

## Tesis de Posgrado

# Dosaje de dobles ligaduras conjugadas con anhídrido maleico, en presencia de oxhidrilos

Keszler, Inés

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Keszler, Inés. (1946). Dosaje de dobles ligaduras conjugadas con anhídrido maleico, en presencia de oxhidrilos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0418\\_Keszler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0418_Keszler.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Keszler, Inés. "Dosaje de dobles ligaduras conjugadas con anhídrido maleico, en presencia de oxhidrilos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0418\\_Keszler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0418_Keszler.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

DOSAJE DE DOBLES LIGADURAS CONJUGADAS CON ANHIDRIDO MALEICO,

EN PRESENCIA DE OXHIDRILOS

Tesis presentada a la  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
para optar al título de Dra. en Química  
por

INES KESZLER

Buenos Aires - 1946 -

7008 418

FOFMA

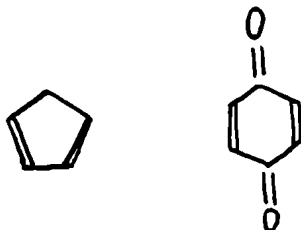
Al Dr. PEDRO CATTANEO,  
por la generosa ayuda prestrada  
mi respetuosa gratitud

*José Keszler*

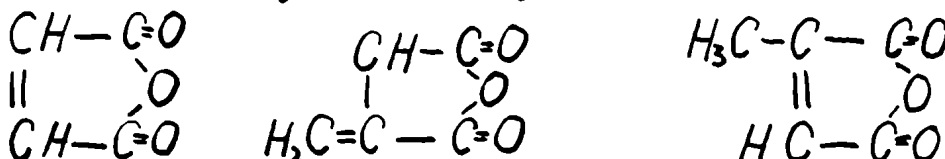
# REVISTA

## SOBRE LA SINTESIS DIENICA

Otto Diels y Kurt Alder publicaron en 1928 un estudio (1) de la fórmula del compuesto de adición de ciclopentadieno y p quinone



Dedujeron de la semejanza de las fórmulas estructurales que los anhídridos maleico, itacónico y citracónico



se deben comportar igual que la quinona y los azo-ésteres frente a los hidrocarburos.

Comprobaron que efectivamente estas sustancias, y también los ácidos libres se adicionan en la posición 1-4 sobre hidrocarburos con dobles ligaduras conjugadas, formándose un doble enlace en 2-3. Encontraron que este tipo de adición es muy general y que se produce siempre entre carburos con dobles ligaduras conjugadas y sustancias que contienen enlaces olefinicos activados y también con compuestos con ligadura triple, por ejemplo: ácido acetiléndicarboxílico (2). Farmer y Warren (3) confirmaron la homogeneidad del producto de adición y demostraron que la estructura es la que Diels y Alder habían supuesto. Dedujeron también de una serie de experimentos, que la velocidad de reacción es lo único que varía cuando se sustituyen unos carburos por otros. El dieno fundamental puede ser recto o cíclico y el reactivo puede ser cualquiera que contenga un enlace olefinico o acetilénico activado.



SOBRE 2 METODOS BASADOS EN LA REACCION DE DIELS-ALDER  
PARA DOSAR DOBLES LIGADURAS CONJUGADAS

Existen 2 métodos fundamentales basados en la reacción de Diels-Alder para dosar dobles ligaduras conjugadas. El de Kaufmann (2,4,5,6,7,8) y el de Ellis-Jones (9,10,11) y una modificación de este último debida a Sandermann (12). La diferencia fundamental entre ambas está en que Kaufmann realiza la adición en ampolla cerrada es decir a presión, mientras que Ellis-Jones trabajan con condensador a reflujo o sea a presión atmosférica.

Método de Kaufmann

Este método fué aplicado primeramente al estudio de ácidos grasos puros. Para facilitar la extracción del anhídrido maleico se usa como disolvente acetona que es soluble en agua. La solución es del 10 %. Se determina el título tomando 10 ml de esta solución e hidrolizándola con 100 ml de H<sub>2</sub>O libre de CO<sub>2</sub>. Se agregan unas gotas de fenolftaleína al 1% en acetona y se titula con NaOH 2,1N.

Técnica para la determinación.

En un tubo de vidrio Jena de ≈ 12 mm de largo y 6,5 mm. de diámetro exterior cerrado a la llama por un extremo, se pesan 0,1-0,15 g de ácido graso o grasa (con sustancias de I.D. bajo algo más).

El tubito se pone en una ampolla de vidrio Jena de ≈ 20 cm<sup>3</sup> de capacidad (dimensiones aproximadas del cuello de la ampolla; 10 cm de longitud y 8 mm de diámetro interior) y se agregan con pipeta 10 ml de solución de anhídrido maleico y se cierra a fuego. La (o las) ampolla se pone en un termóstato con aceite de parafina

y se calienta a 100° C durante 20 horas. Después de enfriar se abre la ampolla y su contenido se pasa a un Erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, lavando con 80-100 ml de agua libre de CO<sub>2</sub>. Las grasas se separan generalmente como emulsiones y la separación se acelera agregando 2 puntas de espátula de ClNa (pro analysi). Después de estacionar 6-8 horas se filtra, lavando el Erlenmeyer y el filtro cuidadosamente. Al líquido se le agregan 4-5 gotas de solución de indicador y se titula el anhídrido maleico que no reaccionó con NaOH 0,1 N. El índice diénico se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$I. D. = 1,269 \times \frac{(a - b)}{e} = I / \% g$$

e = peso de aceite en g

a = cm<sup>3</sup> NaOH N/10 gastados en testigo

b = " " " " " ensayo

La constante así determinada se llama índice diénico y Kaufmann lo define como sigue.

Es la cantidad de anhídrido maleico referida a todo fijada por 100 partes de grasa.

Use Kaufmann un excese del 200% de reactivo y un tiempo de reacción que no baja de las 10 horas para obtener datos separables con los teóricos.

Después de la aparición del método de Ellis-Jones, Kaufmann y colaboradores (18) publican una técnica semejante usando como disolvente benceno, toluol o xilol. Usan 0,1 - 0,15 g de ácido graso, 10 cm<sup>3</sup> de solución 0,1 molar de anhídrido maleico y calientan a ebullición incipiente durante 15 horas. Con solución 3/5 molar hierven solamente 4 horas pero obtienen valores excesivamente bajos. Encuen-

tran que la acetona no es disolvente adecuado cuando se trabaja con ácidos grasos libres y que conviene más usar disolventes hidrocarbonados.

Finalmente Kaufmann y Hartweg (7) aplican su técnica a un semi micro método. El aceite o grasa se pesa en la microbalanza o se pipetea cantidades alícuotas de soluciones de mayor cantidad, trabajando con  $\approx 0,01$  g. Las ampollas deberán tener solamente  $10 \text{ cm}^3$  de capacidad y se calientan a  $100$  ó  $130^\circ \text{ C}$ ; luego de frías se abren y se sigue como en el macrométodo. Con  $5 \text{ cm}^3$  solución N/5 anhídrido maleico en toluol y  $0,010855$  g de aceite de tung hay que calentar 6 horas o más para obtener valores aceptables (63,2). Con doble cantidad de aceite y reactivo se llega a un valor de 63,9 al cabo de 4 hs.

#### Método de Ellis-Jones

Se emplea una solución  $\approx$  al 6% de anhídrido maleico, en tolueno y 3 g. de grasa. El aparato consiste en un Erlenmeyer de  $250 \text{ cm}^3$  unido con esmeril a un condensador a reflujo con tubo en espiral. Se pesa la grasa, se agregan 25 ml de la solución recién filtrada del reactivo y se calienta en baño de arena a ebullición incipiente durante 3 hs.

Se deja enfriar unos pocos minutos y se agregan por el refrigerante unos 5 ml de agua destilada. Se hace hervir 15 minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se agregan por el refrigerante 5 ml de éter seguidos de 20 ml de agua. Se desconecta el frasco del condensador y su contenido se vierte cuidadosamente en un tubo de decantación con tapón esmerilado. Se enjuaga el Erlenmeyer primero con 20 ml de éter usado en 3 porciones y luego con 25 ml de agua



también en 3 porciones. Se agita la ampolla y se deja reposar hasta separación. Se pasa la capa acuosa a un Erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup> para titularla. El líquido que queda en la ampolla se extrae con 25 ml de agua y después con 10 ml y estas porciones se agregan a la primera. Los extractos acuosos mezclados se titulan con NaOH N en presencia de fenolftaleína. Se hace un ensayo en blanco paralelo para determinar la concentración de anhídrido maleico. El valor de anhídrido maleico se obtiene de esta ecuación

$$V.A.M = \frac{12,692 \times (a - b)}{g}$$

a = ml NaOH N gastados en testigo

b = " " " " " ensayo

g = gramos de grasa

Los autores acentúan la importancia de una correcta lubricación de la unión esmerilada, y usan para ello polvo de grafito seco.

Otros autores (10) aconsejan usar polvo de grafito con grasa de grafito. Dean (11) regula la ebullición con piedra pomez en polvo. Ellis y Jones crean también un método para determinaciones de rutina. Todas las condiciones de la determinación son iguales al método standard, pero se agregan 0,2 ml de solución de iodo puro en tolueno (aproximadamente 0,1 N) y se calienta solamente 1 h. Según dichos autores el error probable es en ambos métodos de I 0,3 (9). La constante determinada por este método se llama valor de anhídrido maleico y los autores no dan para ella definición distinta de la de Kaufmann.

Ambos métodos fueron comparados por Pelikan y Von Mikusch (13). Afirman que en ciertos casos el método de Ellis-Jones da valores muy altos y que los datos obtenidos parecen depender algo del peso de la muestra.

FACTORES DE INTERFERENCIA

A. Los grupos oxhidrilo

La reacción que se debe producir entre un grupo OH y el anhídrido maleico es de esterificación con formación del hemi-maleato correspondiente.

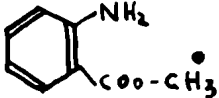
Por lo tanto, si se trata una sustancia hidroxilada con el reactivo de dobles ligaduras conjugadas, se obtendrá un valor diénico aparente. Este valor deberá anularse por acetilación previa del compuesto hidroxilado. Para demostrarlo fueron hechas experiencias (14) sobre compuestos hidroxilados puros antes y después de acetilación.

En casi todos los casos se observaron valores significativos antes de acetilar y prácticamente nulos después de acetilación. Se hicieron análogas determinaciones sobre aceites, obteniéndose resultados semejantes. A las mismas conclusiones llegan otros autores (15) trabajando sobre sustancias hidroxiladas sin dobles ligaduras conjugadas, sobre aceites crudos y sobre aceites sojados. Bickford, Dollear y Markley (14) notaron que si se calienta aceite de soja a 100° C en atmósfera de O<sub>2</sub> se produce un aumento del valor diénico y del índice de hidroxilo. El valor diénico aparece como una función aproximadamente lineal del N° de OH. Dentro del error experimental se cumple:

$$\text{N}^\circ \text{ diénico} = 0,226 \cdot \text{N}^\circ \text{ de OH} + 0,0127 \cdot \text{N}^\circ \text{ de peróxido}$$

Una muestra de control en atmósfera de CO<sub>2</sub> no dio semejantes cambios.

Goswami y Saha (16) observaron que cuando se cuece aceite

de lino de número diénico cero, en presencia de catalizadores, en las condiciones de la práctica industrial, con entrada de aire controlada, el valor diénico aumenta gradualmente, de lo cual deducen la formación de compuestos con dobles ligaduras conjugadas. Sabetay y Navas (17) aplican el método de Kaufmann modificado por Sandermann (12) a diversas sustancias y llegan a las siguientes conclusiones: los fenoles no reaccionan; las aminas sí, especialmente el antranilato de metilo . Los alcoholes primarios y secundarios dan maleatos ácidos.

Debe tenerse en cuenta la posibilidad que otros grupos insospechados reaccionan con anhídrido maleico. Se ha verificado (14) que los peróxidos y otros productos de oxidación reaccionan con anhídrido maleico aumentando el valor diénico aparente. No parece haber reacción con aldehidos.

De todo lo que antecede, es evidente que compuestos hidroxilados semejantes a los contenidos en aceites vegetales reaccionan con anhídrido maleico para producir valores diénicos aparentes. Determinando el valor diénico después de acetilación se nota disminución en la mayoría de los casos.

#### B) La variación de conjugación

En un número considerable de experiencias, después de acetilar el aceite, el valor de anhídrido maleico aumenta. Bickford, Dollear y Markley (18) sostienen que en el caso de los aceites de lino, y soja los valores aumentan 800-1000 %. Este fenómeno está acompañado por aumento del índice de refracción, disminución del índice de iodo y disminución del tiempo de secado, todo lo cual indica, según dichos autores, una transposición de las dobles ligaduras hacia un sistema

conjugado. Todos los aceites examinados (14) presentaban números de OH antes de acetilar y la mayoría contenían peróxidos antes y después de acetilación. Goswami y Saha (19) (16) postulan un método para la obtención de dobles ligaduras conjugadas por oxidación con formación de OH, subsiguiente pérdida de agua y transposición a una posición alternada.

Un caso particular de variación de conjugación es la polimerización (14).

Kappelmeier (20) sostiene que en los aceites que se polimerizan fácilmente, como el de tung, se produce una variación de estructura de los glicéridos. Estas variaciones incluyen dimerización de sistemas no saturados conjugados según la síntesis de Diels y Alder. En otros aceites, como en el de lino, es necesario producir primero el movimiento intramolecular de las dobles ligaduras aisladas a un sistema conjugado para producir la polimerización. En ambos casos la polimerización es de naturaleza inter y no intra-molecular y no se puede seguir su transcurso por medio del índice de iodo.

-----

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

I) Experiencias sobre aceite de tung

A) Determinación del V.A.M.

a) Macrotécnica

Se efectúan algunos ensayos siguiendo estrictamente la técnica prescrita (10). Los valores que se obtienen son algo irregulares, debido probablemente a los defectos de que adolece el método. La gran cantidad de aceite (3 g) y el considerable volumen de solución (25 ml) producen emulsiones persistentes. Se trata de romperlas con alcohol, pero ello no da resultados satisfactorios. Muy por el contrario: 20-25 ml de alcohol etílico de 96° hacen que la emulsión que anteriormente duraba 5-6 horas como máximo ahora persista hasta 2 días. Por otra parte, con 35 (25+10) ml de agua fría no se extrae del todo el ácido maleico de la fase etérea. En una serie de ensayos se comprueba que para extraer totalmente el ácido maleico de la capa toluénica son necesarios 6-7 lavados con 10 ml de agua hirviendo cada vez. Las cantidades de éter y de agua necesarias para lavar el frasco no se pueden disminuir sin correr el riesgo de efectuar una extracción incompleta, y también en este caso debe usar agua hirviendo en lugar de fría.

Para evitar las molestas extracciones con agua caliente, que producen casi siempre proyecciones de éter con la consiguiente pérdida, se ensaya, primero: titular directamente el agua en presencia de la solución de tolueno. El resultado no es satisfactorio de-

bido a la producción de una emulsión cada vez más fuerte a medida que la neutralización avanza, obteniéndose finalmente un líquido completamente lechoso. Segundo: disolver ambas fases en un disolvente común (alcohol etílico) y titular el líquido homogéneo. Para ello es necesario averiguar si el compuesto de adición es atacado o no por el NaOH. Se sigue la misma técnica que para los ensayos. Se separa la capa acuosa de la toluénica y ésta se lava juntando estas aguas de lavado con las primeras. A la capa toluénica se le agrega NaOH 0,5N caliente dejando en contacto varias horas ambos líquidos no miscibles. Se titula con ClH 0,5N y se recupera prácticamente todo (Agregados 24,57 ml NaOH; titulados 24,26 ml).

Repetiendo el ensayo, pero agitando enérgicamente durante 15 minutos en lugar de dejar en reposo 5 horas hay una pequeña absorción de NaOH (1,01 ml). Finalmente disolviendo en alcohol etílico neutro ambos líquidos (solución toluénica y NaOH 0,5 N) y titulado, se percibe muy fácilmente el punto final (cosa que no sucedía en ninguno de los dos casos anteriores) y se produce el viraje cuando todavía falta neutralizar 3,04 ml de álcali. Es decir que 3,04 ml fueron neutralizados por los ácidos del compuesto de adición. En otro ensayo se determina si se hidrolizan totalmente o no los anhídridos de adición. La cantidad de anhídrido maleico usada en la reacción corresponde a 5,95 ml de NaOH 0,5N (promedio de los ensayos en blanco).

En la titulación del exceso (capa acuosa) se gastan 2,64 ml. Por lo tanto la cantidad combinada debe ser:

$$5,95 - 2,64 = 3,31 \text{ ml}$$

El compuesto de adición neutraliza 3,05 ml. de álcali.  
(Titulación por retorno en medio alcohólico homogéneo)

$$3,31 - 3,05 = 0,26 \text{ ml NaOH } 0,5N$$

Esta pequeña pérdida (6,37 mg de anhídrido maleico) se puede deber a una hidrólisis incompleta del compuesto de adición o más probablemente a pérdidas por proyección al lavar con agua caliente la capa toluénica que contiene éter etílico.

El método que finalmente se adopta difiere de la técnica de Ellis-Jones solamente en detalles de trabajo. (Ver descripción en parte experimental, pag. 18 ).

b) Semi micro técnica

Teniendo en cuenta las dificultades que presenta el trabajar en macro escala se trata de aplicar el método establecido a semi-micro cantidades. Se hacen varias series de ensayos con cantidades distintas de soluciones de concentración diferente, Se llega a la conclusión que no se puede disminuir mucho la cantidad de aceite según fuera comprobado por Pelikan y von Mikusch (13) y que a concentración baja de anhídrido maleico la reacción no se completa ni con 6 horas de ebullición. El conjunto de datos obtenidos es el siguiente:

1) Solución de anhídrido maleico al 3% - 5 ml - 3 hs.

Ensayo	canti- dad de aceite g.	cm <sup>3</sup> NaOH a-b	V.A.M.	desv. de del pro- medio = e	Promedio
1	0,3034	1,66	69,2	- 3,8	65,4
2	0,3074	1,52	62,6	+ 2,8	
3	0,3060	1,66	68,6	- 3,2	
4	0,2657	1,32	63,0	+ 2,4	



2) Solución de anhídrido maleico al 0,75% -20 ml - 3 hs.

Ensayo	peso de aceite en g	a-b	V.A.M.	Promedio	e
1	0,3096	1,41	57,6		-1,8
2	0,2612	1,22	59,3	55,8	-3,5
3	0,2800	1,16	52,6		+3,2
4	0,3094	1,33	54,6		+1,2
3) Solución de anhídrido maleico al 0,75%-20 ml - 6 hs.					
1	0,5806	1,72	57,3	56,8	-0,5
2	0,3652	1,68	56,3		+0,5
4) Solución de anhídrido maleico al 2% - 20 ml - 3 hs					
1	0,3854	1,94	63,6		-0,3
2	0,3764	1,85	62,6	63,3	+0,7
3	0,5268	1,63	63,6		-0,3
5) Solución de anhídrido maleico al 3% - 10 ml - 3 hs					
1	0,1810	0,64	44,8		+0,1
2	0,2512	0,89	45,0	44,9	-0,1
3	0,2718	0,96	44,9		± 0,0
6) Solución de anhídrido maleico al 3% - 5 ml - 4 hs.					
1	0,2601	1,46	71,3		
7) Solución de anhídrido maleico al 6% - 5 ml - 3 hs.					
1	0,3096	1,68	68,8		+1,7
2	0,3004	1,67	70,7	70,5	-0,2
3	0,3038	1,70	70,1		+0,4
4	0,3034	1,73	72,3		-1,8

La cantidad total de anhídrido maleico presente y la concentración de las soluciones se resumen en el siguiente cuadro:

Vol. de sol. ml.	cons. anh. mal. g por 100 ml sol.	cant. total de anhídrido maleico presente
5	3	150
10	3	300
20	2	400
20	0.75	150
5	6	300

Todas estas determinaciones fueron hechas sobre aproximadamente 0,3 g de aceite. Una serie de 6 determinaciones con alrededor de 0,1 g de aceite dió los siguientes resultados:

Ensayo	Peso de aceite en g	a-b-	V.A.M.	Promedio	e
1	0,1002	0,353	44,8		+0,0
2	0,1010	0,358	45,0		-0,2
3	0,0888	0,314	44,9	44,8	-0,1
4	0,0990	0,342	43,9		+0,9
5	0,1066	0,374	44,5		+0,3
6	0,1086	0,392	45,9		-1,1

a pesar de haberse utilizado la solución de anhídrido maleico al 6%, empleando 10 ml de esta solución.

B) Eliminación de los factores de interferencia

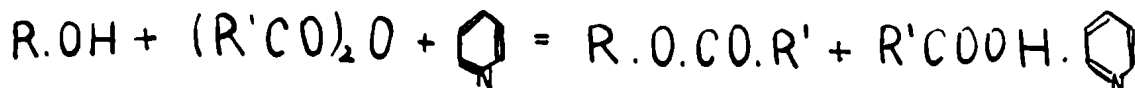
En el caso del aceite de tung se pueden hacer las mismas objeciones al método que las hechas por diversos autores para el caso de otros aceites, a saber: la esterificación de los OH con el anhídrido maleico.

Estos OH pueden ser de dos orígenes: de mono- y diglicéridos y de hidroxíácidos. En el aceite de tung existen ambas posibilidades.

La forma obvia de eliminar OH es por acetilación y se procedió a hacerlo a pesar de la afirmación de algunos autores (18) que el V.A.M. aumenta 800-1000%.

El método utilizado primeramente para acetilar es el de A.O.A.C. (21,34) con pequeñas modificaciones. (Ver parte experimental pag. 22 ).

Se comprueba que el V.A.M. desciende por acetilación más de lo que el índice de acetilo justifica. Hay por lo tanto una simultánea disminución de conjugación. Esta se puede deber al calentamiento enérgico que sufre la muestra durante la acetilación. Se pensó por lo tanto en evitar dicho inconveniente acetilando en frío. El método adoptado es el de Verley-Bölsing con piridina (22). El fundamento de dicho método es la ecuación siguiente:



Tratando la mezcla con agua, el compuesto de adición de la piridina con ácido acético da acetato de piridilo. Este, en presencia de álcalis se descompone en acetato alcalino y piridina. El método fué modificado y aplicado exitosamente por West, Hoagland y Curtiss (23), Kaufmann y Funke (24), Täufel, De Mingo

y Thäler (25) y Peterson y West (33). Todos los métodos citados tienen el inconveniente de que en ellos no se aísla el producto de acetilación. El índice de acetilo se determina por cálculo, siendo datos las diferencias entre titulaciones de testigo, aceite crudo y aceite acetilado.

Para nuestros fines (determinación del V.A.M. sobre aceite acetilado), hubo que modificar los métodos mencionados de modo que se pudiera separar al estado puro el aceite acetilado. (Ver parte experimental, pag. 24 ).

II) Experiencias sobre aceite sin no-saturación conjugada: Lino crudo.

Para poder juzgar de la eficacia de los métodos anteriormente descritos, es necesario repetir las experiencias con un aceite que carezca de dobles ligaduras conjugadas. Para ello se presta perfectamente el aceite de lino crudo. Se realizaron las siguientes experiencias:

A) Determinación del V.A.M. (semi-micro)

B) Acetilación por el método A.O.A.C.

1) Determinación del índice de acetilo (Wizöff)

2) Determinación del V.A.M. acetilado

C) Acetilación por el método de la piridina

1) Determinación del índice de acetilo (Wizöff)

2) Determinación del V.A.M. acetilado.

PARTE EXPERIMENTAL

- I) Experiencias sobre aceite de tung
- A) Determinación del V.A.M.
- a) Maorotécnica

Se pesan con exactitud aproximadamente 3 g de aceite en un balón de 200 ml de capacidad. Se agregan 25 ml de una solución recién filtrada, al 6%, de anhídrido maleico en tolueno. Se conecta con el refrigerante a reflujo por medio de esmeril que ajuste bien, lubricando la unión. Se coloca el balón hasta por la mitad en arena y se calienta hasta ebullición suave durante 3 horas. Se enfría unos minutos y se agregan por el refrigerante 5 ml de agua destilada. Se hierve nuevamente 15 minutos. Se enfría hasta temperatura ambiente sacando el baño de arena, pero sin desconectar el refrigerante. Se agregan por éste 10 ml de éter seguidos de 2 veces 10 ml de agua caliente, cuidando que estos líquidos de lavado se escurran por toda la circunferencia del tubo de reflujo. Se separa el balón del condensador y su contenido se vierte en una ampolla de decantación de forma cilíndrica, sin tapón, de 500 ml de capacidad. El balón se lava 3 veces con 7 ml de éter cada vez y luego 3 veces con 8 a 8,5 ml de agua bien caliente, vertiendo cuidadosamente todos estos líquidos en la ampolla. Se agita ésta durante 30 segundos y se deja reposar para separar algo la emulsión. Se decanta la capa inferior. Se agregan a la solución toluénica 10 ml de agua hirviendo y se agita nuevamente 30 segundos. Una vez separada la emulsión se decanta la capa inferior y se repite 6 veces. (Total de aguas de lavado: 70 ml).

////



$$\text{Deducción de la fórmula V.A.M.} = \frac{12,694 (a-b)}{g}$$

Para titular el testigo se gastan a) ml de NaOH N

" " " ensayo " " b) " " " "

1000 ml NaOH N equivalen a 49 g. anhídrido maleico

(a-b) " " " —————  $x_1$

$$x_1 = \frac{(a-b) 49}{1000}$$

g gramos de aceite absorben  $x_1$  g anhídrido maleico

100 " " " "  $x_2$  "

$$x_2 = \frac{100 x_1}{g} = \frac{100 \cdot (a-b) \cdot 49}{1000 g} = g \text{ anh. maleico}$$

98 g anhídrido maleico equivalen a 254 g I

$x_2$  " " " " , "  $x_3$

$$\text{V.A.M.} = x_3 = \frac{254 x_2}{98} = \frac{254 \cdot 100 \cdot (a-b) \cdot 49}{98 \cdot 1000 \cdot g} = \frac{12,694(a-b)}{g}$$

b) Semi-micro técnica

Se pesan con exactitud, aproximadamente, 0,3 g de aceite en un balón Pyrex de 100 ml con cuello esmerilado. Agregar 5 ml de solución al 6% de anhídrido maleico, recién filtrado, unir el reflujo lubricando la unión y calentar 3 hs. en baño de arena, a ebullición insipiente. Preparar el testigo del mismo modo. Dejar enfriar y agregar por el reflujo 5 ml de agua destilada y hervir 15 minutos más. Lavar el refrigerante de reflujo con 5 ml de éter y dos veces con 10 ml de agua destilada caliente.

Desconectar el refrigerante de reflujo y pasar el contenido del balón a una ampolla de decantación del tipo de las utiliza-

das en la macrotécnica. El balón se lava tres veces con, cada vez, 7 ml de éter y luego, tres veces con 8 a 8,5 ml de agua destilada caliente. Se separan las dos capas y se lava la etérea con, cada vez, 10 ml de agua destilada caliente, hasta que el líquido de lavado sea neutro al tornasol (60 ml). Se enjuaga el tubo de la ampolla y se titula el líquido acuoso con NaOH 0,1 N en presencia de fenolftaleína, refiriendo el resultado a álcali N.

Kaufmann, Baltes y Büter (4) determinan el índice diénico en reflujo y trabajando con 0,1-0,15 g de ácido graso y solución 0,1 molar de anhídrido maleico (0,98%). Después de 15 horas de ebullición la reacción aún no es completa. Con solución 3/5 molar (5,88%) no llega al final de la reacción con 4 hs. de ebullición. El índice diénico de los ácidos grasos totales de un tung, en reflujo durante 17 hs es 68,2 y en ampolla cerrada 70,2. Esto confirma la suposición que el V.A.M. depende de la cantidad de aceite que se utiliza en su determinación.

El conjunto de valores hallados es el siguiente:

Ensayo	g	a-b	V.A.M.	Promedio	e
1	0,3096	1,68	68,8		+1,7
2	0,3004	1,67	70,7	70,5	-0,2
3	0,3038	1,70	70,1		+0,4
4	0,3034	1,73	72,3		-1,8

V.A.M. más probable:  $70,5 \pm 0,72$



B) Eliminación de los factores de interferencia

1) Acetilación en caliente

20 ml de aceite y 20 ml de anhídrido acético recién destilado se hierven durante 2 horas en corriente de  $\text{CO}_2$ . Se hierve tres veces con 200 ml de agua, sifonando cada vez la capa acuosa. Se pasa a un embudo de decantación y se lava dos veces con 80 ml. de agua caliente. Se forma una emulsión muy persistente que no se rompe con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para destruirla hay que diluir el aceite con abundante éter y filtrar por papel plegado mojado con éter y con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

en el fondo. Pasa algo de agua, que se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El éter se evapora en calentador eléctrico y el aceite acetilado se deja 24 hs. en desecador al vacío con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Sobre este aceite acetilado se determinan los índices de aceto y anhídrido maleico. El producto de acetilación es un aceite amarillo brillante, que se seca muy fácilmente, dando una película semitransparente, blanquecina y rugosa.

Se obtienen los siguientes resultados:

Índice de saponificación del tung:	193
" " " " " acetilado:	204
" " aceto 12,3 (Wizöff)	
V.A.M. del tung acetilado:	
65,8 - 64,6 - 64,1 Promedio	64,8

Como la acetilación implica un aumento de peso, el V.A.M. debe haber bajado. Hay que calcular si el descenso producido es el que corresponde a dicho aumento de peso por acetilación.

12,3 mg KOH son necesarios para saponificar los acetilos de 1 g de grasa acetilada.

$$\begin{array}{r} 56 \text{ g KOH} \text{ ————— } 43 \text{ g acetilo} \\ 0,0123 \text{ g KOH} \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{0,0123 \times 43}{56} = 0,00945 \text{ g acetilo}$$

1 g grasa acetilada contiene 9,45 mg de acetilo  
 100 " " " " " 0,945 g " "

El V.A.M. hallado hay que referirlo al peso de aceite sin acetilo:

$$100 - 0,945 = 99,055 \approx 99,06$$

$$\begin{array}{r} 99,06 \text{ g} \text{ ————— } 64,8 \\ 100 \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{6480}{99,06} = 65,4$$

El promedio de todas las determinaciones efectuadas sobre aceite tal cual es 70,1.

$$70,1 - 65,4 = 4,7$$

El descenso % del V.A.M. por acetilación es:

$$\begin{array}{r} 70,1 \text{ ————— } 4,7 \\ 100 \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{470}{70,1} = 6,7 \%$$

Este descenso se puede calcular también de otro modo: conociendo el índice de acetilo y el V.A.M. antes de acetilar se calcula que valor debe tener el V.A.M. de la grasa acetilada. El índice de acetilo es 12,3 lo cual equivale a 0,945 g de acetilo en 100 g de aceite.  $100 - 0,945 = 99,06$

Referimos a este valor el V.A.M. hallado para aceite sin acetilar:

$$100 \text{ g} \text{ ----- } 70,1$$

$$99,06 \text{ ----- } x$$

$$x = 69,4$$

$$69,4 - 64,8 = 4,6$$

$$69,4 \text{ ----- } 4,6$$

$$100 \text{ ----- } x$$

$$x = 6,7\%$$

## 2) Acetilación en frío.

Se seca piridina con NaOH y se destila y se mezclan 7 partes (en volumen) de la misma con 1 volumen de anhídrido acético anhidro, recién destilado. Por cada gramo de aceite se utilizan 2 ml de esta mezcla. Se pesa el aceite en un Erlenmeyer de 250 ml; se agrega el reactivo, se desaloja el aire con CO<sub>2</sub> ó N<sub>2</sub> y se deja en reposo, bien tapado, a temperatura ambiente durante 24 horas. (La mezcla de piridina, aceite y anhídrido acético es homogénea. Al cabo de este tiempo se pasa todo el líquido, que sigue homogéneo y límpido, a una ampolla de decantación, se diluye con abundante éter (igual volumen por lo menos) y se agrega agua destilada fría.

El anhídrido acético disuelto en piridina es miscible con el agua y no hay necesidad de hidrolizar por ebullición. Se decanta la capa inferior que contiene disueltos en el agua, la piridina y el exceso de anhídrido acético. Se sigue lavando con abundante agua destilada y luego con solución de HCl al 10% para eliminar el resto de piridina. Se necesitan de siete a ocho lavados con agua y 100 ml

de solución de ClH usados en 3 porciones para eliminar totalmente el reactivo de unos 20 g de aceite. Se evapora el éter en baño maría y el residuo se lava con agua caliente hasta neutralidad al tornasol. Se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y finalmente se deja el aceite acetilado en desecador al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$  durante 24 horas. El aceite acetilado por este método tiene el mismo olor y color que el acetilado por el método A.O.A.C. y la película que forma al secarse tiene el mismo aspecto. Sobre este aceite se hacen las mismas determinaciones que sobre el anterior:

Indice de saponificación del tung: 193  
 " " " " " " acetilado: 203  
 " " acetilo (Wizöff): 11,7

V.A.M. del tung acetilado

61,0 - 62,4 - 62,2 - Promedio: 61,9

Se repite el mismo razonamiento anterior para comprobar si el descenso del V.A.M. corresponde al aumento de peso por acetilación.

11,7 mg de KOH son necesarios para saponificar los acetilos de 1 g de grasa acetilada.

$$\begin{array}{r} 56 \text{ mg} \text{ ————— } 43 \text{ mg acetilo} \\ 11,7 \text{ " ————— } x \\ x = 8,9 \text{ mg} \end{array}$$

1 g de grasa acetilada contiene 8,98 mg acetilo  
100 " " " " " 0,898 g "

El V.A.M. hallado hay que referirlo a este peso de aceites:

$$100 - 0,898 = 99,102 \approx 99,1$$

$$99,1 \text{ ————— } 61,9$$

$$100 \text{ ————— } x$$

$$x = \frac{6190}{99,1} = 62,4$$

El promedio del V.A.M. sobre aceite tal cual es 70,1.

$$70,1 - 62,4 = 7,7$$

El descenso % del V.A.M. por acetilación en frío es:

$$70,1 \text{ ————— } 7,7$$

$$100 \text{ ————— } x$$

$$x = \frac{770}{70,1} = 10,9 \%$$

Si se seca el aceite acetilado en estufa de vacío a 100-105° C se forma una película (resina, producto de polimerización) que funde casi todo a la temperatura del baño maría y se forma lentamente en frío. (24 a 30 horas son necesarias para formar una película de moderado espesor sobre toda la superficie del aceite). El V.A.M. del aceite en estas condiciones (fundiendo la película) es 2 a 3 décimas más bajo que el del aceite secado en frío y sin película. En cuanto a esta última, como no es soluble en tolueno caliente, no se puede determinar su V.A.M., aunque cabe admitir que sería muy bajo pues siendo un polímero, su formación ha ocurrido a

expensas de la no saturación conjugada.

II) Experiencias sobre aceite de lino.

A) Determinación del V.A.M. (semi-micro método)

Ensayo	g	a-b	V.A.M.	Promedio	e
1	0,3106	0,045	1,84	2,04	+ 0,2
2	0,3054	0,054	2,24		- 0,2

V.A.M. más probable 2,04 ± 0,2

B) Eliminación de los OH.

a) Acetilación en caliente

Indice de saponificación: 187,3  
" " " acetilado: 197,8  
" " acetilo (Wizöff): 12,06

V.A.M. sobre lino acetilado:

1	0,3720	0,11	3,70		+ 0,26
2	0,3302	0,11	4,30	3,96	- 0,34
3	0,3004	0,09	3,88		+ 0,08

V.A.M. más probable 3,96 ± 0,17

Este valor representa un aumento del índice de anhídrido maleico del 170%. Por acetilación en caliente se produce por lo tanto un considerable aumento de conjugación.

////

b) Acetilación en frío.

Índice de saponificación: 187,3  
" " " acetilado: 198,0  
" " acetilo (Wizöff): 12,4

V.A.M. sobre lino acetilado

Ensayo	g	a-b	V.A.M.	Promedio	e
1	0,3220	0,153	6,4		+0,4
2	0,3824	0,224	7,4	6,8	-0,6
3	0,3074	0,163	6,7		+0,1

V.A.M. más probable  $6,8 \pm 0,3$

En este caso el aumento de conjugación es mayor todavía: del 325 %. A primera vista parecería que lo que ejerce mayor influencia sobre la formación de sistemas de dobles ligaduras conjugadas no es la temperatura sino el tiempo de contacto con el reactivo. En el primer caso es 2 hs a la temperatura de ebullición y en el segundo caso 24 horas a temperatura ambiente.

De las experiencias realizadas sobre aceite de lino se deduce:

- 1) Que el aceite tal cual tiene un V.A.M. muy pequeño, no pudiéndose afirmar si es debido a presencia de dobles ligaduras conjugadas ó a OH.
- 2) Que por acetilación con anhídrido acético a reflujo y con piridina y anhídrido acético en frío, se observa un aumento del V.A.M. que es mayor en el caso de acetilación en frío.

- 3) El aumento observado hace pensar que solamente debe ocurrir una creación de dobles ligaduras conjugadas durante el proceso de acetilación.
- 

#### Lubricante (35)

Se preparó un lubricante especial para unir el balón al refrigerante a reflujo. Se prepara del siguiente modo: 9 partes, en peso, de glicerina se calientan con 1 parte de almidón soluble. A los 100-110° C la mezcla toma la consistencia de una grasa. Todavía caliente se agrega 1 parte de polvo de grafito y se homogeneiza bien. Esta mezcla lubrica muy bien y tiene sobre los lubricantes grasos la gran ventaja de ser insoluble en los disolventes no polares.



INFLUENCIA DE LOS OH SOBRE EL V.A.M.

Partiendo de la base que los OH reaccionan con anhídrido maleico para formar monoésteres, y teniendo en cuenta que el V.A.M. se expresa en I por 100 g de aceite, se puede calcular cual será el V.A.M. de la grasa acetilada teniendo como datos el V.A.M. del aceite tal cual y el índice de acilo.

V.A.M. del aceite tal cual: 70,1

Índice de acilo: 12,3    Corresponde a 4,86 g OH

17 g OH equivalen a 1 mol de anhídrido maleico.

1 mol. anhídrido maleico equivale a 2 átomos gramo de I, es decir 254 g I

17 mg OH                    254 mg I

4,86 mg OH                    x

$$x = \frac{4,86 \times 254}{17} = 72,6 \text{ mg I/g}$$

o sea 7,26 g de I / % g aceite

V.A.M. tal cual: 70,1

- 7,2

62,9 ≈ 63

V.A.M. del aceite acetilado calculado: 63

" " " " determinados: 64,8

Se repite el mismo cálculo para la acetilación con piridina y se calcula un V.A.M. de 63. El valor obtenido en las experiencias es 62.

////

En consecuencia, de las experiencias anteriores se deduce:

- 1) Que por acetilación a reflujo con anhídrido acético se obtiene un valor menor de anhídrido maleico que cuando se trabaja sobre aceite sin acetilar.
- 2) Que por acetilación en frío con piridina y anhídrido acético la disminución observada en el índice de anhídrido maleico es aún mayor.
- 3) Que las disminuciones observadas no pueden ser simplemente atribuidas al aumento de peso sufrido por el aceite durante la acetilación, lo que redundaría en una menor concentración de la no saturación conjugada, pues ese aumento es insignificante dados los valores de índice de acetilo obtenidos.

Esto equivale a admitir dos suposiciones:

- a) que los OH fijan anhídrido maleico
- b) que hay disminución de la no saturación conjugada durante la acetilación por alteración de la no saturación.

Por cálculo se comprueba que la influencia del anhídrido maleico fijado en los OH es importante y aunque no se reproducen con exactitud suficiente los valores calculados a partir de la concentración de OH y el V.A.M. del aceite tal cual, los resultados permiten afirmar que mejorando convenientemente las técnicas podrá resolverse definitivamente si las diferencias observadas durante la acetilación son solo debidas a la esterificación de los OH con anhídrido maleico.

CONCLUSIONES

- 1) Se ha hecho una revisión bibliográfica acerca de la determinación química de la no saturación conjugada en materias grasas.
- 2) Ha sido practicado, con ligeras variantes de técnica el método de Ellis-Jones, sobre aceite de tung nacional (aleuritis fordii) con resultados aceptables en lo que se refiere a valores obtenidos.
- 3) Basándose en el mismo principio del método anterior se ha establecido una semi-micro técnica que permite trabajar sobre aproximadamente 0,3 g de aceite.
- 4) Se pudo comprobar que la acetilación de aceite de tung no produce variaciones del valor de anhídrido maleico tan grandes como han sido citadas en la literatura. Por acetilación en caliente con anhídrido acético y en frío con piridina y anhídrido acético se observan disminuciones del V.A.M. que son determinadas por el bloqueo de agrupaciones OH durante la acetilación.
- 5) Tratando de verificar el comportamiento de aceites carentes de no saturación conjugada se hicieron determinaciones del V.A.M. en un aceite de lino crudo y acetilado en caliente con anhídrido acético y en frío con piridina y anhídrido acético. El aceite tal cual produjo un V.A.M. muy bajo y los acetilados valores mayores que hacen pensar en la creación, durante el proceso de acetilación de no saturación conjugada.

-----  
-----  
-----

B I B L I O G R A F I A

- 1 - DIELS O. y ALDER K. A. 460 98, (1928)
- 2 - KAUFMANN H.P. y BALTES I.- Fette u.Seifen. 43, 93, (1936)
- 3 - FARMER E.H. y WARREN F.L. - J.Chem. Soc. 1929, 897
- 4 - KAUFMANN H.P., BALTES I. y BÜTER H. -Ber. 70, 903, (1937)
- 5 - KAUFMANN H.P., BALTES I. y JOSEPHS B. 70, 908, 1937
- 6 - KAUFMANN H.P. BALTES I. - B. 69, 2676, 1936
- 7 - KAUFMANN H.P. y HARTWEG L. B. 70, 2554, 1937
- 8 - KAUFMANN H.P., BALTES I. y BUTER H. - B. 70, 905, 1937
- 9 - ELLIS B.A. y JONES R.A. - Analyst 61, 812, 1936
- 10 - Mc KINNEY, HALBROOK Y ROSE - Oil and Soap -19, 141, 1942
- 11 - DEAN, Utilization of fats, 1938, pág. 69
- 12 - SANDERMANN. -Seifensieder Ztg. 64, 421, 1937
- 13 - PELIKAN y VON MIKUSCH - Oil and Soap, 14, 209, (1937)
- 14 - BICKFORD W.G. DOLLEAR F.G. y MARKLEY K.S. - Oil and Soap,  
15, 256, 1938
- 15 - BRUCE R.I. y DENLEY P.G. - Chem. and Ind. 56, 937, 1937
- 16 - GOSWAMI Y SAHA - J.Ind.Chem.Soc. 14, 116, 1937
- 17 - SABETAY Y NAVES - Bull. Soc.Chim.France (5), 4, 2105, 1937
- 18 - BICKFORD W.G. DOLLEAR F.G. y MARKLEY K.S. - J.Am.Chem.Soc.  
59, 2744, 1937
- 19 - GOSWAMI Y SAHA - Science and Culture, 1, 183, 1935
- 20 - KAPPELMEIER - Paint,Oil and Chemical Rev. 100, N° 2,9,1938
- 21 - METHODS OF ANALYSIS A.O.A.C. - 4<sup>a</sup> Ed. 1935, XXXI, 31 pág.417
- 22 - VERLEY A. y BÖLSING F.B. - 34, 3354, 1901
- 23 - WEST, HOAGLAND y CURTISS - J.Biol.Chem. 104. 627, 1934
- 24 - KAUFMANN Y FUNKE - B. 80, 2549, 1937

- 25 - TÄUFEL, DE MINGO y THÄLLER - Fettchem. Umschau 1935, 42, 141
- 26 - BOESEKEN - Rec. Trav. Chim. 46, 619, 1927
- 27 - MORRELL Y SAMUELS - J. Chem. Soc. 1932, 2251
- 28 - A. 486, 211, 1931
- 29 - A. 498, 16, 1932
- 30 - DIELS Y ALDER A. 486, 191 - 1931  
CLAR B. 64, 2198 (1931)
- 31 - A. 443, 242 (1925)
- 32 - B. 64, 851, 1931
- 33 - PETERSON V.L. y WEST E.S. - J. Biol. Chem. 74, 379, 1927
- 34 - DEAN H.K. - Utilization of fats 1938, p. 57
- 35 - CHEMISTRY and INDUSTRY

-----  
-----  
-----  
-----