin (11).

Otras funciones de los taninos han sido también estudiadas, tales como su comportamiento durante el período de germinación, o bien su probable papel como sustancia de reserva (12)(13), lo mismo que su acción en frutos y semillas diversas. Además se investigó la formación de taninos durante la realización de los fenómenos de la fotosíntesis (14) y las vías de su probable utilización por los vegetales.

En la obra citada, y después de pasar revista a la nutrida bibliografía existente, Nierenstein (15) llega a la conclusión que, de todos los trabajos publicados, se pueden deducir las siguientes consideraciones:

- 1) Los taninos existen ampliamente distribuidos en las plantas, y con frecuencia se presentan en cantidades relativamente elevadas.
- 2) Los taninos están presentes en las vacuolas de las células.

- 3) Los taninos pueden existir en solución, sin combinarse con otras sustancias, o en suspensiones donde están débilmente combinados con otros coloides, y también estrechamente combinados con otras sustancias coloidales en forma insoluble.
- 4) En muchos casos se pueden considerar a los taninos como productos de desecho del metabolismo.
- 5) En ciertos casos ha sido probado que los taninos juegan un papel importante en el metabolismo; es probable que este hecho se encuentre con mayor frecuencia al efectuar posteriores investigaciones.
- 6) Han sido presentadas varias ideas sobre el origen de los taninos a partir de otras sustancias y su relación con ellas; pero nada se ha establecido con seguridad;
- 7) Los taninos pueden formarse sintéticamente en los órganos, y su producción es más intensa cuanto más intensa es la fotosíntesis; aunque los taninos no sean productos directos de la misma. Se forman en muchos órganos independientemente del citado fenómeno.
- 8) El efecto biológico de los taninos como protector contra los animales es aceptado corrientemente. Menos probable es su acción protectora contra las infecciones de hongos parásitos.

Bibliografía

- (1) G. Klein "Handbuch der Pflanzenanalyse". P. 344 y sig. T. II. Viena (1931)
- (2) M. Nierenstein "The Natural Organic Tannins". P. 253, London (1934)
- (3) J. Dekker. Pharm-Weekbl., 63-1477 (1916); Bot. Centr. 138-273 (1918)
- (4) J. E. F. Klercker. "Studien über die Gerbstoffvacuolen". Bot. Zeit. 47-210 (1889)
- (5) F. E. Lloyd "Development and nutrition in the embryo, seed and carpel of the date, Phoenix Dactylifera". Mo. Bot. Gard. 21-103 (1910)
- (6) F. E. Lloyd "The occurrence and functions of tannin in the living cell" Trans. Roy. Soc. Canada, Ser. III-16, Sect. V-pl (1912)
- (7) W. Pfeffer "The Physiology of Plants" Oxford (1900)
- (8) L. Knudson "Tannic acid fermentation". Jour. Biol. Chem. -14-159 (1913)
- (9) A. Fernbach "Sur la tannase" Compt. Rend 131-1214 (1900)
- (10) W. Nicholson y M. Nierenstein. "The action of tannin on gallotannase" Biochem. Jour. -25-752 (1931).
- (11) H. Pottévin. - "La tannase: diastase dedoublant l'acide gallotanique" Compt Rend. 131-1215 (1900).
- (12) P. A. Dangeard. "L'évolution des graines d'aleurones en vacuoles ordinaires et la formation des tannins". Compt. Rend. 172-895 (1921)

- (13) M. Durand "Physiological Significance of Pyrocatechol Tannins".
Compt. Rend.- 186-1145-1147 (1928) Chem. Abstr. p. 802 (1928)
- (14) E. Michel-Durand. "Recherches physiologiques sur les composés
tanniques". Rev. Gén. Bot.-40-705 (1928); 41 (1929); 42 (1930)
- (15) M. Nierenstein "The natural organic tannins". p. 288 y 289. Lon-
don (1934).

.....

CLASES COMERCIALES DE LOS EXTRACTOS

(sulfitados y no sulfitados)

La materia prima para la fabricación del extracto de quebracho es la madera del quebracho colorado, *Schipopsis Lorentzii*; sólo se usa la madera fresca y libre de alburo y ramazón.

El primer paso es la obtención de aserrín, lo cual es necesario para que resulte una extracción mayor y mejor regulada. Las máquinas aserrineras son esencialmente unos cilindros cuya generatriz está curvada hacia el eje y en esta superficie se encuentran una serie de "navajas" colocadas en forma helicoidal, luego existe un soporte para el tronco y un pistón que lo empuja contra el cilindro, éste gira a velocidad elevada raspando sobre la acción del tronco y produciendo el aserrín que cae en un receptáculo de donde un elevador lo lleva a los depósitos en la parte superior de la fábrica; es importante en esta etapa el cuidado y hermetismo para que no pase el polvo de madera al ambiente. Existen aserrineras que producen 50000 kg de aserrín por día. La segunda etapa consiste en la extracción, ya sea a presión atmosférica o con sobrepresión, los aparatos usados son los "difusores" y la temperatura es de 90°C, pues se ha visto que éste es el óptimo de temperatura, si el mayor o menor el rendimiento en taninos es más bajo (1). Si se trabaja a presión, también existe un óptimo (2) (3) que es de dos atmósferas, sino pasan al extracto sustancias insolubles y se carga en "no taninos".

En este punto es imprescindible destacar que el agua que se usa tiene mucha importancia y que no deben existir, en lo posible,

sales cálcicas o magnésicas pues bajan el rendimiento en taninos. En cambio el agregado de sulfitos alcalinos solubiliza los taninos, esta propiedad que propuesta y patentada por Lepetit (4) y luego fué objeto de sucesivas modificaciones, nuevas patentes y estudios, tendientes a explicar la combinación del sulfito con el tanino. Uno de los últimos trabajos es el publicado por Bergman y sus colaboradores (5) el cual afirman que la sulfitación de un extracto de quebracho ocurre en forma análoga a la sulfitación de la resorcina pura.

Se trata siempre de extraer de la madera, la mayor cantidad de tanino en la menor proporción de agua posible, ya la temperatura y presión más favorables.

Luego, en una tercera fase, pásase el líquido a unas cubas de decantación, "calicantos", donde se depositan las gomas, resinas y materias pécticas. A la salida de los calicantos el líquido acusa término medio G·B⁶.

La cuarta operación consiste en llevar el líquido anterior a los concentradores que son del tipo de "dobles o triples efectos", y se termina la concentración en el llamado "vacuum" que trabaja a un vacío mayor y del cual se descarga una sustancia fluida, pastosa, que ya al caer en las bolsas se solidifica, obteniéndose un extracto de aspecto brillante y quebradizo.

Los análisis realizados sobre distintas marcas comerciales de acuerdo con los métodos oficiales de la "International Society of Leather Trade Chemists", dan los resultados siguientes:

	<u>No sulfitados</u>	<u>Sulfitados</u>
Materias tenantes, absorbidas por la piel	64,2 %	66,3 %
Solubles no tenantes	7,1 "	12,5 "
Sustancias insolubles	7,6 "	0,0 "
Humedad	21,1 "	21,2 %
Cenizas	0,60"	4,95"
Colorimetría or el tintómetro (Rojos Lovibond Standard	3,6	6,4
	(amarillos) 6,2	12,5

Bibliografía

- (1) Palmer.- "Leather Manufacture" p. 347 (1903)
- (2) Eitner-Vignon "La Tannerie" p. 250 (1902)
- (3) Paessler - Collegium p. 110 (1913)
- (4) Lepetit - Collegium. p.225 (1902)
- (5) Bergman y Pojarlieff "The Sulphiting of Quebracho". Collegium - 733-229-243 (1931). Jour of Intern.Socie. of Leather Trade Chemists. p.224 (1932).

.....

CONSTITUCION QUIMICA PROBABLE DEL EXTRACTO DE QUEBRACHO

Los estudios y trabajos experimentales referentes al extracto de quebracho forman legión.

Arata, P.H. (1) hace un estudio químico de distintos productos obtenidos por tratamiento con ácidos, fusión alcalina, destilación pirogénica, etc. pero su trabajo se refiere a una excreción del árbol a la que él llama "goma".- El Dr. Rumi, Tomás J. (2) en su tesis, en cambio, hace una descripción de las especies que contienen taninos, luego relata algunas discusiones sobre composición con las opiniones de Biginelli, Vournases, Schiff, etc. y luego las propiedades químicas, pero todo relacionado con las propiedades curtientes.- También el Dr. Víctor L. Meaurio (3) cita una serie de trabajos, que se refieren a la tenería y al problema de la caracterización de los distintos taninos. En esta forma se podrían citar muchos otros trabajos, pero nos limitaremos a comentar con cierto detalle los trabajos más recientes publicados al respecto que tienen - por lo nuevo - el mérito de la experiencia anterior acumulada y la expresión de conclusiones más categóricas.

La clasificación de los distintos taninos, basada en una serie de hechos no relacionados entre sí y en un sinnúmero de reacciones aisladas y sugeridas para su clasificación, es tan extensa casi como autores la trataron; entre ellos citaremos las de Boullig Lagrange (4), Pelletier (5), Cadet (6), Pettenkofer (7) y Kunz-Kray

se (8); todas las cuales se basan en el comportamiento de los taninos con tártaro emético y sales de hierro; actualmente sólo tienen interés histórico.

Merecen citarse las clasificaciones posteriores de Hlasiwets (9) y Etti (10), pues fueron los primeros en hacer referencia al hecho de que según contuviera el tanino los grupos: pirogalol, floroglucina o catecol podrían ser clasificados en uno u otro grupo.- Finalmente Perkin (11) los clasifica así, en resumen:

	Tanino	Productos de descomposición del tanino.	Materia colorante.	Productos de descomposición de la materia colorante.
Rhus Coriaria L. Rhus Cotinus L.	Ac. galotánico	Acido gálico " "	Myricetina	Floroglucina y ác. gálico
Cambir Cutch Acacia Cutch	Catequina	Floroglucina y ác. protocatéutico.	Quercitina.	Floroglucina y ác. protocatéutico.
Calpoco compressum, Bg.	Un tanino catéutico	Ac. protocatéutico	Id.	Id.
Dividivi, etc.	Ac. elagotánico		Ac. elágico	Id.
Quebracho colorado.	Ac. quebrachitánico	Floroglucina y ác. protocatéutico.	Fisetina	Resorcina y ác. protocatéutico

También Stenhouse (12) los clasificó como precipitables por bromo (tienen o dan floroglucina) y no precipitables por bromo

(tienen e producen pirogalol). Preeter (13) la modificó luego. Pero, Perkin (14) de nuevo, en 1918, los dividió en:

- Grupo I - Los que contienen CO.O (déspsidos)
- " II - Los derivados del ácido elágico
- " III - Los que producen flobafenos.

Una mejor clasificación fué dada por Freudenberg (15) que los divide así:

- Grupo I - Hidrolizables por ácidos y enzimas (Grupos I y II de Perkin)
- " II - No hidrolizables, llamados por él "taninos condensados".

Ahora bien, parece estar definitivamente establecido que el tanino de quebracho pertenece a la categoría de los taninos no hidrolizables y, con respecto a su composición química, Nierenstein (16) con la autoridad que le confieren más de treinta años de estudios experimental sobre los taninos naturales, se expresa en los siguientes términos:

"The name "quebracho" is a contraction of the two Spanish
 "words quebra hacha (axe breaker), and is applied to many hard
 "woods. The trees known in South America as Quebracho Blanco,
 "Quebracho Colorado Chaqueño and Quebracho Colorado Santia-
 "guense are generally marketed as quebracho wood.-Quebrachia"
 "Loretsii, Gris.syn.Schinopsis Lorentzii,Engl.,syn.Loxopte-"
 "rygium Lorentzii,Gris.,and Schinopsis Balanscae,Engl.are un"

"derstood to be the quebracho wood used in the tanning indus-"
"try.-"

"Formula: $C_{16}H_{14}O_7 \cdot C_6H_3$ (Nierenstein) and $C_{43}H_{50}O_{20}$ (Strauss
"and Geschwendner) have been assigned to quebracho-tannin. There"
"is a very little doubt, however, that quebracho-tannin is a "
"mixture of at least two tannins, yielding phloroglucinol and"
"protocatechuic acid on the one hand, and vanillic acid and"
"hydroquinone and resorcinol on the other hand (Nierenstein)"
"So far, no catechin-like substance has been detected in que-"
"bracho wood.-"

A pesar del cúmulo de trabajos realizados no se conoce bien la cantidad presente de cada uno de los compuestos citados por Nierenstein y tampoco si todos están realmente preformados en el producto natural o se forman al tratarlo con los diferentes reactivos o procedimientos empleados.

Tampoco se sabe con seguridad si los compuestos cíclicos citados forman la mayor parte del producto o si representan una porción alifática análogamente a una goma o parafina, es decir, si se trata de una mezcla o de un compuesto de fórmula definida.-

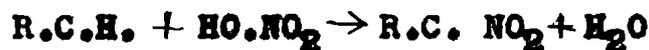
Al parecer se trata de un producto natural de estructura casi tan compleja como el formado por las moléculas proteicas.- La presencia de sustancias fácilmente oxidables, mezcladas o combinadas con sustancias colorantes como la "fisetina", la dificultad con que se clarifican y decoloran y su naturaleza coloidal, complican en forma grande su estudio sistemático y racional.

Bibliografía

- (1) P.N.Arata-"Sobre el ácido quebrachitánico del quebracho colorado".-Anal.Soc.Cient.Arg.-t VIII,p.48 (1879)
- (2) Tomás J.Rumi.-"Algunos Datos para el Estudio de la Tenería y su práctica en la R.Arg".-Tesis (Bs.As.F.de C.E.F. y Nat.) 1910
- (3) Víctor L.Meaurio.-"Tratamiento del Extracto de Quebracho-Composición-Clarificación".-Tesis Bs.As.Fac.de C.E.F. y Nat.) 1914.
- (4) Bouillon-Lagrange- Ann.Chim.66,32 (1805)
- (5) Pelletier. Ann.Chim.87,103 (1813)
- (6) Cadet- Jour de Pharm. 3,100 (1817)
- (7) Pettenkofer - Jour prakt.Chem,62,508 (1854)
- (8) Kuns-Krause.-Pharm. Zentralhalle- 39,401,421,441 (1898)
- (9) Hlasiwetz - Ann.Chem.u.Pharm.143,290 (1867)
- (10) Etti-Monats.h.f. Chemie-10,647 (1869)
- (11) A.G.Perkin and collaborators -Jour.Chem.Soc.69-1289;99-303 (1896).-71(1897)-73(1898)-77(1900).-
- (12) Stenhouse -Mem.Chem.Soc.1,127 (1842)
- (13) Procter - Jour.Amer.Chem.Soc. 16,247 (1894)
- (14) Perkin and Ernest - The Natural Organic Colouring Matters-pp.413/418 -London (1918)
- (15) Freudenberg - Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe-Berlin (1920)-Berichte 53,1416 (1920)
- (16) Nierenstein H.The natural organic tannins - London (1934).

NITRACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

Desde un punto de vista puramente formal se puede describir la nitración como la unión de un nitrogrupo a un átomo de carbono de un resto orgánico:



No sólo se usa ácido nítrico para tener derivados nitrados sino también una serie de compuestos que contienen el grupo $-\text{NO}_2$ y que, reaccionando con el compuesto orgánico, reemplazan en él un H por un nitrogrupo.

Los agentes nitrantes más comúnmente usados son:

- 1) Acido nítrico concentrado.
- 2) Mezclas ácidas: ácido nítrico con un ácido deshidratante tal como: óleum, sulfúrico, anhídrido acético, ácido acético o pentóxido de fósforo.
- 3) Nitratos alcalinos en presencia de ácido sulfúrico.
- 4) Nitratos orgánicos (acetil y bensoilnitratos).
- 5) Nitratos de metales, con ácido acético (nitratos de cobre, aluminio, hierro, plomo, etc).
- 6) Acido nitrosulfónico.
- 7) H_2O_4

La elección del método a seguir, por supuesto, depende de la sustancia que se quiera nitrar y de las condiciones que sean permitidas en la reacción a escoger.

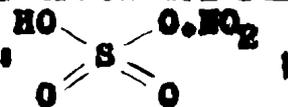
Diremos, también, que en algunos casos no se reemplaza un

Y sino otros grupos, tales como el SO_3H - o el acetilo (CH_3CO -).

Breve discusión de los métodos antes mencionados.

1) Aquí el ácido nítrico reacciona gradualmente, introduciéndose en el sistema un nuevo factor: el agua que se forma, la cual involucra un uso excesivo de ácido nítrico para compensar la dilución. Se corre, además, el riesgo de que se formen derivados nitrados diferentes del que se deseaba obtener.

2) Con la mezcla de ácido nítrico y un ácido deshidratante se elimina la causa anterior de pérdida y se llega, de acuerdo con consideraciones que haremos más adelante (valor deshidratante del ácido sulfúrico: D.V.S.), a resultados bastante satisfactorios. En estos casos de mezclas ácidas se ha llegado a formular un compuesto derivado de los dos ácidos: cuando se trata del sulfúrico y del nítrico tendría la siguiente fórmula:



puede formarse en este caso, al producirse la reacción, algo de anhídrido nítrico como se demostró (1) por el efecto Raman de mezclas ácidas.

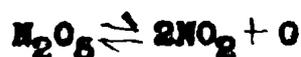
3) En este método se forma el ácido nítrico en el momento y lugar en que se requiere.

El ácido nítrico puede reaccionar por el calor descomponiéndose en pentóxido de nitrógeno y agua según la siguiente ecuación:



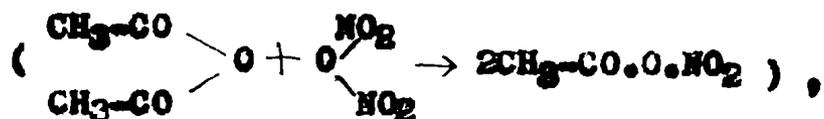
y a su vez el pentóxido se desdobla en oxígeno y dióxido de nitró-

geno:



Las anteriores reacciones se desplazan hacia la derecha cuando aumenta la temperatura; como en ese caso se produce oxígeno activo y por ende se tiene una reacción oxidante, se deduce la conveniencia de que la temperatura sea lo más baja posible. Es por ésto que se prefiere usar el nitrato de más bajo punto de descomposición, o sea, el nitrato de potasio y no el de sodio.

4) Estos compuestos, tales como el nitrato de acetile obtenido por Pictet (2) combinando el anhídrido acético y el anhídrido nítrico



son agentes nitrantes muy enérgicos, pero tienen el inconveniente de su difícil preparación.

5) En estos casos la principal característica consiste en la actividad dual de la mezcla. Por ejemplo, al nitrar aminas por este método se producen al mismo tiempo derivados nitrados y acetilados.

6) En este procedimiento el proceso verdadero es aún algo oscuro, pues la constitución del ácido nitrosulfónico no es conocida exactamente y se supone la existencia de isómeros (3) cuyas fórmulas serían:

Cuando se usan cantidades molares de ácido y resorcina, el agua formada por 100 g de mezcla ácida de 32% de nítrico será:

$$\frac{180}{54} = \frac{32}{x_1} \quad x_1 = 9,14 \text{ g de agua de nitración.}$$

Para el cálculo del valor deshidratante del ácido acético (D.V.Ac) debemos sumar esta agua a la existente en la mezcla ácida:

$$\text{D.V.Ac.} = \frac{\text{acético actual} = 60}{\text{agua total} = 9,14 + 8} = 3,50$$

..

Influencia de la temperatura.

En la nitración no sucede como en la sulfonación en la cual la temperatura es causa primordial en la orientación del grupo entrante en la molécula orgánica. Desde luego que se debe cuidar de no sobrepasar la temperatura de descomposición del ácido nítrico, pues trae inconvenientes, sobre todo por la pérdida de ácido que significa y la molestia de los gases desprendidos, el aumento de temperatura trae aparejado un aumento en la cantidad de producto nitrado, aunque no es ésto tan importante como la peligrosa acción oxidante del ácido nítrico, la que también aumenta con la temperatura y que debe evitarse pues provoca pérdida en la sustancia de la cual se parte, con la consiguiente disminución del rendimiento.

El proceso de nitración es, por otra parte, exotérmico, y lo es por causa del calor de formación de los nitroderivados y,

también, por el calor de hidratación del ácido sulfúrico (o acético) presente.

Es por estas razones que se hace necesaria en ciertos casos la refrigeración, llegándose en algunas reacciones, como la "mononitración del p-cimeno" (5), a enfriar con hielo seco disuelto en alcohol.

Influencia de la concentración.

Por último, se debe tener en cuenta el aumento de solubilidad de los nitroderivados con el aumento de la concentración del ácido sulfúrico, y lo mismo al elevarse la temperatura. Sobre todo tiene importancia esto cuando se hace cristalizar el nitroderivado por enfriamiento de la mezcla. En el caso del ácido acético se comprobó experimentalmente que era necesario evaporar hasta cierto grado para eliminar el ácido y diluir luego, repitiendo esto hasta que la acidez disminuía lo suficiente y dejando enfriar, precipitaba el producto nitrado.

...-...

Bibliografía

- (1) Chedin - Comp.rend. 202; 1067 (1936)
- (2) Pietet - Ber. 40-1163 (1907)
- (3) Behringer and Borsum - Ber.49-1402 (1916)
- (4) P.H.Groggins "Unit Processes in Organic Synthesis"
New York - 1938.-
- (5) K.A.Kobe and T.F.Donnan "Mononitration of p.cymene"
Ind. Eng.Chem. V.31-p.257(1939)

NITRACION DEL EXTRACTO DE MESTRACHO

Diversos autores, como Reichert (1), Einbeck (2), Freudenberg y Jablonski (3) han efectuado trabajos de nitración sobre dicho extracto.

A título informativo hemos repetido parcialmente el trabajo de Reichert, quien efectuó la nitración con ácido nítrico en medio acuoso, lo que era seguido por un arrastre con vapor de agua para disminuir el exceso de ácido y concentrando, luego, el producto obtenido para que cristalizara. En algunos casos llegó a un rendimiento del 10% de ácido nítrico; aunque dicho rendimiento fue logrado sobre una muestra de extracto previamente tratado por diversas precipitaciones con alcohol y cloruro de sodio.

Con el objeto de colocarnos en condiciones prácticas análogas a las industriales, hemos empleado directamente los extractos tal como se los encuentra en el comercio, utilizando los dos tipos principales: sulfitados y no sulfitados.

No hemos empleado el ácido nítrico diluido debido a la acción oxidante, la que en tales condiciones es desventajosa y a veces prima sobre la acción nitrante.- En su lugar hemos utilizado la clásica mezcla sulfonítrica, teniendo en cuenta, además, las indicaciones de Greggins (4) sobre el D.V.S. (valor deshidratante del ácido sulfúrico); pero, encontramos diversas dificultades en este tipo de nitración.- El inconveniente más molesto fue la espuma que

se forma en el transcurso de la reacción; espuma incontenible que provoca pérdida de gran parte del material, a pesar de trabajar con pequeñas cantidades (5 g) en un vaso de precipitados de 2 litros de capacidad.

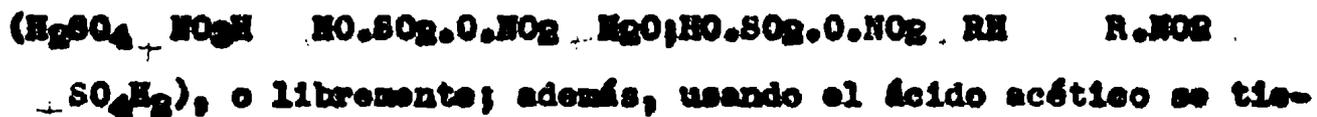
Tratamos de eliminar este inconveniente con algunos procedimientos conocidos, como el agregado de alcohol etílico y otras sustancias utilizadas con el objeto de disminuir la tensión superficial e impedir así la formación de espuma.- Se logra disminuir tal inconveniente, aunque el procedimiento no es aconsejable por las siguientes causas:

- 1º) Se debe agregar una proporción grande del antiespumígeno, lo que, aún en el caso de usar alcohol etílico, encarece el procedimiento.- Si se usa alcohol etílico, su costo hace prohibitivo el proceso.
- 2º) Como la proporción de alcohol agregado es alta, reacciona con el ácido nítrico y provoca un mayor consumo de dicho ácido.
- 3º) En la práctica se ha visto que no conviene añadir el alcohol al principio, vale decir, que se debe estar atento para agregarlo en cuanto empieza la espuma y no de una sola vez, sino en pequeñas porciones; a ello se debe el que no pueda indicarse cantidades constantes.-

Ello nos indujo a descartar este método y ensayar algunos de los siguientes:

- a) ácido nítrico concentrado; es bueno por lo sencillo, pero, no da buenos rendimientos;
- b) nitratos alcalinos más ácido sulfúrico; tienen el inconveniente de la espuma que se forma en gran cantidad;
- c) nitratos orgánicos (acetil y bencoil nitratos); son de difícil adquisición;
- d) nitratos de metales pesados (Al, Pb, Fe, Cu, etc); es peligroso su uso, pues se forman las correspondientes sales del ácido stífnico, las que son altamente explosivas;
- e) peróxido de nitrógeno; no es muy cómodo;
- f) ácido nitrosulfónico; no es un agente del que se pueda disponer con facilidad y no se conoce muy bien su mecanismo de acción.- Generalmente se usa mezclado con ácido nítrico para tener mejores resultados;
- g) mezclas de ácido nítrico con otros ácidos, p.ej, con óleum sulfúrico, anhídrido fosfórico, anhídrido acético, ácido acético.- El sulfúrico, anhídrido acético y ácido acético fueron usados.

Quando se probó la mezcla de ácidos nítrico y acético fuimos amplio éxito; este resultado satisfactorio era de ver pues pensamos que en la mezcla sulfenitrica la finalidad del ácido sulfúrico es actuar como deshidratante, ya sea combinado con el nítrico



//////

ne una mezcla más fluida (menos tensión superficial) y la espuma que se pudiera formar no iba a molestar, cosas ambas que se confirmaron en la práctica.

Puede usarse también satisfactoriamente el anhídrido acético, pero, es de elevado costo y difícil adquisición.

Con el objeto de evitar el uso de la campana y eliminar cómodamente los gases, usamos el aparato representado en la figura I.

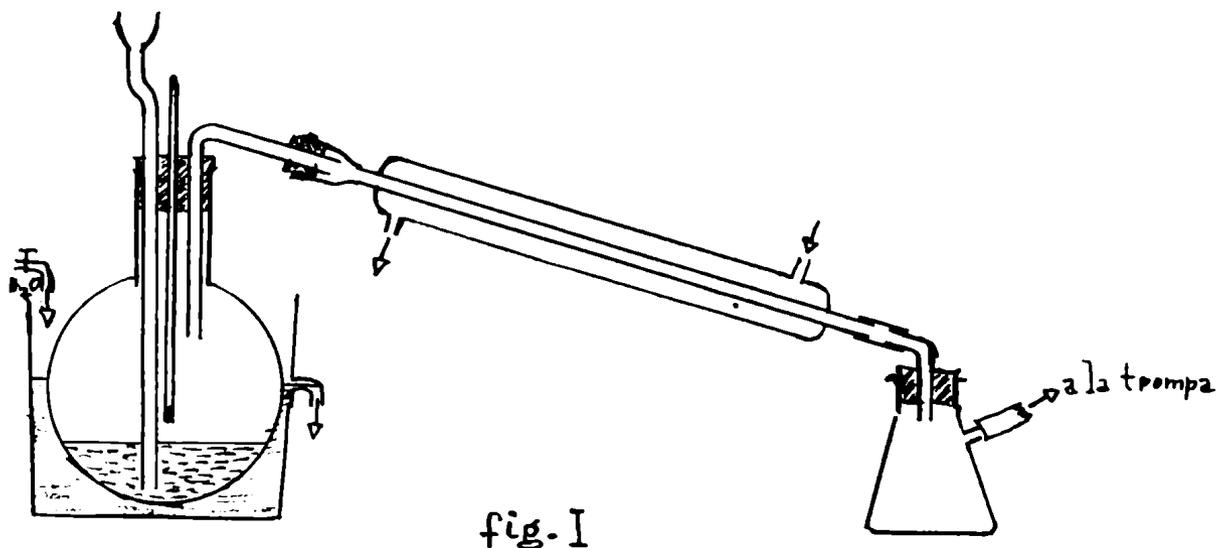


fig. I

El procedimiento descrito a continuación se usó tanto para el extracto de quebracho ordinario como para el corona.

- 1º. Se vierten en el balón (de $\frac{1}{2}$ l. para 10 g de extracto) 30 cc de ácido acético glacial, luego 10 g de extracto de quebracho, después otros 30 cc de ácido acético glacial.- Se agita para que el extracto no se aglomere ni se adhiera al fondo del balón.

- 2°. A la mezcla anterior se le agregan 20 cc de ácido nítrico y se deja reaccionar; si se calienta demasiado (no debe llegar a 80°C) se coloca un baño con agua fría corriente.
- 3°. Cuando ya se ha estabilizado algo la reacción se añaden 25 cc más de ácido nítrico y se deja reaccionar.
- 4°. Cuando la reacción se detiene, se calienta suavemente para que terminen de reaccionar los componentes.
- 5°. Cuando el líquido adquiere un color rojo claro se calienta hasta ebullición para expulsar los vapores nitrosos y se concentra a mitad de volumen (el líquido hierve entre 100° y 120°C)
- 6°. Se diluye al volumen primitivo y se vuelve a concentrar igual que en 5°. Se repite una vez más, pero entonces se concentra al 1/4 del volumen primitivo.
- 7°. En caliente se pasa a un vaso de precipitados y por enfriamiento se forman cristales blanco amarillentos y queda un líquido anarillo anaranjado (que se reservará, en la operación siguiente, para ulterior investigación).
- 8°. Se filtra y se recojen los cristales que se colocan en 20 cc de benceno y se hace hervir. El ácido stínico se disuelve en benceno hirviente.- Se filtra en caliente y por enfriamiento se forman los cristales de trinitroresorcina.- El tratamiento se repite con otros 20 cc de benceno y una tercera extracción con 10 cc.
- 9°. El bencol de las tres extracciones se junta y se deja eva-

//////

porar para que cristalice bien el ácido stífnico.

- 10°. Los cristales formados en la operación anterior se vuelven a disolver en benceno hirviendo, se filtra en caliente y se recristalizan.
- 11°. Se repite por tercera vez el tratamiento anterior; ya a esta altura se tiene constancia en el punto de fusión de los cristales.
- 12°. El líquido de 7° sirve para investigar en él la formación de ácido oxálico.
- 13°. Los cristales que no se disuelven en benceno hirviendo se purifican por recristalización de alcohol y se reservan para su identificación.

Los ensayos y análisis practicados sobre los productos de la nitración del extracto de quebracho son discutidos más adelante.-

.-.

Bibliografía

- (1) F. Reichert "Contribución al conocimiento del ácido quebrachitánico". Publicación de la Fedad. de Agronomía y Veterinaria, Folletos-Serie 3-N: 14 (1910)
- (2) Einbeck-Berichte-54, 1084 (1921)-56, 1096 (1923).
- (3) Freudenberg-"Tannin-Cellulose-Lignin"-p. 63, 64, 65-Berlin (1933)
- (4) P.M. Groggins "Unit processes in organic synthesis" New York - 1938.p

ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Obtuvimos en el transcurso del presente estudio tres sustancias características, de las cuales la trinitro resorcina es la que hemos estudiado con más detenimiento.

De las otras dos sólo hemos hecho un estudio somero de algunas de sus propiedades.

Acido oxálico.

Este compuesto se forma siempre en la nitración en proporción relativamente alta, que excede el treinta por ciento.

Fué identificado por su insolubilidad en benceno y posterior precipitación de una disolución acuosa con cloruro de bario y con cloruro de calcio en medio alcalinizado con amoníaco, luego acidulando con ácido sulfúrico se realizó una decoloración con MnO_4K , análoga al método para dosar calcio.

Compuesto orgánico "no" nitrado.

En esta operación se forma siempre un derivado orgánico, insoluble en benceno, muy soluble en alcohol frío y que funde entre 100° y $105^{\circ}C$.- Este compuesto no contiene nitrógeno en su molécula, como nos lo demostró el análisis elemental; el rendimiento es del tres por ciento.

Determinación hecha sobre el ácido stífnico.

Después de efectuar varias nitraciones con extractos sulfitados y no sulfitados, hicimos tres determinaciones cuantita-

tivas con cada uno de los tipos mencionados y, al mismo tiempo nitramos resorcina pura por el mismo método y en igualdad de condiciones, para obtener así un dato comparativo práctico.- Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro siguiente:

////

	Extracto de quebracho	Extracto de quebracho cho ^{Sulfitado}	Resorcina pura
	Soluble en benceno hir- viendo (ác. stifnico).	Sol. en benceno hirviendo (ác. stifnico)	soluble en benceno hir- viendo. (ác. stifnico)
	Ins. en benceno hirv. y sol. en alcohol en frío	Ins. en benceno hirv. sol. en al- cohol en frío	
Punto de fu- sión	1000 - 1740 C	1000 1050C	1740C
Rendi- miento.	8,9 10,5 9,0	6,1 6,5 6,0	38,5 35,0 -
ξ	- 4,2 5,0	- 3,2 -	-
Prome- dio	4,7	6,2	36,7

Posteriormente el análisis del ácido stífnico (1) (2) dió la certeza deque, en efecto, se trataba de trinitro-resorcina.

El punto de fusión era concordante con el de las tablas, el del punto mezcla fué igual que para los componentes separados, lo mismo que el ensayo con sales de calcio, con las que no dió precipitado; además se observó un fuerte carácter ácido. Al disolverse en benceno hirviendo no da una solución tan coloreada como al disolverse en agua; ésto hace suponer que en el primero de dichos líquidos la ionización debe ser muy escasa, mientras sucede lo contrario con el agua.

Por último, la determinación del nitrógeno realizada en el aparato micro Dumas dió los siguientes resultados:

Sustancia obtenida del extracto no sulfitado.

sust. = 3,945 mg.

vol. leído = 0,575 cm³ a 18°C y 736 mm

nitrógeno % = 17,23

Sustancia obtenida del extracto sulfitado.

sust. = 4,300 mg

vol. leído = 0,610 cm³ a 19°C y 736 mm

nitrógeno % = 16,71

El nitrógeno por ciento, calculado, de la trinitro-resorcina es: 17,14 % de nitrógeno.

Se ve que el dato teórico concuerda con el obtenido en nuestro caso y, además, que los productos nitrados obtenidos de los distintos extractos son también semejantes.

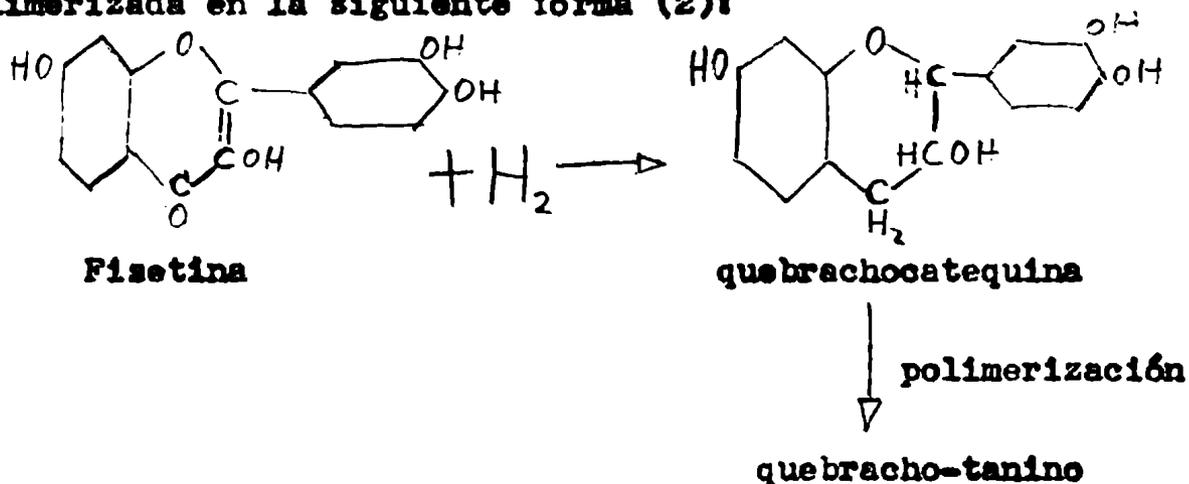
Bibliografia

- (1) S.P. Mulliken. "A method for the identification of pure Organic Compounds". T II, p.271- compuesto n° 3497 - New York (1916)
- (2) J.C.Périer.- "Contribution a l'étude de l'acide styphinique et des styphnates".- Tesis. Paris (1919).

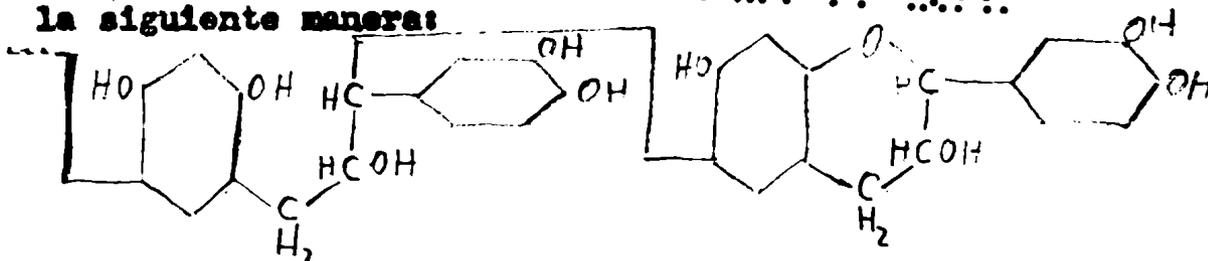
.....

CONCLUSIONES

- 1) Por nitración de extractos de quebracho, tanto sulfitados como no sulfitados, hemos aislado tres sustancias:
 - a) trinitroresorcina (ácido stífnico)
 - b) ácido oxálico
 - c) un producto orgánico que no contiene nitrógeno y funde a $100^{\circ} - 105^{\circ} \text{ C}$
- 2) El rendimiento de trinitroresorcina fué del 6,2% para el extracto de quebracho sulfitado y del 9,5% para el no sulfitado.
- 3) Concuerda este rendimiento de 9,5% de trinitroresorcina, para los extractos no sulfitados, con el obtenido por otros autores como Reichert, quien obtuvo hasta un 10% (trabajando con un extracto especialmente purificado y con ácido nítrico diluido); y con el obtenido por Freudenberg (1)
- 4) Estos rendimientos no parecen susceptibles de ser aumentados, puesto que si se acepta una hipótesis bastante fundada sobre la constitución del tanino de quebracho, en la cual se da como producto fundamental del extracto a la fi setina hidrogenada y polimerizada en la siguiente forma (2):



la quebracho-catequina tiene 9,4% de resorcina.- Se ha propuesto también, la forma del encadenamiento de la quebracho-catequina de la siguiente manera:



- 5) Los discretos rendimientos obtenidos en ácido stífnico (aproximadamente 10%) y en ácido oxálico (aprox.30%) permiten considerar la posibilidad de su aplicación industrial como una nueva utilización del extracto de quebracho.
- 6) Dada la dificultad en obtener ácido pícrico en el país, resulta interesante la obtención del ácido stífnico pues, en algunas de sus aplicaciones, puede usarse como sustituto del pícrico y especialmente en la obtención de explosivos, ya que son conocidas la violencia y potencialidad de las explosiones de sus sales de plomo y de bario.

Bibliografía

- (1) y (2). K. Freudenberg y P. Maitland. "The chemistry of Quebracho Tannin". Journal of Intern. Soc. of Leather Trade Chemists, p.156, marzo (1934).

.....
Mario V. Méjico