

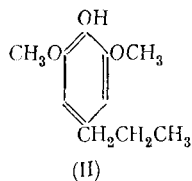
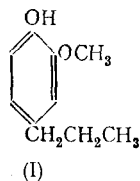
Filogenia química de la lignina (II)

por

Obdulio Fernández y Juan Ramón Aguirre Santiago

El ensayo de la filogenia química de la lignina es asunto que ha motivado varios trabajos de laboratorio. La lignina, en opinión de Freudenberg, es el constituyente metoxilato cíclico de la madera, y se ha puesto en libertad por medio de reactivos que destruyen los factores hidrocarbonados, que probablemente se encuentran unidos en forma de glucósidos a la lignina, sustancia de carácter fenólico y anhidrólico.

Ha sido práctica constante en la química de ligninas y de materias pécticas determinar el metoxilo, como expresión en el caso de las ligninas, de endurecimiento, hecho discutible, sobre todo, tomando en cuenta el análisis de las ligninas procedentes de las gramináceas, puesto que en los árboles es difícil seguir la evolución en este sentido. Sin embargo, es aceptado como sinónimo de endurecimiento el alto índice de metoxilo, porque las maderas duras tienen en su lignina un componente síringuico (II) con dos metoxilos, y las blandas, otro homólogo inferior, el guayacílico (I) con un metoxilo.



A las maderas blandas se les asigna 14,8 por 100 de OCH_3 , y a las duras 20-21 equivalentes a dos grupos siringoílicos por 2 ó 3 va-

nílicos. En parte, esta idea se ve apoyada en otro hecho descubierto por Beckman, Dieche y Lehmann (1) en la evolución del centeno, planta graminácea cuya cantidad de lignina desde la semana 27 de crecimiento a la 32 pasa de 8,15 a 8,45 por 100 de lignina, cifra que no ofrece mucho valor, pero, en cambio, sí le ofrece el contenido en metoxilo de la lignina que en intervalo algo mayor, a la semana 36, sube desde 3,20 a 14,09 por 100, aunque descienda después para estacionarse en 13,21.

Confirma la idea precedente el dato aportado por Bondi y Meyer (2) relativo a la cifra de metoxilo lignínico de las plantas leguminosas, de la que dice es mitad de la de gramináceas, 5 por 100. En las primeras, la metilación con diazometano triplica su contenido en metoxilo, mientras que en las gramináceas sólo se duplica, de donde se sigue que el endurecimiento de los vegetales depende, al menos en parte, de su riqueza en metoxilo. La lignina de leguminosas hervida con álcali y nitrobenzeno produce vanilina y aldehído p-hidroxibenzoico.

Lo que ya no parece cohonestable es que las maduras duras o blandas contengan, según los trabajos de los autores germanos últimamente citados, ligninas cuyos números de metoxilo son algo superiores a los de la paja de *Secale cereale*, *Hordeum vulgare*, *Avena sativa* y *Oriza sativa*, 14,16, 15,99, 14,26 y 10,24 por 100, en tanto que las maderas de *Pinus silvestris*, *Picea excelsa*, *Acer negundo* y *Fagus silvatica* suministran lignina con 15,20, 15,76, 16,03 y 19,02 por 100, números semejantes a los hallados por Willstaetter.

¿Qué razón existirá para explicar esa diferencia tan escasa en el contenido metoxílico de la lignina? Los vegetales no arbóreos evolucionan mucho más rápidamente que los de gran porte; su vida es más breve, es anual; la de los árboles puede ser milenaria y, por eso, una vez formada la lignina se mantiene intacto durante toda la existencia el contenido en metoxilo.

Tampoco armoniza con el criterio general referente a que las maderas blandas contienen guayacilo, y las duras, además de guayacilo, siringoilo, el dato aducido por H. Hachihama (3) respecto

(1) *Biochemisches Zeit.*, 1923, 139, 491.

(2) *Biochem. J.*, 1948, 43, 248.

(3) *J. Soc. Chem. Ind.*, Japan, 1943, 46, 132. *Abstracts*, 1949, 43, 2427 (h).

a las ligninas de plantas herbáceas del Japón, según el cual contienen, como las ligninas de maderas duras, siringoil.

¿Puede mantener esta diferencia metoxílica de las moléculas alguna relación con el crecimiento de fibras y traqueidas? Se han notado por diversos investigadores hechos completamente dispares en los dos subtipos de plantas, gimnospermas y angiospermas: la variación de fibras y traqueidas en los árboles es incuestionable; lo que constituye materia de discusión es que sean distintos los nódulos de crecimiento en la madera los dos subtipos. En el *Eucalyptus gigantea* se observa que las fibras más recientemente formadas son 60 por 100 más largas que las primeras del mismo anillo de crecimiento; en cambio, en otras angiospermas esas fibras últimas son tres veces más largas. En las gimnospermas, la longitud de las traqueidas últimamente formadas es más pequeña que la de las formadas en primer lugar, hecho discutido sobre la experiencia obtenida con la *Pseudotsuga taxifolia*. Los señores Bisnet, Deswell y Amos (4), sostienen que no es tan grande la variación, pero sin embargo es menos marcada en las gimnospermas.

Podía ser esta variación quizá una consecuencia de la metilación, aunque no la creemos fácil, pero sí posible, por cuanto mantenemos el criterio que se expondrá después, de que la metilación debe tener su origen en el fenol resultante de la ciclización y aromatización subsiguientes, o también que la metilación incida sobre el azúcar inicial y éste produzca en los mecanismos antedichos el fenol ya metilado.

El problema que ahora se plantea es saber de dónde vienen los metoxilos de la lignina. La hipótesis de formación de una lignina primaria, es decir, de compuesto fenólico sin anhidrolizar, es aceptable; que el fenol producido en una síntesis se metile después, tomando cantidades diferentes de CH_3 , también es aceptable, a pesar de la vitalidad relativamente escasa de los tallos rígidos, en donde parece no existe una actividad química que justifique complicados fenómenos vitales.

Pero el asunto previo es el de la síntesis de la lignina, o sea la formación de compuestos fenilpropánicos, constituyentes de todos los lignanos. En la formación de la madera no intervienen otros productos que los hidrocarbonados, la glucosa de modo predominante, sus-

(4) *Nature*, 1950, 165, 348.

tancia que se cicliza para constituir el inositol, que reducido engendra el floroglucinol, trifenol, causante de todos los compuestos piránicos (antociánicos y flavónicos) que, en opinión de Hibbert (5), tienen el mismo origen que la lignina.

Esta hipótesis atrayente, porque permite incluir bajo una denominación a todos los componentes de la madera, se ve robustecida con una interpretación de Al. Russell (6) acerca de un ensayo de la síntesis de ligninas de gimnospermas. Para este investigador, el monómero de la lignina no es precisamente el compuesto guayacílico o siringoílico, aislado según las técnicas de las escuelas germánica o canadiense, sino que es una 8-metoxibihidrobenzopirona con 9,5 por 100 de metoxilo, polimerizable e idéntica después de polimerizada, a la lignina procedente de abeto y de otras gimnospermas, obtenida del éster uniacético de la vanilina disuelto en nitrobenzeno y cloruro de aluminio.

En efecto, de las maderas se han aislado primero por Karrer, y más recientemente por G. Lindstad, compuestos de naturaleza flavónica y flavonónica; en la de *Pinus montana* existen en corta cantidad menos de un gramo por kilo de pinocembrina y pinosilvina, que son, respectivamente, la 5-7 dihidroxiflavona y el 3,5 dihidroestilbeno, y en la de *P. contorta* la pinobanksina (3-5-7-trihidroxiflavonona) (7).

No hay, pues, ninguna dificultad en admitir la ciclización (8) como momento inicial de la síntesis de fenoles. Lo secundario es la metilación; se admite una lignina nativa sin metilo, de modo inseguro para ello, cuando se supone que la parte de glucosa o pentosa integrante del complejo de madera es metilable, y, según Sherebow (9), el metilo de los anhidroles glucósicos o pentósicos salta a la parte fenólica para insertarse en el OH. En otra publicación, O. Fernández y P. Sánchez Gavito (10), mantienen un criterio menos violento que el de Sherebow; luego de causada la ciclización y aromatización del azúcar de seis átomos, ya metilado, quedará el metilo in-

(5) *Am. Ch. Soc.*, 1939, 61, 2198.

(6) *Am. Ch. Soc.*, 1948, 70, 1060 y 2864.

(7) *Acta Chem. Scand.*, 1949, 3, 755.

(8) O. FERNÁNDEZ y A. PIZARROSO: *An. Soc. Españ. Fis. y Química*, 1931, 29, 369.

(9) *Zentralbl.*, 1948, I, 918.

(10) *Rev. R. Acad. Ciencias*, Madrid, 1949, 42, 441.

serto en un OH, que fué alcohólico, y que después de los fenómenos transcritos es fenólico.

Queda así planteada la cuestión filogénica de la lignina, mas para resolverla con alguna garantía de éxito hay que acometer el análisis de los vegetales, empezando por aquellas partes que en el orden ontogénico comienzan la evolución. En el trabajo de O. Fernández y P. Sánchez Gavito se inicia el estudio, analizando cubiertas seminales de plantas que no son ni blandas ni duras, que contienen aceite y que se han formado en un medio en que existen glucosa o levulosa, con materias pécticas (ácidos urónicos que originan luego las pentosas al perder una molécula de anhídrido carbónico); la semilla de *Vitis vinifera*. En el presente se han analizado frutos drupáceos de cubierta dura que, por su estructura física, debe parecerse a las maderas de árboles; formada, como en la vid, en el seno de sustancias azucaradas con gran cantidad de pectinas, es decir, en condiciones similares al fruto por aquellos antes analizados; estos frutos son los de *Prunus Pérsica* (melocotón), epicarpio y endocarpio; *Prunus Armenica* (albaricoque), endocarpio y epispermo, y *Prunus doméstica* (L.) (v. claudiana, ciruela), epicarpio y endocarpio, poniendo en juego un número de datos mucho más abundante que en el caso de la vid: los de epispermo en los casos posibles como términos naturales entre el epicarpio y el endocarpio.

Con los antecedentes obtenidos en el estudio analítico del endocarpio se puede deducir si la lignina que le integra corresponde al grupo de las maderas duras o blandas. Aunque con los análisis de tres especies diferentes no es prudente generalizar, sí es posible emitir un juicio provisional acerca del tema, que es una derivación de la estructura química y que corresponde a la genuina representación de los factores más sencillos el vanílico en la filogenia química y en el modo de evolución del vegetal.

Por el contenido en metoxilo es incuestionable que se trata de una madera blanda, porque se halla aquél en la proximidad del 5 por 100, y en las ligninas respectivas no sobrepasan mucho la de 10-12. Se ha aludido al principio a frases tan conocidas como ésta: dureza es sinónimo de riqueza en metoxilo. Sin embargo, parece nos situamos en posición un tanto forzada; el aumento de metoxilo, que implica dureza, presupone reparto entre grupos guayacílicos de un metoxilo y siringuico de dos metoxilos: en efecto, el melocotón contiene siringoilo y, además, en otros frutos de cubierta dura, como el

piñón, ha encontrado D. Lara siringoilo. Como en páginas anteriores se hizo referencia a un trabajo de los químicos japoneses en el que se ha determinado el siringoilo en plantas herbáceas, parece que el principio concerniente a la relación metoxilo-dureza pierde en importancia. No es un despropósito afirmar que así puede ocurrir, como acontece a otros principios científicos que han representado fases en el progreso del conocimiento de los fenómenos naturales.

Muchos pigmentos vegetales (antocianos) pertenecen al grupo de la siringuina y se hallan contenidos en flores y en frutos, partes blandas con escasa o nula cifra de lignina. ¿Qué razón biológica puede aducirse para sostener que los grupos vanílicos son privativos de las maderas blandas y duras, y los siringoílicos de las duras exclusivamente? Ateniéndonos, pues, al criterio de que el índice relativamente bajo de metoxilo es típico de maderas blandas, las drupas estudiadas poseen una cubierta con característica de madera blanda; pero tomando en cuenta, como es lógico, el resultado de la investigación de grupos siringoílicos, la característica es de madera dura. Como lo importante para establecer la base del juicio, transcribimos las cifras obtenidas de derivados vanílicos y siringuicos, adelantando que los primeros predominan sobre los segundos, que se hallan en cantidad muy pequeña: en el albaricoque, la cifra de dicetona calculada a partir de la oxima níquelica, es 0,24 por 100, repartida así: 0,0219 de vaniloilpropanodiona, y 0,0019 de siringoilpropanodiona; la cantidad de aldehidos es 0,03 por 100, repartidos entre vanilina, 0,0189, y aldehido siringuico, 0,0013.

En el melocotón el peso de bicetonas es 0,0134 por 100, correspondiendo a 0,0132 vaniloilpropanodiona, y como sólo se pesaron cuatro diezmiligramos de siringoilpropanodiona, se expresa en indicios. El total de aldehido es 0,03 por 100, no es muy concordante, porque apenas era ponderable el siringuico, y de vanilina se obtuvo 0,0152 por 100, como 2,4 (binitrofenilhidrazona).

En la ciruela la suma de bicetonas es 0,0143 g., de la cual corresponde 0,0054 a la siringoilpropanodiona y 0,019 a la vaniloilpropanodiona, cifra un poco más alta que la suma, quizá porque la hidrazona al precipitarse arrastra el reactivo. El total de aldehidos es 0,1088 gramos, pero en el aislamiento se obtienen 0,0225 del siringuico y 0,0325 del vanílico. Hay una tercera substancia que se precipita al enfriar la disolución alcohólica.

La escuela de Hibber admite una diferencia entre mono y dico-

iledoneas, en cuanto al contenido en derivados vanílicos y siringuicos; en las primeras, la relación de vanílico a siringuico es 1:1, y las de dicotiledoneas de 3:1.

La relación en muchos casos no es la descubierta por los investigadores norteamericanos, porque hay preponderancia grande de los derivados vanílicos sobre los siringuicos. Como quiera que se considere la diferencia entre las maderas de las drupas estudiadas y las de arce, por ejemplo, es considerable, en la que el total de compuestos vaniloínicos y siringoílicos es 8,2 (11), y la relación de unos a otros establecidos por hidrogenolisis es 1:1, relación que no deja de tener su significado en el orden ontogénico.

Además, tratamos de averiguar en este trabajo si los monómeros de la lignina, al asociarse, constituirían polímeros en distintos grados, revelables en la etanolisis y en la eliminación absoluta de los hidratos de carbono, o sea en los lignoles, que deben ser polímeros de menor grado de condensación que las ligninas obtenidas por el método corriente de Klason; por tal motivo, el estudio de los lignoles se trata con más extensión.

Se ha prescindido en estos casos de la lignina de Freudenberg, porque el criterio de O. Fernández, muchas veces expuesto, ha sido confirmado por otro investigador (12), en cuanto se refiere a la pureza de esta supuesta especie química.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Lignina Klason

La lignina se ha obtenido partiendo de un peso de polvo fino y seco que se puso en matraz de capacidad apropiada con ácido sulfúrico de 72 por 100, en relación de 1/25, agitando de vez en cuando las primeras horas para que todas las partículas se pongan en contacto; la mezcla se abandona veinticuatro horas, al cabo de las cuales se diluye unas cuatro o cinco veces con agua, dejando varias horas a que sedimente, filtrando y lavando hasta muy débil acidez. El residuo se seca en la estufa y, colocado en un matraz, se hierva a reflujo cinco horas con clorhídrico al 20 por 100, a fin de destruir las

(11) PYLE, BRICKMAN y HIBBERT: *Am. Ch. Soc.*, 1939, 61, 2198.

(12) OLAR MULLER: *Chem. Ber.*, 1948, 81, 97.

pentosanas, se diluye con agua, se deja reposar varias horas, se filtra, lava y pesa.

La generalización del método de Klason y la dificultad de tener ácido clorhídrico de 1,21 de densidad, ha inducido en todos los trabajos del laboratorio a aceptar, aun a riesgo de menor pureza del producto final, el empleo del ácido corriente de 1,19, que es cierto puede dar lignina impregnada de materias húmicas, y, por tanto, un producto oscuro, pero como se ha probado durante los estudios aquí practicados, carece de pentosanas.

Lignina Klason endocarpio de albaricoque

1,6163	de polvo dan	0,5286	de lignina =	32,704	%
2,3530	»	»	0,7756	»	= 32,96 %
10,0000	»	»	3,2212	»	= 32,212 %

Lignina Klason endocarpio de ciruela

6,1436	de polvo dan	1,9668	de lignina =	32,01	%
4,9814	»	»	1,5433	»	= 30,981 %

Lignina Klason endocarpio de melocotón

2,8871	de polvo dan	0,9716	de lignina =	33,65	%
2,4113	»	»	0,7996	»	= 33,16 %

Lignina Klason epispermo de albaricoque

4,9606	de polvo dan	1,1830	de lignina =	23,84	%
4,5010	»	»	1,0850	»	= 24,06 %

Lignina Klason epicarpio de ciruela

3,3960	de polvo dan	1,1860	de lignina =	34,923	%
2 4280	»	»	0,8088	»	= 33,31 %

Lignina Klason epicarpio de melocotón

6,3146	de polvo dan	1,1954	de lignina =	18,9	%
--------	--------------	--------	--------------	------	---

L I G N O L E S

Estos lignoles, según el criterio del autor, Pauly, representan las agluconas del glucósido natural existente en las maderas. Los reactivos (ácido acético concentrado que contiene ácido sulfúrico 0,3

por 100) rompen todas las ligaduras existentes en la molécula, menos la metoxilica, y destruyen totalmente la fracción de azúcares. Por considerar a los lignoles como agluconas, hay que admitir su absoluta carencia de azúcares y su pureza, lo más próxima a los supuestos componentes fundamentales cíclicos; sin embargo, hemos de poner dos reparos: uno, que producen algo de furfúrol, y otro, que son sustancias bastante acetiladas, como después se indicará, motivo por el cual nos sentimos fracasados en el empeño de considerar estas sustancias idénticas a las resultantes de la etanolisis de Hibbert, que representan la mayor aproximación al monómero integrante de la molécula de lignina. Es evidente que estos lignoles son desacetilables, pero hay que tener en cuenta que los productos desacetilados son sustancias por su constitución fenólica fácilmente alterables por los álcalis, sobre todo al aire.

Ciertamente, representan algo más químico en cuanto a pureza que la lignina de Klason, impregnada de materias húmicas, formadas por la acción del ácido clorhídrico sobre las hexanas (galactosa y manosa) y pentosanas (xilosa y ramnosa); en cambio de su pureza, los rendimientos son escasos (la mitad, un tercio y hasta un cuarto de ligninas; éstos dependen del material de que se obtenga), porque como productos bastante acetilados forman masas pulverulentas que atraviesan las mallas de los filtros más finos.

Los números de metoxilo son diferentes en las tres especies analizadas, y, como es natural, los existentes en el lignol son, por lo menos, tres veces superiores a los existentes en el polvo, pero no se encuentra todo el metoxilo en el lignol; véase lo que ocurre en el endocarpio de albaricoque; en el polvo 5 por 100, en la lignina Klason 10.2, en el lignol 16,7-16,66, es decir, tres veces más, y el lignol sólo representa 13-14 por 100 del polvo del endocarpio. La diferencia debe hallarse en la fracción de hidrato de carbono.

En cuanto al melocotón, se mantienen paralelas las cifras hasta el lignol, en que desciende notablemente a 10,23 por 100.

En lo que se refiere al endocarpio de ciruela, el paralelismo es notorio con el albaricoque, hasta el lignol, en que la cifra aumenta muy poco respecto a la lignina, 15,85.

Desde luego, que entre ellos y la lignina de Freudenberg hay gran diferencia, reconocida por este autor en su solubilidad en sulfitos y en ácido sulfúrico.

Obtención de lignoles

Se han obtenido con la técnica de Pauly (13). Se pesa una cantidad de polvo seco y se trata con alcohol metílico hirviendo hasta que salga sin color, luego con sosa del 1,5 por 100 y con agua hasta la pérdida total de alcalinidad, se seca a estufa, se tritura lo más finamente posible y se coloca en un matraz con refrigerante reflujo con una cantidad de ácido acético del 85 por 100 que contenga 0,3 por 100 de sulfúrico en la relación de 1/8. Se tiene treinta horas en baño de parafina a la temperatura de 106°, se filtra y se lava con acético.

Los líquidos reunidos se concentran en baño maría a vacío hasta consistencia siruposa, se vierten sobre cuatro veces su volumen de agua, agitando lentamente y reposando varias horas para recoger el precipitado sobre un filtro de placa porosa, se lava ligeramente con agua, luego con agua bicarbonatada y nuevamente con agua hasta pérdida del bicarbonato; se seca a baja temperatura, acabando la desecación en el vacío; se lava después con éter de petróleo de bajo punto de ebullición, para volver a secar a 50, 60°, y reiterar el desecado en vacío hasta peso constante.

Lignol endocarpio de albaricoque

3,0086	de polvo	dan	0,4148	de lignol	=	13,78	%
3,4538	»	»	0,5123	»	=	14,83	%
2,1880	»	»	0,3496	»	=	15,97	%
10,0000	»	»	1,3104	»	=	13,104	%

Lignol endocarpio de ciruela

5,8949	de polvo	dan	1,1204	de lignol	=	19,006	%
7,3718	»	»	1,4140	»	=	19,18	%

Lignol endocarpio de melocotón

4,4768	de polvo	dan	0,4310	de lignol	=	10,52	%
--------	----------	-----	--------	-----------	---	-------	---

(13) *Berichte*, 1943, 76 B, 867.

Lignol epispermo de albaricoque

5 0394	de polvo dan	0,0826	parte insol. en alcohol met.	1,639 %
»	»	»	0,1587 parte sol. » » »	3,149 %
Suma de las dos fracciones				4,788 %

Lignol epispermo de albaricoque

5,4248	de polvo dan	0,0508	parte insol. en bicarbonato	0,938 %
»	»	»	0,1264 parte sol. » » »	3,268 %
Suma de las dos fracciones				4,206 %

Lignol epicarpio de melocotón

2,6440 de polvo dan 0,1176 de lignol = 4,381 %

ACETILACION

Se utilizó la técnica de Franchimont modificada (14).

Se coloca en matraz de fondo plano una cantidad de polvo seco y pesado, añadiendo anhídrido acético en la relación de 1/10 y unas gotas de ácido sulfúrico (ocho aproximadamente por cada 10 c. c. de anhídrido acético), agitando para que el sulfúrico al caer, y por su mayor densidad, no se ponga en contacto con el polvo en concentración grande y carbonice parte de él; se tapa con una torrecilla de cal sodada y se mantiene a 55° durante doce horas, agitando de vez en cuando. Pasadas las doce horas se vierte sobre disolución saturada de cloruro sódico a 55° agitando lentamente para hidrolizar el anhídrido acético excedente, lavándose varias veces con la disolución saturada a 55° para eliminar los restos de acético, y con agua destilada después para extraer cloruro sódico hasta que no sea apreciable por el nitrato de plata.

Para recoger y lavar este precipitado hemos tenido con frecuencia que utilizar la centrífuga, pues se forma un polvillo muy tenue que pasa a través de las mallas finas de las placas filtrantes, cuando no las entrapa, haciendo dificultoso el filtrado.

También debe lavarse con alcohol y otra vez con éter para absorber la máxima cantidad de agua; desecar a temperatura próxima a 60°, y luego en desecador de sulfúrico a vacío veinticuatro horas, al cabo de las cuales se pesa.

(14) O. FERNÁNDEZ y C. TORRES: *An. Soc. Españ. F. y Química*, 1923, **21**, 22.

Como el éter y el alcohol disuelven los derivados acetilados en cantidad apreciable, en vez de emplearlos, con frecuencia desecamos sin estos últimos lavados hasta peso constante a 60° y vacío sulfúrico.

Evaluación de acetilos

En este laboratorio se sigue la técnica de Perkin (15).

Pesada una porción del éster acético (0,4 aproximadamente), se coloca en un matraz de destilación con el tubo doblado hacia abajo, de forma que, la primera parte, quede como de reflujo, mientras que la segunda se enchufa a un refrigerante de Liebig; el matraz se tapa con un corcho perforado, por donde pasa una ampolla de separación.

Se le adiciona 30 c. c. de alcohol absoluto y 2 c. c. de ácido sulfúrico concentrado; una vez destilado, se reintegra nuevamente al matraz por la ampolla de separación, se lava esta ampolla con 10 c. c. de alcohol absoluto y se redestila, recogiénolo sobre 50 c. c. de sosa N/2.

El líquido alcalino se hierve en baño maría a reflujo durante una hora, al cabo de la cual se enfria y evalúa con clorhídrico N/2 en presencia del fenoltaleína, y la diferencia con un ensayo en blanco previo será la sosa gastada por el acético liberado: multiplicando por el factor 0,0215 se tiene el acetilo contenido en la toma de ensayo. Peso molecular del acetilo, 43.

Acetilos endocarpio albaricoque

0,5836	de polvo acetilado	gastan	6,9	c. c. NaOH N/2 = 25,419 %
0,532	»	»	6,25	c. c. NaOH N/2 = 25,54 %

Acetilos endocarpio melocotón

0 5602	de polvo acetilado	gastan	7,2	c. c. NaOH N/2 = 27,63 %
0,5616	»	»	7,1	c. c. NaOH N/2 = 27,183 %

Acetilos endocarpio ciruela

0,8404	de polvo acetilado	gastan	11,9	c. c. NaOH N/2 = 30,26 %
0,6480	»	»	9,6	c. c. NaOH N/2 = 31 85 %

Acetilos polvo epispermo albaricoque

0,3876 de polvo acetilado gastan 5,35 c. c. NaOH N/2 = 29,67 %
0,5684 » » » 8,05 c. c. NaOH N/2 = 30,44 %

Acetilos epicarpio de ciruela

0,5484 de polvo acetilado gastan 2,2 c. c. NaOH N/2 = 8,625 %

Acetilos endocarpio albaricoque sin acetilar

1,0328 de polvo sin acetilar gastan 2,4 c. c. NaOH N/2 = 4,99 %

Acetilos epicarpio melocotón

0 5960 de polvo acetilado gastan 8,25 c. c. NaOH N/2 = 29,76 %
0,4294 » » » 6,65 c. c. NaOH N/2 = 33,27 %
0,7092 » » » 9,25 c. c. NaOH N/2 = 28,042 %

Acetilos lignina Klason endocarpio albaricoque

0,4473 de lignina acetilada gastan 4,7 c. c. NaOH N/2 = 22,59 %
0,5438 » » » 5,2 c. c. NaOH N/2 = 20,55 %

Acetilos lignina Klason endocarpio ciruela

0,6806 de lignina acetilada gastan 5,1 c. c. NaOH N/2 = 16,11 %
0,9708 » » » 7,0 c. c. NaOH N/2 = 15,50 %

Acetilos lignina Klason endocarpio melocotón

0,5128 de lignina acetilada gastan 4,9 c. c. NaOH N/2 = 20,54 %
0,5850 » » » 5,3 c. c. NaOH N/2 = 19,478 %

Acetilos lignina Klason epicarpio ciruela

0,5810 de lignina acetilada gastan 6,7 c. c. NaOH N/2 = 24,79 %
0,4216 » » » 4,95 c. c. NaOH N/2 = 25,24 %

Acetilos lignina Klason epicarpio melocotón

0,4872 de lignina acetilada gastan 3,15 c. c. NaOH N/2 = 13,90 %
0,5226 » » » 3,65 c. c. NaOH N/2 = 13,92 %

Acetilos lignol endocarpio albaricoque

0,6248 de lignol acetilado gastan 6 c. c. NaOH N/2 = 20,638 %
0,4298 » » » 4,15 c. c. NaOH N/2 = 20,75 %

Acetilos lignol endocarpio albaricoque sin acetilar

0,8154 de lignol sin acetilar gastan 4,2 c. c. NaOH N/2 = 11,07 %

Acetilos lignol endocarpio ciruela

0,4384 de lignol acetilado gastan 4,3 c. c. NaOH N/2 = 21,08 %

0,5116 » » » 4,9 c. c. NaOH N/2 = 20,59 %

Acetilos lignol endocarpio melocotón

0,4218 de lignol acetilado gastan 4,3 c. c. NaOH N/2 = 21,91 %

0,5426 » » » 5,5 c. c. NaOH N/2 = 21,78 %

Acetilos polvo endocarpio melocotón sin acetilar

4,7556 de polvo gastan 9,4 c. c. NaOH N/2 = 4,24 %

4,6508 » » » 8,4 c. c. NaOH N/2 = 3,88 %

EVALUACION DE METOXILOS (16)

0,5 a 0,6 de polvo seco colocado en un matraz de unos 40 a 50 c. c. de capacidad con 2 c. c. de anhídrido acético se abandona una hora aproximadamente y se le añade 10 c. c. de ácido yodhídrico de 1,7 densidad, se destila en baño de glicerina, y mediante corriente de carbónico se hacen pasar los vapores por un refrigerante de reflujo por el que corre agua calentada de 40 a 60°, ya que el yoduro de metilo es de punto de ebullición 40°, y el de las restantes sustancias es muy superior; después de burbujear por un tubo de los llamados de potasa que contenga una suspensión de fósforo rojo 0,2 gramos en agua, por lo menos, para absorber el yodo que pudiera haber pasado, se recoge sobre 50 c. c. de solución alcohólica de nitrato de plata al 4 por 100, la cual se enturbia, aclarándose paulatinamente, dejando un precipitado blanco de un complejo de yoduro alcohólico y nitrato de plata, que para fraccionarlo se vierte sobre 10 veces su volumen de agua. Después de evaporado el alcohol en una cápsula de fondo oscuro para poder ver bien las partículas que quedan adheridas y poder arrastrarlo con el frasco lavador, se acidifica con unas 10 gotas de nítrico y se deja sedimentar.

(16) A. MEYER: *Analyse und Konst.*, 5.^a ed., 1931, pág. 487.

Se filtra y lava hasta ausencia de ión plata y se seca a 110° a peso constante. Factor, 0,132.

Metoxilo endocarpio albaricoque

0,5862 de polvo dan 0,2236 IA_g = 5,035 %
0,5316 » » 0,1996 » = 4,9562 »

Metoxilo endocarpio ciruela

0,6184 de polvo dan 0,3512 IA_g = 7,496 %

Metoxilo endocarpio melocotón

1,1812 de polvo dan 0,5632 IA_g = 6,29 %

Metoxilo lignina Klason endocarpio albaricoque

0,7040 de lignina dan 0,6157 IA_g = 11,54 %
0,7784 » » 0,6158 » = 10,44 »

Metoxilo lignina Klason endocarpio ciruela

0,4950 de lignina dan 0,5124 IA_g = 13,66 %

Metoxilo lignina Klason endocarpio melocotón

0,6132 de lignina dan 0,579 IA_g = 12,44 %
0,5510 » » 0,5278 » = 12,64 »

Metoxilo lignol endocarpio albaricoque

0,5814 de lignol dan 0,7252 IA_g = 16,46 %
0,4668 » » 0,5896 » = 16,66 »

Metoxilo lignol endocarpio ciruela

0,3180 de lignol dan 0,3820 IA_g = 15,85 %

Metoxilo lignol endocarpio melocotón

0,4452 de lignol dan 0,3452 IA_g = 10,23 %

Metoxilo epispermo albaricoque

0,4322 de polvo dan 0,0860 IA_g = 2,626 %

Metoxilo epicarpio ciruela

0,8948 de polvo dan 0,1682 IA_g = 2,48 %

Metoxilo epicarpio melocotón

0,4734 de polvo dan 0,1094 IA_g = 3,05 %

Metoxilo lignina Klason epispermo albaricoque

0,5206 de lignina dan 0,1492 IA_g = 3,783 %

Metoxilo lignina Klason epicarpio ciruela

0,3456 de lignina dan 0,0338 IA_g = 1,29096 %

0,5378 » » 0,0462 » = 1,1339 %

Metoxilo lignina Klason epicarpio melocotón

0,4826 de lignina dan 0,0418 IA_g = 1,143 %

PENTOSANAS

En las maderas se determinan las pentosas, que indirectamente dan las materias pécticas transformables en azúcares de cinco átomos de carbono. En las drupas también se han determinado, y su resultado indica el mantenimiento de las analogías entre albaricoque y melocotón y la pequeña discrepancia con la ciruela. La del primero contiene 13 por 100 de pentosas, la del segundo 14,45 por 100 y la de la ciruela 17,62.

El conjunto pentósico es más pequeño que en las maderas, en general, en las que la cifra de pentosanas es la mitad del total de hidratos de carbono, y como éste se aproxima a 45 por 100, debe deducirse que en el proceso evolutivo de la producción del fruto por su intervalo breve, la síntesis de pentosas a expensas de las hexosas no es tan completa como en las maderas, quizá a causa del alejamiento del fruto de la corriente circulante de la savia.

Evaluación de pentosanas (17)

Se destila en un matraz una porción de polvo seco y pesado con clorhídrico del 12 por 100, cantidad suficiente. Después de abandonado unas doce horas, se deja caer el clorhídrico gota a gota para mantener volumen constante; observando de vez en cuando en el destilado la presencia de furfurool, a cuyo efecto se separan unas gotas a las que se adicionan un volumen de ácido clorhídrico concentrado y dejando discurrir por las paredes del tubo una gota de anilina hasta que no dé el anillo rosado de furfurool. Una vez que en el destilado no haya aldehído se vierte sobre él una cantidad de reactivo en exceso (2-4 dinitrofenilhidracina, un gramo en 100 c. c. de sulfúrico al 20 por 100 en volumen), se agitan y deja reposar veinticuatro horas, al cabo de las cuales se filtra y lava con agua destilada hasta que no dé acidez al rojo congo. Se seca entre 105 a 110° unas tres horas, hasta pesada constante. El número así obtenido se multiplica por el factor 0,3478 para el furfurool, y éste por 1,562 para pentosanas.

Pentosanas de endocarpio

Albaricoque

2 3955	de polvo dan	0,6070	hidrazona	8,76 %	furfurool	13,70 %	pentosana
2,7484	»	»	0,6282	»	7,95	»	12,42
Media 13,06 %.							

Melocotón

1,3484	de polvo dan	0,6062	hidrazona	15,63 %	furfurool	24,41 %	pentosana
1,5500	»	»	0,6442	»	14,45	»	22,57
Media 23,49 %.							

Ciruela

1,0408	de polvo dan	0,5276	hidrazona	17,62 %	furfurool	27,52 %	pentosana
1,0428	»	»	0,4938	»	16,46	»	25,71
Media 26,66 %.							

(17) O. FERNÁNDEZ y M. DE MINGO: *An. Soc. Españ. F. y Química*, 1934, 32, 382.

MATERIAS MINERALES

Los endocarpios de las semillas estudiadas contienen cantidades variables de elementos inorgánicos desde 0,747 grs. c. por 100 en la de ciruela a 1,52 de melocotón, tomando como intermedio la cifra 1,07 para la de albaricoque. Es práctica corriente enlazar la alcalinidad de las cenizas con la existencia de ácidos urónicos, que en las maderas existen como fases de tránsito para producir pentosas, cuando pierden estos ácidos una molécula de anhídrido carbónico. Aunque esa relación existe en el trigo (18), no lo hallamos en las tres drupas estudiadas, sin que pueda afirmarse lo contrario, en general, es decir, la relación inversa; ésta es notoria en la ciruela, que con la menor cantidad de cenizas 0,797 grs. por 100 ofrece el número más alto de pentosanas 26,66 por 100; en los otros dos, albaricoque y melocotón, la relación parecida a la del trigo existe; para 1,07 de cenizas en el primero corresponden a 13 por 100 de pentosanas, y para 1,50 corresponden 23,50 en el melocotón.

Mas la discrepancia continua en todos los valores obtenidos respecto del endocarpio de ciruela ha inducido a sospechar una posible relación entre el contenido de acetilo de aquél y el residuo inorgánico obtenido por calcinación. Este ácido acético provendría en tal supuesto de los ésteres acéticos de los ácidos urónicos, separable por destilación con ácido bencenosulfónico (ver pág. 206). En la cuantitativa de ácido acético en el polvo de las cubiertas seminales de las tres especies botánicas se halla alrededor del 5 por 100. Admitiendo la existencia en las drupas de un anhídrido urónico con un acetilo, que contiene 10,43 de éste, y un contenido de urónicos total de 11 por 100, que es el número más alto encontrado en otras investigaciones (19), resulta que puede haber una cifra de acetilo 1,147 por 100, es decir, tres veces menos que la hallada directamente por evaluación al Perkin; por tanto, puede ser verosímil que sea el 5 por 100 de acetilo una suma de varios factores entre los cuales se halle el originario de las materias pécticas.

(18) O. FERNÁNDEZ y P. SÁNCHEZ GAVITO: *Rev. R. A. Ciencias*, Madrid, 1948, 42, 449.

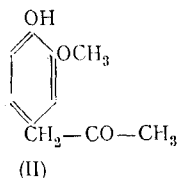
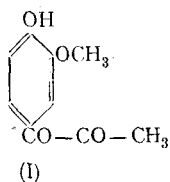
(19) LOSKA y SHALLENBERG: *Ch. Abstrats.*, 1949, 43, 4781 (d) 42, 449.

ETANOLISIS Y REETANOLISIS

Los trabajos de la escuela canadiense de Hibbert condujeron a resultados más precisos que los de la escuela germánica, representada por Freudenberg. La separación de los componentes de la parte cíclica de las maderas, la lignina, fué el objetivo de las dos escuelas; la canadiense, desde 1939 pretendió aislar, sino el monómero integrante de las ligninas, aceites constituidos por un dímero a lo más, separable después del fraccionamiento por métodos químicos y por destilación a alto vacío.

La etanolisis primitiva de Hibbert consistía en poner el polvo de madera pretratado para separar todas las sustancias ajenas a la lignina y sin glúcidos ni pentósidos, en alcohol absoluto que contiene 2-3 por 100 de ácido clorhídrico y hervir durante muchas horas en corriente de gas inerte; nitrógeno o anhídrido carbónico. Las uniones anhidrólicas se rompen y los oxhidrilos que quedan libres en la ruptura se etilan, obteniéndose productos insolubles en agua, la etanol-lignina o etil-lignina y productos solubles, entre los cuales se hallan vanilina o aldehído siríngico, o ambos si se ha procedido con una madera de las clasificadas como duras.

Si la etil-lignina insoluble en agua se somete a una nueva etanolisis con alcohol clorhídrico al 2 por 100, se vuelve a obtener una etillignina y otra pequeña cantidad de productos solubles en agua, pero distintos de los resultantes en la primera etanolisis; estos productos solubles son los auténticos derivados fenilpropánicos que conservan la cadena del propano, pero con diversas funciones químicas, alcohólica, acetónica y doble acetónica con carbonilos situados en posición alfa; los dos fundamentales son: la 1 (4 hidroxi 3 metoxifenil) 1.2 propanodiona (I) y la 1 (4 hidroxi 3 metoxifenil) 1.1 propanona (II):

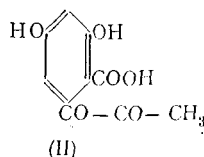
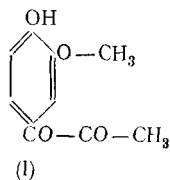


que son las unidades formadoras de la lignina, según la teoría de Hibber. Además se producen nuevas cantidades de aldehídos vaní-

lico y sirínquico y los correspondientes derivados sirínquólicos de los citados guayacólicos. Es natural que en una acción tan continuada del ácido clorhídrico, haya cambios químicos de cierta entidad, y, en efecto, Hibbert (20), con sus colaboradores, estudió las despolimerizaciones primeras, conducentes a productos oleosos de bajo peso molecular y a las unidades mencionadas, en las que la cadena propánica es la base de diferentes compuestos de oxidación. Los diversos productos que se forman en la cadena tricarbónica por el influjo del ácido clorhídrico, son derivados alílicos en primer lugar, y después productos de hidratación, oxidación y dismutación.

A pesar del esfuerzo de los colaboradores de la escuela canadiense, no se ha conseguido la protolignina natural, porque los polímeros formados en la continuada alcoholisis, ocluyen la protolignina y dificultan su extracción. Estos polímeros son resinosos y están constituidos principalmente por sustancias que tienen oxhidrilos libres.

Se ha pretendido ver en este mecanismo despolimerizado la imagen de la síntesis efectuadas por mohos (II) que conducen a términos muy semejantes a los de la etanolisis de la lignina (21), lo cual justificará la tesis de Hibbert relativa a las unidades constituyentes de la lignina, salvo la estructura del ácido del producto sintético, y también la posible significación de la lignina en las oxidaciones bioquímicas,



por cuanto éstas pueden aumentar o disminuir por el paso de glicol a benzoína y a bicetona.

Técnica de la etanolisis

El polvo fino y seco se hierve en refrigerante de reflujo con una mezcla de 20 partes de benzol y 80 de alcohol, durante cuarenta

(20) *J. Am. Soc.*, 1943, 65, 1173.

(21) HIBBERT: *Paper. Trade J.*, 1941, 113, núm. 4, 35.

y ocho horas, al cabo de las cuales se filtra, se lava con algo de alcohol-benzol, seca y hierve nuevamente en las mismas condiciones con alcohol absoluto por espacio de veinticuatro horas, filtrando y secando nuevamente; a continuación se le hace pasar corriente de vapor doce horas, al cabo de las cuales se filtra, lava, seca a 70°, y después al vacío para que pierda los últimos vestigios de humedad.

El polvo así preparado (pretratado), se coloca en un matraz con alcohol absoluto que contenga un 2,5 por 100 de clorhídrico en relación de 1/8, se hierve cuarenta y ocho horas a reflujo, pasando corriente de carbónico, al cabo de las cuales se filtra, se lava con alcohol, y los líquidos reunidos se concentran a vacío en corriente de carbónico hasta consistencia de jarabe a unos 50°; este líquido espeso se vierte sobre cuatro volúmenes de agua, lentamente y agitando despacio, depositando luego un precipitado voluminoso de etillignina, que se filtra por una placa de vidrio fina, lavando hasta pérdida de acidez. Se seca y se lava con cinco porciones de benceno, que disuelve los alquitranes que pueden quedar impregnando la etillignina.

Estos extractos bencénicos se pueden evaporar y pesar.

Los líquidos acuoso-ácidos obtenidos al precipitar la etillignina concentrados a 50° en vacío y corriente de CO₂ hasta un tercio de su volumen, se extraen con benceno, cinco o seis porciones; reuniendo estos productos de loción para extraer lo soluble por otros diversos disolventes químicos.

Fracción A: Pertenece a las combinaciones carbonílicas, y la extracción del líquido bencénico se verifica con disolución de bisulfito sódico al 20 por 100, ocho porciones de 50 c. c. La combinación bisulfitica, se rompe con sulfúrico al 10 por 100, se extrae con benceno nuevamente, y por evaporación deja un exiguo residuo en el que se han hecho las reacciones de vanilina y la investigación de dicetonas alfa por la síntesis de la oxima níquelica.

Fracción B: Sobre el benceno separado del bisulfito se agregan tres porciones de bicarbonato sódico al 6 por 100 para aislar los ácidos orgánicos.

Fracción C: Sobre el benceno separado al bicarbonato sódico se separan las sustancias de carácter fenólico, agitando con seis porciones de sosa al 5 por 100.

Queda luego la fracción neutra D disuelta en el benceno residual,

después de los lavados y de uno más con agua para eliminar los productos inorgánicos.

A las fracciones A, B y C se les acidula y extrae con benceno, evaporándolas a sequedad, practicando las reacciones directamente sobre el residuo después de pesado.

Albaricoque.—Los números obtenidos empleando 50 y 300 gramos son muy diferentes, quizá porque en pequeñas cantidades el acceso de los reactivos es más fácil.

Con 50 grs. 13.97 % de etilignina			Con 300 grs. 11.33 % de etilignina		
Fracción A	0,4832	%	Fracción A	0,239	%
» B	0,0496	»	» B	0,0106	»
» C	0,064	»	» C	0,241	»
» D	0,0596	»	» D	0,00426	»
Suma de las fracciones 0,32929 - 0,6584 %			Suma de las fracciones 1,5874 - 0.529 %		

Para sucesivas operaciones continuamos trabajando con el lote de 300 grs. La fracción A está integrada por bicetonas y aldehidos.

a) *Bicetonas*.—Hervida con clorhidrato de hidroxilamina, acetato sódico y solución al 12 por 100 de cloruro de níquel produce un precipitado rojo abundante de oxima níquelica 0,1936 grs., equivalente a 0,06453 por 100. La oxima hidrolizada por ebullición con ácido sulfúrico 12 normal y extraído con el benceno, el producto orgánico integrado por dicetonas da 0,072 grs., que representa 0,024 por 100 de dicetonas. Estas sustancias disueltas en alcohol absoluto y adicionado el líquido de alcohol con 9 por 100 de amoníaco gaseoso a 0° dió un precipitado de fenolato amónico correspondiente a la siríngoilpropanodiona, que pesa 0,0062 grs., y que calculado en la bicetona representa 0,001914 por 100. La vaniloilpropanodiona fué estimada por diferencia, 0,0658 equivalente 0,0219 por 100.

b) *Aldehidos*.—El líquido en que se formaron las oximas níquelicas extraído con benceno dejó un residuo al evaporar, que es la fracción de aldehidos (vanílico y sirínguico), cuyo peso es 0,0902 gramos, conducente a 0,03 por 100. La mezcla de ambos aldehidos disuelta en alcohol de 99 por 100 y adicionada en frío de alcohol con 9 por 100 de amoníaco, produce tenue y escaso precipitado de fenolato amónico de aldehido sirínguico, 0,0044 grs., que representa 0,00133 por 100. El líquido filtrado, después de neutralizado con sulfúrico, se mezcla con el reactivo 2-4 dinitrofenilhidracina, que precipita como hidrazona la vanilina 0,0567, que equivale a 0,01896 por

100. El procedimiento sólo rinde 97,98 por 100 de aldehído. Cualitativamente se puede juzgar de la existencia de los dos aldehídos por cromatografía sobre papel (22).

Fracción aldehídica	0,03 %
» bicetona	0,024 »

Un comentario merece la diferencia cuantitativa de las fracciones con cantidades diversas 50 y 300 grs. de albaricoque.

En el primer peso la cantidad de lignina etilica es 13,97 grs., a la que se suma 2,0588 de la reetanólisis. En el segundo peso, 300 gramos, la cantidad de etillignina es 11,33 por 100. La cifra representativa de la etillignina, tiene una significación, a la que aventaja en el examen de las fracciones, las cantidades de dos de ellas, la A y la C, en que están contenidos los números más importantes. Con 50 grs., la fracción A es doble que con 300, 0,483 y 0,239 por 100; en cambio, la C es 0,064 y 0,241, respectivamente, seis veces menor.

La suma de los números en el primer caso es 0,658 por 100, y en el segundo 0,529. Este ensayo nos aleccionó para los sucesivos; en vez de emplear 300 grs. para comenzar, pusimos sólo 150; así ocurrió con el melocotón; con 50 grs. se obtuvieron 11,748 por 100 de etillignina, con 150 grs. sólo 4,38 por 100.

La suma de fracciones A + B + C + D, en el primer caso 0,5710 por 100, y en el segundo 0,4678 por 100. En cuanto a números, las cifras son bastante parecidas, pero la discrepancia entre las C subsiste, pero al revés que en el albaricoque: la C, con 150 grs. es 5,5 veces mayor.

Melocotón

Con 50 grs. da 11,748 de etillignina		Con 150 grs. da 4,38 de etillignina	
Fracción A	0,3748 %	Fracción A	0,3660 %
» B	0,0456 »	» B	0,0164 »
» C	0,139 »	» C	0,077 »
» D	0,0116 »	» D	0,0077 »
Suma de las fracciones 0,2855 - 0,5710 %		Suma de las fracciones 0,7017 - 0,7678 %	

(22) D. E. BLAND: *Nature*, 1949, 164, 1093.

Para las operaciones sucesivas continuamos trabajando con el lote de 150 grs.

Fracción A: a) *Bicetonas*.—Con la pauta indicada para el albaricoque, 0,1098 grs. equivalen a 0,0739 por 100 de oxima níquelica.

Bicetonas extraídas con benceno 0,0202, equivalentes a 0,0134 por 100 (alguna vez ha subido a 0,02 por 100. Los números no son exactos, porque se forman emulsiones estables).

Precipitado con alcohol amoniacal del 9 por 100, 0,0004 grs. de siringoilpropanodiona; diferencia a 0,0202 es 0,0198 de vaniloilpropanodiona, equivalente a 0,132 por 100.

b) *Aldehídos*.—Extracción con benceno, 0,045 grs., que representa 0,03 por 100; precipitando con alcohol amoniacal se obtienen 0,0004 grs. aldehído siringuico (indicios). Con 2-4 binitrofenilhidracina produce 0,0229 grs. de 2-4 dinitrofenilhidrona de vanilina, igual a 0,0152 por 100.

Bicetonas...	...	...	...	...	...	0,0134 %
Aldehídos...	...	...	...	...	...	0,03 »

Los derivados siringuicos, como se puede notar, se hallan en cantidad muy pequeña; sólo es evidente que existe y, por consecuencia, la relación con los vanílicos no tiene importancia diferencial.

Ciruela

Con 300 grs. de polvo 11 % de etillignina

Fracción A	=	2,1934	de residuo	=	0,7131 %
» B	=	0,1184	»	=	0,0395 »
» C	=	0,6772	»	=	0,2257 »
» D	=	0,0692	»	=	0,023 »
Suma ...	...	3,0582	»	=	1,0194 »

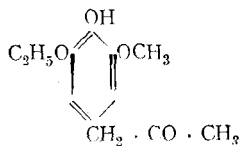
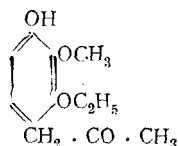
Fracción A: a) *Bicetonas*.—Produce 0,4434 de oxima níquelica, equivalente 0,1478 por 100 respecto del polvo primitivo. Extraído lo soluble en benceno después de hervir la oxima níquelica con SO_4H_2 12 N da 0,0429, igual a 0,0143 por 100 de bicetonas. La disolución alcohólica de estas bicetonas con alcohol amoniacal de 9 por 100 produce 0,0146 de sal amónica de siringoilpropanodiona, igual a 0,00542 por 100 de cetona. El filtrado con 2-4 dinitrofenilhidracina, da 0,088 hidrazona de vaniloilpropanodiona, equivalente a 0,0293 por 100 de

2-4 dinitro-fenilhidrazona y a 0,018 por 100 de la correspondiente cetona.

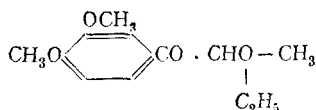
b) *Aldehidos*.—Los líquidos bencénicos de extracción de la oxima níquelica representan 0,3266 grs., equivalente a 0,10886 por 100 de aldehidos. La disolución alcohólica con alcohol amoníacal al 9 por 100 da un precipitado de 0,0730, equivalente a 0,0222 por 100 de aldehido siríngico libre. Los líquidos filtrados se precipitan con 2-4 dinitro-fenil-hidracina, dando 0,2146, es decir, 0,0712 por 100 de hidrazona, referidos a polvo primitivo y a 0,0325 por los de vainilla.

Bicetonas	0,0143 %
Aldehidos	0,1088 »

En las tres especies la fracción A es la más abundante, y después le sigue la C, en la que se hallan los productos fenólicos solubles en álcali; en ella están comprendidos los fenoles con un carbonilo en la cadena propánica. Se han aislado por Hinter, Cramer y Hibbert (23) dos sustancias de interés: la 2 etoxi 1 (4 hidroxí 3 metoxifenil) propanona y su isómero etoxílico en cinco.



y en la madera de arce, al lado de la etoxipropiosiringona, un derivado verátrico que no produce éster cristalizado, con cloruro de p-nitrobenzoilo.



Hasta el momento no hemos conseguido la separación, y como se trata de masas casi resinosas, no se ha logrado nada útil, a pesar de la variedad de ensayos realizados.

En comparación con la madera de arce, la suma de las fracciones es más pequeña, pero todavía la diferencia es mayor con la fracción C; en el arce se triplica la C respecto de la A, como en melocotón y en el albaricoque, que también hemos analizado, la A es casi

(23) *Am. Ch. Soc.*, 1939, 61, 516.

siete veces que la C. Diferencias grandes también se perciben comparando los análisis de la madera de *Pinus picea* con la de arce; la suma de las fracciones de la primera es mitad de la segunda.

REETANOLISIS DEL POLVO

El residuo en que se obtuvo lignina lavado con alcohol y seco se somete nuevamente al alcohol clorhídrico de 2,5 por 100 en la proporción de 1/8; verificando las mismas operaciones que en la etanolisis anterior.

Se obtiene para albaricoque una nueva cantidad de etillignina; de 18 grs., se obtienen 0,3706, equivalente a 2,0588 por 100.

El líquido concentrado en los términos ya conocidos y extraído con benceno da fracciones:

A	=	0,04	%
B	=	0,0256	»
C	=	0,017	»
D	=	0,0124	»

Suma de las fracciones 0,0511 grs. = 0,095 %

Para melocotón: los 23 grs. que quedan nuevamente alcoholizados producen 1,0108 grs. de etillignina, equivalente a 4,39 por 100.

No son calificables de brillantes los resultados obtenidos en la etanolisis y en la reetanolisis del polvo de la drupa resultante de la primera operación. Si, en opinión de Hibbert, hay despolimerización soltándose todas las ligaduras anhidrólicas hasta liberar el monómero, también hay repolimerización, de la que resultan sustancias que quizá no existan naturalmente, produciéndose resinas que afectan la pureza de la etillignina.

Acaso en el desequilibrio entre una y otra actividad se halle la causa de obtener números distintos en el peso de las fracciones con cantidades diferentes de sustancia.

Las cantidades del supuesto monómero y de su producto de oxidación, dismutación y reducción en la cadena lateral propánica no discrepan mucho de las obtenidas por H. Hachihama y S. Jodai (24)

(24) *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1943, 46, 132; *Abstracts*, 1949, 43, 2427 (h).

en hidrogenaciones de maderas blandas, duras y de plantas herbáceas, 0,45 por 100 de acetovanillona calculada sobre lignina base y 1,1 de feniletanol. Compárese con las de siringoilo y guayacilo de la madera de arce (dura) suministradas por Hibbert, 8,20 por 100 del peso de la lignina Klason.

Purificación de la etil-lignina.—Cuando el líquido alcohólico ácido de la etanolisis se vierte sobre agua se separa etillignina; a ésta, antes de ser pesada se lava con benceno para extraer los aceites que puede llevar adheridos. El residuo de evaporar la disolución tiene aspecto de grasa y se funde a 52-54°. Es sustancia neutra, acaso porque está constituida por alcoholes que durante la etanolisis han adquirido un C_2H_5 , y son, por tanto, anhidroles, o ésteres, porque si sus factores son ácidos, también se han esterificado y nos hallamos en presencia de ésteres etílicos. Saponificado el supuesto éster se ha aislado como insaponificable un producto incristalizado, que causa débilmente la reacción del colestol, en unas especies, y en otras carece de ésta. El de melocotón parece compuesto de dos sustancias: una fusible a 45°, y otra a 55°, pero la mayor parte está integrada por ácidos. La de albaricoque se oscurece al calentar; es soluble en ácido acético.

Merece consignarse que es posible aislar una mezcla semejante en la preparación de lignoles después de separados estos productos; al lavarlos con éter de petróleo y evaporar el disolvente queda en el vaso evaporatorio un residuo lípido. En uno y otro caso las sustancias integrantes de este residuo se han liberado en reacciones de cierta violencia.

Trátase de sustancias lípidoideas de naturaleza ácida (palmítico probablemente). El hallazgo no es nuevo en absoluto, porque Clark Hichs y Hawis (25) han separado de la lignina del pino Douglas un compuesto de ácidos y de alcoholes en mayor cantidad y en momentos distintos de separación. Estos colegas encuentran esas mezclas de eicosanoico, dodecosanoico, tetracosanoico y oleico con eisanol-1 y dodecosanol-1, en el residuo considerado como lignina después de separar celulosa, y nosotros en una etanolisis después del pretratamiento con benceno y alcohol metílico que pudieran separar esta mezcla lípidoidea directamente del polvo de los materiales empleados.

(25) *Am. Ch. Soc.*, 1948, 70, 3729.

Los investigadores norteamericanos discuten el origen de estas mezclas grasas, e infieren que no hay prueba alguna de que sean parte integrante de la molécula de lignina, a pesar de haberla extraído de la fracción conceptuada como tal lignina. Quizá sea permitida un poco más de audacia en nuestro hallazgo; si la mezcla referida no integrase una molécula orgánica, los primeros disolventes benceno y metanol lo hubieran extraído, puesto que el sólido de donde se han separado está en condiciones físicas para que un disolvente pueda actuar y, sin embargo, ha sido necesaria la disgregación por medio de ácido clorhídrico a 80° durante cuarenta y ocho y más horas. Tampoco al verter la mixtura sobre agua se ven gotas oleosas, sino que va unido lo lipoideo a la etillignina, que después de seca la cede al benceno.

Probablemente era la sustancia o sustancias ácidas que se han esterificado con el alcohol etílico. El encuentro de una grasa cualquiera o parecida o igual a la integrante de la semilla (todos los estudiados son fruto de semillas oleaginosas), no hubiera sido extraño, porque la grasa pudo sintetizarse de modo simultáneo en la semilla y en la cubierta, pero el hecho de ser distinto y de requerirse una serie de operaciones para su aislamiento prueba indirectamente la existencia de una molécula de mayor magnitud que la lignina, lo cual, por obra de las sucesivas reacciones a que se somete, pierde de modo gradual agrupamientos químicos, que posiblemente estuvieron esterificando oxhidrilos.

En la página anterior se ha expuesto la separación de una mezcla de ácidos y alcoholes diversos en la etanolisis. En el pretratamiento de la madera, para proceder a varias operaciones se la hierve insistentemente con alcohol metílico, que separa una sustancia de aspecto céreo, en cantidad que alcanza en el melocotón la cifra de 2 por 100.

Saponificando el residuo con potasa alcohólica se obtiene un producto insaponificable con rendimiento de 6 por 100 de la cera y ácidos semisólidos en cantidad del 11 por 100.

El índice de yodo de los ácidos es de 33,28, lo cual prueba que existe una mezcla de ácidos saturados y de ácidos eténicos, puesto que la cifra de yodo retenido no alcanza la que fija el ácido oleico.

EPICARPIO

El epicarpio de los frutos analizados está constituido al objetivo de envolver una pulpa azucarada semiblanda. Podría no contener lignina, y algunos investigadores afirman que se halla en tan corta cantidad que no es determinable (26), pero por los datos expuestos en este trabajo contiene cantidad estimable; 16,5 por 100 el melocotón, y 33,31 la ciruela.

La parte principal es pruina y materia péctica. Es evidente que la cifra atribuida a lignina es inexacta, porque su contenido en metoxilo no responde a la característica de una lignina; esta cifra es 1,14 por 100 para melocotón y 1,29 para ciruela.

Hacemos destacar el valor del metoxilo en el polvo seco del epicarpio: 3,5 para el primer fruto, y 2,48 para el segundo, porque ello implica que la materia péctica, los azúcares o anhídrosas son metilados, dato que apoya nuestra opinión relativa a los fenómenos metilantes en la síntesis de la lignina; es decir, que los metilos, al menos en parte, se hallan en la sustancia que al ciclizarse y aromatizarse causa el fenol metilado.

Los ya citados Sinclair y Crandell han separado de las cubiertas de frutos maduros una fracción soluble en alcohol de 80° y otra insoluble: en ésta el metoxilo equivale a 5,72 por 100, pero midiendo el anhídrido carbónico desprendido en la ebullición clorhídrica, encuentran que la relación de metoxilo a carbónico es variable para los diversos epicarpios analizados, y que la pectina pesada es más baja que la calculada por metoxilo y carbónico; lo cual presupone la existencia de otras sustancias metiladas.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Lo que ocurrió en el ejemplo del fruto de la vid, aludido en la parte general, ocurre en los frutos estudiados, en cuanto se refiere al epicarpio, que a pesar de estar constituido por materias blandas hace la impresión por su aparente lignina de ser una madera. Las cifras de lignina son variables desde 16,15 por 100 del melocotón a

(26) SINCLAIR y CRANDELL: *Botan. Gaz.*, 1949, 11, 153.

33 en el de la ciruela ; anomalía explicable por el hecho de ser insolubles en ácidos los etólidos constituyentes de la materia pruinososa del epitelio. El metoxilo de esta lignina es 1,14 y 1,29 por 100. El polvo seco produce 3,05 y 2,48 por 100, respectivamente. Tan pequeña cifra de metoxilo no es de gran valor, porque Hagglund ha encontrado en los hidrolizados de madera de pino, hidratos de carbono metilados, y Schmidt, en xilanas y celulosas procedentes de plantas dicotiledoneas ha descubierto 1 por 100 de metoxilo. También nosotros, en los análisis de epicarpio de melocotón y de ciruela hemos apreciado diferencias considerables en el contenido en aquel radical en el polvo seco respecto de la lignina, que son imputables a la presencia de azúcares metilados o de materias pécticas.

Descartada la anomalía, véase lo que ocurre con los lignoles ; éstos representan la cuarta parte próximamente de la supuesta lignina, 4,38 por 100 ; considérese ahora el endocarpio, el cual contiene una cantidad de lignina que puede estimarse idéntica en las tres especies botánicas : 32,7 por 100 albaricoque, 33 en melocotón y 32,01 en ciruela, es decir, como una madera, pero intermedia entre la madera de pino, con 28 por 100 de lignina, y la de haya, con 39. La analogía no se mantiene exactamente en el metoxilo de la lignina porque no es intermedio, sino inferior a los valores obtenidos en esta materia. El metoxilo de la madera de haya es 22 por 100, y el de la lignina de pino es 16 ; las cifras de aquel grupo para el endocarpio de albaricoque, melocotón y ciruela son, respectivamente, 10,2, 12,64 y 13,66 por 100. Tales son nuestras cifras, pero existen otras, citadas por G. Klein (27) para esos productos naturales que desconocíamos antes de nuestros análisis, y con las que es posible mantener la situación intermedia a que antes nos referimos ; melocotonero, 16,87, y ciruela, 19,18. Estas ligninas se aislaron por extracción alcalina, que disuelve la lignina gracias a sus cualidades fenólicas.

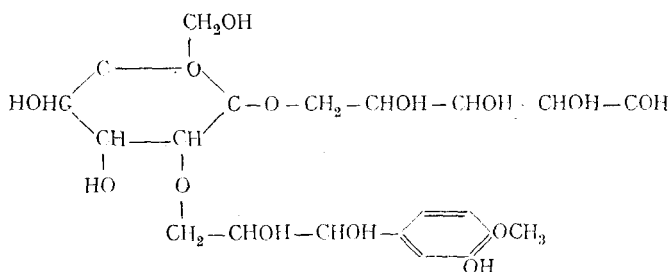
A título de curiosidad se ha analizado el epispermo de albaricoque, que es la membrana córnea y rugosa que recubre la semilla. Esta membrana contiene 24,06 por 100 de lignina Klason, y 2,626 de metoxilo, y el metoxilo de esta lignina representa 3,783 por 100, números evidentemente bajos, porque el epispermo es una fase evolutiva más breve que el endocarpio, y formado con materiales de éste y con los de la semilla.

(27) *Pflanzenanalyse*, 1932, t. 3.º pág. 80.

Para formar juicio aproximado acerca de la composición de cada uno de los materiales, se han sometido a la acetilación, con el fin de averiguar después, el peso de acetilo que hayan adquirido; contando, como es natural, con que hayan fijado aquel grupo tanto los oxhidrilos de carácter alcohólico, como los pertenecientes al fenólico.

En el polvo de endocarpio de albaricoque, después de acetilado se ha determinado el número de acetilos, resultando que fija 25,419 por 100 de CH_3CO . El polvo de melocotón fija 27,18 por 100 de CH_3CO , y el de ciruela 31,07. La composición de los dos primeros acetilados es bastante parecida; en cambio, el de ciruela discrepa en 4 por 100 más.

Supuesta una unidad completa de pentósido-glucósido integrada por una molécula de hexosa, otra de pentosa y una de oximetilhidroxifenilglicerina de p. m. 511 con 9 OH; debe fijar 43 por 100 de acetilo, pero sólo retiene casi la mitad, el endocarpio de albaricoque, algo más el de melocotón y un poco más todavía el de ciruela. En total, se han acetilado seis oxhidrilos. Teórico para nueve oxhidrilos, 43,53 por 100.



Comparando con el acetilo de las ligninas Klason obtenidas de los materiales expresados, se percibe que las de albaricoque y melocotón son de 28 por 100, en tanto que desciende en la de ciruela a 22 por 100. Como las cifras de lignina se hallan en los tres productos, cercanas a 32, 32,7, 33, hay motivo para afirmar que los endocarpios de los dos primeros son iguales y muy parecidos a la ciruela.

Se ha puesto en entredicho la existencia de éster acético en la lignina, como resultante de la producción de ácido en la pirolisis de la madera.

Para juzgar acerca de extremidad tan importante se ha destilado lignina seca con ácido fosfórico al 20 por 100 en corriente de vapor de agua, sin conseguir la volatilización de ácido acético ni de ácido

fórmico que producen algunas maderas. Como nada se ha conseguido, debe inferirse que el endocarpio de los frutos estudiados no contiene ésteres acéticos de carácter fenólico.

Sin embargo, ha causado cierta perplejidad este hecho, puesto en contraste con el siguiente: si en vez de actuar ácido fosfórico se utiliza para la hidrólisis del endocarpio ácido bencenosulfónico al 10 por 100 y se destila en corriente de vapor, se produce ácido acético, en cantidad correspondiente a 5,77 por 100 de acetilo (ciruela). Y si directamente se hace el ensayo con la técnica de Perkin para la evaluación de acetilos, se obtiene una cifra de 4,99 por 100 de acetilo, valores ambos muy semejantes entre sí: para melocotón, 4,24, y para albaricoque, 5,50 por 100.

¿De dónde procederá ese ácido acético? En páginas inmediatas se le atribuirá a materias pécticas, que son acetiladas, y quizá también pueda deberse al desdoblamiento de la glucosamina, que en muchas plantas acompaña a los hidratos de carbono y sustancias de carácter péctico, y a la que se puede hacer responsable de la pequeña cantidad de nitrógeno existente en muchas maderas.

Siguiendo la comparación con los lignoles, los cuales son considerados como productos más puros que las ligninas Klason, se hacen notorias algunas discrepancias.

El endocarpio de albaricoque produce 13,7 por 100, el de melocotón 10,52 y el de ciruela 19,18 por 100. Las cifras de acetilo se mantienen en 20, como en las ligninas de albaricoque y melocotón. No obstante, conviene hacer un distinguo de importancia, la preparación de los lignoles con ácido acético y un ácido mineral, implica, si no una profunda acetilación, al menos una más modesta, que afecta a un número más reducido de oxhidrilos. En efecto, previendo que el lignol fuese un producto débilmente acetilado, se ha determinado en él cuantitativamente el acetilo, y después en el producto de acetilación. El lignol, antes de ser sometido a la acetilación, contiene 11,07 por 100 de acetilo, de suerte que el radical adquirido al acetilar no es 20,7, sino la diferencia entre 20,7 y 11,07, o sea 9,56 por 100.

En consecuencia, no hay razón para esperar una analogía que resuelva el asunto del monómero integrante de las ligninas, entre los lignoles y las etilligninas, productos de la etanolisis y de la reetanólisis de la lignina, puesto que el lignol, tal como se obtiene según la técnica de Pauly, es un producto fuertemente acetilado, mientras

que la lignina de los endocarpios objeto de esta Memoria, como se ha indicado, contiene acetilo en menor número de oxhidrilos.

La lignina debe representar la aglucona de la madera: supuesto que esta aglucona pueda ser una unidad vanílica Freudenberg, tendrá cuatro OH acetilables, tres alcohólicos y un fenólico; adquiere 22,69 por 100 de acetilo la de endocarpio de albaricoque, 20 la de melocotón y 16 la de ciruela. El teórico, para un OH es 16,79, que concuerda con el número hallado para la ciruela; para los otros dos endocarpios supera el número a un OH, pero no alcanza a dos OH. En esta unidad se admiten tres OH en la cadena propánica, pero es conocida la posibilidad de oxidar dos OH alcohólicos en las cetonas correspondientes (unidad de Hibbert); al menos, uno debe oxidarse, porque desde que se comenzó el estudio de la lignina se hizo referencia a un carbonilo en la cadena propánica.

Por consecuencia, en el endocarpio de ciruela, el número de oxhidrilos referido a uno, 16,11 por 100 va de acuerdo con el valor teórico 16,79 por 100.

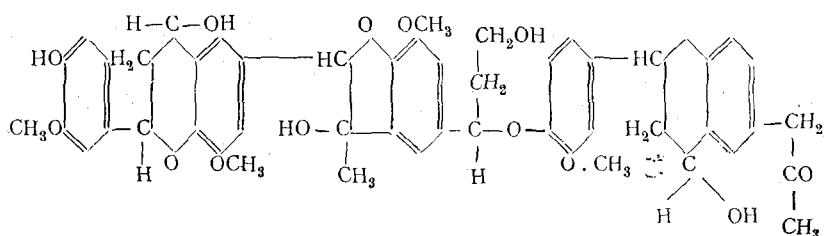
A pesar de todo, conceptuamos el lignol de Pauly en este laboratorio como la sustancia más próxima al monómero respecto a la lignina de Klason; la cifra de acetilo hallada para el lignol de endocarpio de albaricoque es 20,60; por tanto, se aproxima más a un OH que a dos, pero obsérvese que el lignol sin acetilar contiene 11,07 de acetilo, como consecuencia de la actuación del ácido acético durante la preparación de la sustancia; aunque este razonamiento para el modo final de enjuiciar no tiene gran valor, puesto que los acetilos que adquirió durante la obtención los podría fijar al acetilar nuevamente.

Para la fórmula de la escuela canadiense, a base de cinco grupos de fenil-propano, con un enlace anhidrólico, otro furánico y dos piránicos, cuatro metoxilos, cuatro oxhidrilos y un carbonilo, no son tan exactas las acomodaciones. El teórico de acetilo ingresado debe corresponder a 20,01 por 100, valor que encuadra en el de lignina de albaricoque y melocotón, pero que corresponde a cinco acetilos, y en la fórmula sólo existen cuatro oxhidrilos. La consecuencia a deducir es que la fórmula es incierta o existe hidrato de carbono que retiene el acetilo.

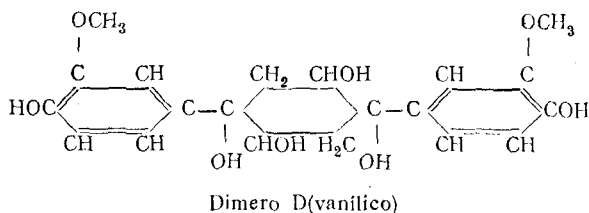
Juzguemos ahora por el lado de los metoxilos con idéntico criterio que en la acetilación. La unidad compuesta de pentosa, hexosa y metoxihidroxifenilglicerina, p. m. 511, tiene como minimum un

metoxilo (unidad vanílica), el polvo de endocarpio produce 5 por 100 (albaricoque) y 7,49 (ciruela), el teórico es 6,06; luego por este lado son concordantes los resultados.

Veamos las ligninas; tienen cantidades diferentes de OCH_3 ; la de albaricoque da un valor de 10,2, 12 la de melocotón y 13 la de ciruela. La unidad de Freudenberg produce 14,48 por 100, de suerte que hay cierta probabilidad de que esta unidad se halle en la ciruela. Conclusión semejante se alcanza con la fórmula de la escuela canadiense, en la que existen cuatro metoxilos, cuyo valor teórico es 14,36 por 100, número concordante con el de la unidad Freudenberg 14,48:



En cambio, las cifras en metoxilo de lignoles de albaricoque y ciruela, van acordes con el dímero D hipotético (vanílico) (de Hibbert, 15,81 por 100 teórico de CH_3O), y, como hemos convenido en que el lignol debe representar la máxima aproximación a la unidad citada, resulta que el metoxilo del lignol de albaricoque es 16,66, 10 el de melocotón y 15,85 por 100 la ciruela; quizá aun tratándose de una madera que es más dura que blanda, debe referirse la diferencia sobre el teórico a que existe alguna cantidad de anhidroldimetílico (siringoilo), cuyo teórico es 25,41 por 100 de metoxilo.



CONCLUSIONES

1.^a Las drupas de albaricoque, melocotón y ciruela contienen aproximadamente iguales cantidades de lignina 32 a 33 por 100.

Las de metoxilo ascienden desde el albaricoque a la ciruela de 5 a 7,5 por 100.

Las de metoxilo de lignina siguen el mismo orden creciente, 11,54 a 13,66 por 100.

Las de metoxilo justifican la colocación de estas drupas entre las maderas de tipo blando y duro.

2.^a La lignina no es equiparable al lignol, porque es sólo un producto más puro, aunque acetilado.

3.^a Se discute la fórmula de la lignina de la drupa en relación con la fórmula de la lignina de la escuela canadiense.

4.^a El lignol no es un monómero constituyente de polímero lignina.

5.^a Los monómeros son aldehídos vanílico y sirínquico entre los aldehídos y vaniloilmetilcetonas y sirínquoilmetilcetonas entre las bicetonas.

6.^a Como predomina el compuesto vanílico sobre el sirínquico, las drupas se hallan más próximas a las maderas blandas que a las duras.

7.^a En las drupas existe un producto lipóidico fusible a 38-38,5°, en el que predominan ácidos, pero existe otra fracción productora débilmente de la reacción del colestol; ambos factores parecen formar parte de la agrupación molecular de la madera.

Universidad de Madrid.—Facultad de Farmacia

* * *

Es un deber testimoniar nuestra gratitud a la Real Academia de Ciencias por la concesión de una beca del Conde de Cartagena a uno de nosotros (J. R. A.) para realizar este trabajo.