

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

*Expediente
Iriarte*

Contribución al estudio

de la

Esencia de Trementina

de algunas especies de pinos de México

T E S I S

PARA EXAMEN PROFESIONAL DE

QUIMICO

JOSE IRIARTE G.

1944

Al "Colegio de México"
Afectuosamente

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Septiembre 25-1944

José Iriarte

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESENCIA DE TREMEN-
TINA DE ALGUNAS ESPECIES DE PINOS DE MEXICO

Tesis que para su examen pro-
fesional de Químico presenta

JOSE IRIARTE GUZMAN

-1944-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Agradecemos la ayuda que se prestó a los
maestros Dr. Fernando Cresco D. y Dr. -
Antonio Madinaveitia al dirigir la --
presente tesis.

Hago también presente el agradecimiento
al Colegio de México por su valiosa ayu-
da durante el carrera.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESENCIA DE TREMEN-
TINA DE ALGUNAS ESPECIES DE PINOS DE MEXICO

Tesis que para su examen pro-
fesional de Químico presenta

JOSE IRIARTE GUZMAN

-1944-

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESENCIA DE TREMENTINA

FINA DE ALGUNAS ESPECIES DE PINOS DE MEXICO

Agradezco la ayuda que me prestaron los maestros Dr. Fernando Orozco D. y Dr. - Antonio Madinaveitia al dirigirme la -- presente tesis.

Hago también presente mi agradecimiento al Colegio de México por su valiosa ayu da durante mi carrera.

II.-Generalidades sobre la esencia de trementina.

III.-Parte experimental:

a.-Pinus hartwegii.

b.-Pinus pseudostrobus Lindl.

c.-Pinus montezumae.

d.-Pinus leiophylla.

IV.-Métodos empleados.

V.-Conclusiones.

VI.-Bibliografía.

I.-INTRODUCCION.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESENCIA DE TREMEN-

TINA DE ALGUNAS ESPECIES DE PINOS DE MEXICO

CAPITULOS:

I.-Introducción.

II.-Generalidades sobre la esencia de trementina.

III.-Parte experimental:

a.-*Pinus hartwegii*.

b.-*Pinus pseudostrobus* Lindl.

c.-*Pinus montezumae*.

d.-*Pinus leiophylla*.

IV.-Métodos empleados.

V.-Conclusiones.

VI.-Bibliografía.

Sin embargo, el carácter empírico de la industria en el país es un obstáculo para el aprovechamiento racional de nuestros pinos: la falta de conocimiento que tenemos de la composición de los aguarrases de diverso origen botánico, hace que la resinaación se realice de un modo poco sistemático, mezclándose productos de propiedades muy distintas. Si se conociera la composición y conociendo las cualidades específicas de los aguarrases de diverso origen, sería más fácil el empleo racional de cada producto para sus aplicaciones más adecuadas. Esto haría posible además la obtención de productos uniformes, el empleo del aguarrás mexicano en síntesis químicas industriales y la refinación adecuada del mismo dentro del país.

Guiado por estas ideas, por la consideración de la enorme potencialidad productiva de México en trementina y consiguientes posibilidades para el desenvolvimiento de la industria en el país, así como por la ausencia casi absoluta en nuestra literatura científica de trabajos dedicados al estudio químico del aguarrás de México, me ha parecido de utilidad contribuir con este trabajo a la realización de un estudio químico sistemático de nuestros pinos.

I.-INTRODUCCION.

Hay en la bibliografía científica de México muchos trabajos dedicados al estudio de nuestros grandes recursos forestales. Muchos de ellos son reportes de exploraciones realizadas en nuestro territorio por eminentes naturalistas compatriotas y extranjeros, y, dada la riqueza de nuestra flora, representan una enorme y valiosa contribución a la Botánica Sistemática (33). Otros de esos trabajos son de carácter ecológico (31), relacionan la distribución de los bosques y su evolución con la geografía del país, estableciendo su importancia en la vida del mismo por la influencia tan decisiva que ejercen sobre el clima y, por último, hay trabajos que señalan las causas de la destrucción progresiva de nuestros bosques y proponen medidas prácticas que tienden a evitar esa deforestación y a organizar una administración adecuada de nuestra riqueza forestal que permita su explotación sin perjuicio de su conservación y desarrollo (30).

Los bosques de Coníferas, por su distribución tan amplia en el país, por la importancia económica de su explotación y por el número de especies y variedades distintas que comprenden, han sido particularmente estudiados desde los puntos de vista citados, biológico y administrativo.

La industria de la trementina, relativamente joven en el país, se ha venido desarrollando poco a poco de un modo casi empírico, y adquiere cada día mayor importancia. Los métodos primitivos del "sangrado", que acababan en poco tiempo con la vida del árbol, devastando los pinares, han sido sustituidos poco a poco por otros más modernos que, prolongando el periodo de explotación, logran a la larga un mayor rendimiento en resina y permiten la conservación del bosque; también ha habido progresos importantes en la tecnología de la industria. Los productos obtenidos se destinan en su mayor parte a la exportación y el comercio de esos artículos crece constantemente.

Sin embargo, el carácter empírico de la industria en el país es un obstáculo para el aprovechamiento racional de nuestros pinares: la falta de conocimiento que tenemos de la composición de los aguarrases de diverso origen botánico, hace que la resinación se realice de un modo poco sistemático, mezclándose productos de propiedades muy distintas. Si se conociera la composición y consiguientemente las cualidades específicas de los aguarrases de diverso origen, sería más fácil el empleo racional de cada producto para sus aplicaciones más adecuadas. Esto haría posible además la obtención de productos uniformes, el empleo del aguarrás mexicano en síntesis químicas industriales y la refinación adecuada del mismo dentro del país.

Guiado por estas ideas, por la consideración de la enorme potencialidad productiva de México en trementina y consiguientes posibilidades para el desenvolvimiento de la industria en el país, así como por la ausencia casi absoluta en nuestra literatura científica de trabajos dedicados al estudio químico del aguarrás de México, me ha parecido de utilidad contribuir con este trabajo a la realización de un estudio químico sistemático de nuestros pinares.

El creciente número de aplicaciones que el aguarrás y la colofonia encuentran en la industria moderna, particularmente en la industria química, y el agotamiento progresivo de algunas regiones productoras extranjeras, originan la importancia creciente -- que de algún tiempo a esta parte va adquiriendo en el mercado mundial la demanda de aguarrás, y hacen más notorias las posibilidades económicas de esa industria en el país y evidente la necesidad de su organización sobre bases científicas.

Además, si por otro lado consideramos la gran variedad en -- composición y consiguientemente en propiedades que se observa en -- aguarrases procedentes de distintos pinos y aún en los que se obtienen de la misma especie botánica cuando crece en distintos climas; y si tomamos en cuenta además la riqueza de nuestra flora en Coníferas, que comprenden muchas especies y variedades casi exclusivas del país, y la diversidad de los climas en que crecen, se -- comprende el interés teórico que tendría además de la utilidad -- que pudiese reportar, un estudio sistemático de la composición -- química de las resinas y aguarrases producidos por cada una de -- nuestras coníferas, que investigara los componentes individuales -- característicos de cada tipo de aguarrás, determinara su proporción relativa y correlacionara las condiciones de desarrollo bajo las cuales crecen estos árboles en México (clima, altura, estaciones, etc.) con los resultados de tal análisis.

Un trabajo de tal naturaleza, sin embargo, por su extensión -- misma y por su complejidad, se sale de las posibilidades de estadística, que sólo intenta contribuir un poco a la realización de tal estudio, examinando la esencia de trementina de algunos pinos mexicanos. Este nombre parece derivarse del nombre persa de la exudación resinosa del *Pistacia terebinthus* L. de Chipre y fué generalizado durante la civilización griega.

Durante el siglo XVII se empleó el término "aqua ardens" para designar tanto a la trementina como al alcohol. Con la misma significación dual se usó la palabra "spiritus". Este nombre se ha conservado hasta nuestros días como "Spiritus terebinthinae" ("spirits of turpentine"). En el año de 1700 se comenzó a usar en Francia la designación "huile aetherée".

El término "Naval Stores" con que se conoce en los países de habla inglesa a la trementina y a sus derivados, el aguarrás y la colofonia, tiene su origen en que el principal uso de estos productos y del alquitrán obtenido de la resina era, hasta mediados del siglo pasado, el calafateo de los buques.

La trementina ("gomme, gallipot o barras", "gun", "turpentine", "terpentin", "miera", etc.) es una óleo-resina, es decir, una exudación vegetal que consiste en una mezcla de resina propiamente dicha y de aceite esencial. El término bálsamo tiene una aplicación menos definida designándose con él generalmente a óleo-resinas que tienen ácido benzóico o cinámico y que al ser destiladas dan cinamato o benzoato de etilo; por ejemplo el Bálsamo del Perú, de Tolú, Benjuí, etc. Hay sin embargo muchas ex--

II.-GENERALIDADES SOBRE LA ESENCIA DE TREMENTINA.

a).-Definición y sinonimia.-La esencia de trementina propiamente dicha o aguarrás es el producto obtenido por la destilación de la oleo-resina exudada por varias especies de coníferas, principalmente Pinus y más raramente Abies, Picea o Larix, cuando se hiere la capa cambial de su tronco después de haber removido la corteza. El mismo nombre se ha usado, sin embargo, con una significación mucho más general, para designar productos obtenidos por métodos muy distintos: en el caso de la esencia de trementina que proviene de países nórdicos como Rusia, Finlandia, etc., generalmente se trata de productos obtenidos por destilación seca de maderas resinosas. En los Estados Unidos se conoce como "wood turpentine" a la obtenida por agotamiento, por arrastre con vapor sobrecalentando o bien por extracción mediante disolventes, de aserrín y otros desechos de maderas resinosas, como los troncos que han quedado en antiguas áreas de explotación, ahora agotadas. El producto llamado "stump turpentine" generalmente proviene de una destilación seca o destructiva de tales desechos de maderas resinosas. Sin embargo, la mayor parte con mucha diferencia, de la esencia de trementina producida en el mundo, se obtiene a partir de la oleo-resina por destilación, quedando como residuo la colofonia o brea.

Los aceites obtenidos por la destilación de las oleo-resinas de varias Abietíneas eran conocidas por los antiguos con el nombre colectivo de "aceite de cedro", aunque posteriormente se generalizó la designación de "esencia de trementina". Este nombre es de origen persa, parece derivarse del nombre persa de la exudación resinosa del Pistacia terebinthus L. de Chipre y fue generalizado durante la civilización griega.

Durante el siglo XVII se empleó el término "aqua ardens" para designar tanto a la trementina como al alcohol. Con la misma significación dual se usó la palabra "spiritus". Este nombre se ha conservado hasta nuestros días como "Spiritus terebenthinae" ("spirits of turpentine"). En el año de 1700 se comenzó a usar en Francia la designación "huile aetherée".

El término "Naval Stores" con que se conoce en los países de habla inglesa a la trementina y a sus derivados, el aguarrás y la colofonia, tiene su origen en que el principal uso de estos productos y del alquitrán obtenido de la resina era, hasta mediados del siglo pasado, el calafateo de los buques.

La trementina ("gemme, gallipot o barras", "gum", "turpentine", "terpentin", "miera", etc.) es una oleo-resina, es decir, una exudación vegetal que consiste en una mezcla de resina propiamente dicha y de aceite esencial. El término bálsamo tiene una aplicación menos definida designándose con él generalmente a oleo-resinas que tienen ácido benzoico o cinámico y que al ser destiladas dan cinamato o benzoato de etilo; por ejemplo el Bálsamo del Perú, de Tolú, Benjuí, etc. Hay sin embargo muchas ex--

cepciones a esta nomenclatura (Bálsamo del Canadá, Bálsamo de -- Oregon, etc.). Las gomo-resinas, como su mismo nombre lo indica, se diferencian de la que nos ocupa en que también contienen go-- mas (chicle, asafétida, mirra, incienso, etc.).

b).-Bosquejo histórico.- (2).-La esencia de trementina es un producto conocido desde muy antiguo por el hombre probablemente el primer aceite esencial con que se comerció en la antigüedad.- Dioscórides ya describe un método primitivo para su obtención y la perfección alcanzada en las lacas y barnices chinos hace suponer que ya se obtenía esencias de las coníferas desde tiempos remotísimos.

Es difícil asegurar en qué región del mundo antiguo se inició la destilación de la trementina. Se ha señalado la región -- del cáucaso como lugar probable de origen de la preparación de la esencia de trementina, aunque la explotación y comercio de la óleo-resina como tal, se hacía en Europa desde tiempo inmemorial, aunque con métodos muy primitivos.

A lo largo de la costa francesa se encuentran troncos de árboles petrificados que muestran las señales claras de su antiquísima explotación para la obtención de resina, y se dice que ya -- los fenicios hacían desembarcos en la costa francesa del Atlántico para procurarse pez y resina.

Vitruvius, un contemporáneo de César, menciona en sus escritos la trementina del alerce, y lo mismo hace Dioscórides, Plinio y Galeno.

El empleo de la trementina en el fuego gregoriano es de conocimiento general.

En la Edad Media el conocimiento del producto se extendió -- hacia la Europa Central, y algo más tarde hacia el Norte de Europa. En el siglo VIII la describió el alquimista Marcus Graecus.- Documentos históricos de 1382 y 1383 revelan que Ricardo II de -- Inglaterra concedió permiso para comerciar con resina dentro de su territorio al Capta de Buch Archanbault de Grailly, de la región de las Landas en Francia.

Desde su introducción como medicamento, la esencia de trementina es citada más frecuentemente por los escritores medievales, como A. Villanobus y R. Lullus del siglo XIII, Saladinus de Asculo y el canónigo Juan de Santo Amando de Doornyk en el siglo XV, y Walter Ryff, Conrad Gesner, Juan Bautista Porta, Valerius-Cordus y Adolphus Occo, del siglo XVI.

Aún cuando la industria de la resinación en la región sudoccidental de Francia se empezó a organizar hacia fines del siglo XVIII (la destilación de la trementina se inició en 1783), -- la protección oficial a los pinos de las Landas es mucho más antigua (ya en el siglo XVII dictaba Luis XIV severas medidas contra los incendiarios de los bosques en 1714, y en 1725 Luis XV).

Los trabajos de silvicultura en Francia son también muy antiguos. Se cita a Louis Desbicy entre los primeros que estudiaron al pino marítimo de la costa occidental de Francia en su relación con el avance de las dunas (°). En 1778 el Barón Charle--roix de Villers sugirió la siembra de pinos para detener la invasión de las dunas. Fué sin embargo Brémontier quien inició con éxito la fijación de la arena, trabajos que empezados en 1803 y finalizados oficialmente en 1864, se continúan hasta nuestro --- tiempo (7). Son también de gran importancia los trabajos de Cham--brelent de 1850 sobre saneamiento de los pinares franceses.

El sistema de recolección que se emplea aún hoy día, con algunas modificaciones, y que consiste en recoger la trementina en un recipiente de barro que se puede ir elevando a medida que la herida se extiende hacia arriba en el tronco del árbol, se atribuye a Serres (1836) aún cuando Hugues fué el primero que lo llevó a la práctica en 1844 en sus propiedades y lo divulgó en la región de las Landas. Esta industria se desarrolló en Francia -- desde entonces hasta ocupar por su importancia actualmente el segundo lugar en el mundo.

En los Estados Unidos la industria de la resinación es relativamente reciente, aunque ya desde los primeros tiempos desde -- las colonias británicas se consideraron las enormes posibilidades que presentaban los recursos del país para el desarrollo de esta industria, como lo indican los reportes de Philip Anadus y--Arthur Barlow hechos a Sir Walter Raleigh en 1584 y el de Herriot en 1586. En este tiempo Inglaterra dependía completamente de los países escandinavos en la adquisición del alquitrán, el aguarrás y la brea ("Naval Stores") necesarios para el calafateo de sus -- buques. En 1608, se enviaron a Virginia instrucciones detalladas respecto al modo de "sangrar" los árboles. La industria tuvo su origen en los enormes y densos pinares de las colonias sul--orientales y se desarrolló especialmente en Virginia y Carolina del -- Norte, a principios del siglo XVIII. En los primeros años los -- métodos eran muy primitivos: la óleo-resina frecuentemente se -- quemaba y se dejaba hervir hasta que el residuo adquiría la consistencia deseada.

El profesor Kalm, viajero sueco que exploró las provincias del Atlántico de las colonias británicas desde Quebec hasta Virginia en 1749-50, cita la preparación del alquitrán y pez únicamente y solo los observadores posteriores hablan de la obtención del aguarrás, como el Dr. Johann David Schoepf, que viajó desde Canadá hasta Florida en 1782-84, y Francois André Michaux, que -- viajó por los Estados Unidos a principios del siglo pasado. La -- producción de aguarrás hacia mediados de ese siglo, carecía de importancia y la producción se dedicaba casi exclusivamente al consumo local. Hacia 1830 la fabricación de aguarrás estaba confinada a la costa y el comercio se hacía principalmente en los puer--

(°) Sobre los movimientos de las dunas véanse los trabajos de M. B. Saint Jours o de P. Buffault, Revue Philomathique de Bordeaux, - 1906.

tos de New Bern y Wilmington; sin embargo, desde esta época en adelante la industria fué creciendo con gran rapidez debido al desarrollo de la industria de pinturas, lacas y barnices y de la del caucho, a la aparición de nuevas aplicaciones que aumentaron el consumo, y a la exención de impuestos de exportación a Inglaterra realizada en 1846.

Este aumento del consumo mundial de aguarrás y sus derivados, trajo como consecuencia una explotación intensiva en las regiones ya establecidas originando su agotamiento y la extensión de la industria hacia otros Estados más al Sur, como Carolina del Sur, Georgia y más tarde Alabama y Mississippi.

La producción máxima de la industria americana de la trementina tuvo lugar a principios de este siglo y aunque esta producción va decreciendo, los Estados Unidos siguen siendo el primer productor en el mundo.

En España, que ocupa el tercer lugar en la producción mundial de trementina, la industria comenzó hacia 1848 cuando se fundó una destilería en Hontoria del Peña, en Burgos. En 1862 se introdujo el sistema de Hugues por Ernesto y Leopoldo Falcon, quienes asistidos por Ruiz y Llorente son los fundadores de esta industria en España. La destilería de Coca es aún la más importante de España y una de las más grandes del mundo. La Duquesa de Denia estimuló mucho la industria organizándola en sus propiedades en 1871. La derogación del derecho de importación de Francia en 1879, fué un obstáculo para el desarrollo de la industria española. En 1898 se fundó la "Unión Resinera Española" que aún actualmente controla la mayor parte de la producción nacional y toda la exportación.

En otros países, entre ellos México, la industria de la resinación es relativamente joven, no amerita una reseña histórica y se describirá a grandes rasgos su situación actual más adelante.

c).-Origen Botánico.--Como queda dicho la trementina se obtiene de varios géneros de orden coníferas (Pinus, Abies, Picea, Larix, Tsuga, etc.) aunque el género Pinus es el que reviste mayor importancia económica.

Este género es el único constituyente de la tribu Pineas de la sub-familia Abietoideas de la familia Pinaceas o Abietaceas del orden Coníferas, de la clase Gimnospermas o Resinosas de las Fanerógamas, y los caracteres de grupo de la tribu son los siguientes (17):

Hojas reunidas en grupos de dos a cinco, raramente solitarias o agrupadas en más de cinco, en una vaina común; escamas del cono ordinariamente umbilicadas en su cara exterior, persistentes; ramificación verticilada.

Las características que definen el género Pinus L. (1737) -

En los Estados Unidos de América se explotan fundamental-

(Sinónimos: Pino, Pine, Pin, Kiefer o Föhre) son:

Arboles, a veces arbustos; cima habitualmente cónica, al menos en la juventud; ramas ordinariamente verticales; ramificación frecuentemente dística; yemas escamosas, frecuentemente resinosas; hojas persistentes, reunidas en grupos de dos a cinco, raramente solitarias o en más de cinco, en una vaina común, a veces rápidamente caduca, aciculares, de sección triangular o hemisférica, frecuentemente dentadas en los bordes; hojas unisexuadas, monoicas; flores masculinas rodeadas en la base de pequeñas escamas membranosas y con numerosos estambres, cada uno de los cuales lleva dos sacos polínicos; flores femeninas compuestas, en la base, de algunas escamas membranosas estériles, de hojas carpelares espiraladas, biovuladas, y de bracteas pequeñas; cono ordinariamente dirigido hacia la base de la ramificación, formado de bracteas que se marchitan o desaparecen y de escamas leñosas, estrechamente imbricadas, prismáticas, cuneiformes en la base, a veces delgadas y aplastadas, más frecuentemente abultadas en el vértice y una especie de apófisis (escudete) frecuentemente piramidal, en medio del cual hay una depresión (ombligo) sustituido a veces por una porción aplanada o aún por una protuberancia, que lleva frecuentemente un punto fino (mucrón) o un gancho robusto; cada escama fértil contiene dos semillas; las escamas se pierden en la madurez, pero generalmente persisten; semilla ovoide, comprimida, envoltura poca, generalmente dura, provista de una ala generalmente muy desarrollada, más raramente muy reducida y aún a veces nula; maduración en dos o tres años; germinación epigea; 16 o 17 cotiledones.

El género comprende como unas 80 especies distribuidas todas en el hemisferio norte, con excepción del *Pinus Merkusii* que se encuentra más al sur del ecuador, en las Islas de la Sonda; son árboles de climas fríos o templados.

Como una reseña rápida de las especies y variedades más importantes que se explotan en el mundo para la obtención de esencia de trementina, citaré brevemente las siguientes:

En Francia se explota principalmente el *Pinus pinaster* Solander (1789) *P. marítima* Poir (1804) también llamado pino marítimo, pino de las Landas, pino de Burdeos, pino de Corté, "cluster pine", "Seestrandkiefer, Igel-föhre". Habita en la región mediterránea y en el Sur-oeste de Francia, en Portugal y en Marruecos. Comprende muchas razas que a veces han sido consideradas como otras tantas especies o sub-especies. Ocupa un 7 % de los bosques franceses y entre sus caracteres más notables se encuentra su poca resistencia a los grandes fríos. Las heladas del invierno de 1708-9 y de 1879-1880 hicieron perecer un gran número de árboles en Solóña y en la región de París.

Este pino es el mejor productor de resina en Europa; es particularmente adecuado a ese propósito debido a su crecimiento rápido y buen rendimiento en resina.

En los Estados Unidos de América se explotan fundamental-

mente dos especies para la producción de resina:

El llamado "Southern long leaf yellow pine", "Long leaved - or southern pitch pine", (*Pinus pallustris* Mill. o *Pinus australis* Michx.) y el llamado "slash pine", "Cuban pine" o "swamp pine" (*Pinus caribaea* Morellet, *Pinus cubensis* Grisebach o *Pinus heterophylla* Ell.)

Hay en ese país unas 37 especies de pinos pero de ellos los citados son los más importantes en la industria de la resinación en los Estados Unidos. Entre los dos producen un 75 % de la producción de aguarrás y colofonia en los Estados Unidos.

El "long leaf yellow pine" tiene los siguientes sinónimos - vulgares: "Georgia pine" y "pino inglés".

El nombre de "slash pine" se emplea también frecuentemente para el *Pinus Elliottii* por ser muy parecido al *P. caribaea*, lo cual ha hecho difícil distinguirlos pero el primero se encuentra asociado generalmente con el ciprés *Taxodium imbricatum* cosa que nunca sucede con el segundo. El pino cubano presenta sobre el -- "long leaf yellow pine" la ventaja de su crecimiento rápido, lo cual hace más fácil la reforestación con este árbol.

Además de los pinos citados hasta aquí, de los cuales procede la mayor parte de la producción mundial de aguarrás, se explotan actualmente muchos otros aunque en mucho menor escala.

En Francia se resina en pequeña proporción el *P. halepensis*, también llamado pino de Alepo, pino de Jerusalem y pino blanco. Se han hecho ensayos de resinación sobre el pino silvestre, *P. sylvestris*, el pino laricio austriaco o pino negro (*P. laricio* Poir, *P. austriaca* Host.) y el *P. pinea* Lin. ("pin franc", "pin pignon", "pin parasol") aunque sin buen resultado. También se ha ensayado el pino laricio de Córcega (*P. laricio* Poir, *P. corsicana* Lond.) pero debido al lento crecimiento de este pino se ha abandonado su resinación.

En los Estados Unidos se explotan también los pinos siguientes aunque en menor escala que los ya citados:

El *P. echinata* Mill. (*P. mitis* Michx.) llamado "Short leaf-pine" aunque la mayor importancia de este pino está en la industria de la madera.

El *P. taeda* Lin., conocido como "Loblolly pine", "Rosemary-pine", "Swamp pine", y "Oldfield pine".

El *P. glabra* ("Southern spruce pine", "White pine", "Botton pine", etc...).

El *P. ponderosa* Laws. ("Western yellow pine" de California)

El *P. ponderosa scopulorum* Eng. ("Western yellow pine" de Arizona) etc.

En España se resinan principalmente tres pinos:

1.-El *P. marítima* conocido como pino gallego, pino rodeno, pino negral, pino marítimo, pino bravo, pino de Flandes, etc. -- que da a menudo rendimientos en resina muy superiores a los obtenidos en la región de las Landas.

2.-El *P. halepensis* (pino de Alepo o pino carrasco).

3.-El *P. Laricio* Poir. (Pino laricio, pino salg^areño, pino negral, pino blanco, pino pudio, pino ampudio, etc.).

Se han hecho experimentos con el *P. alba*; el *P. pinea* (pino doncel, manso, vero, real, etc.) no se resina actualmente. También se han ensayado el pino silvestre (*P. sylvestris*) y el pino de montaña (*P. montana* Mar.).

Casi toda la esencia de trementina rusa proviene del *Pinus sylvestris* (el "scotch fir") que también se explota en otros países nórdicos. Crece principalmente en Rusia, Siberia, Finlandia y Polonia. También se resina en Rusia el *Pinus ledebourii*; se han hecho experimentos con el abeto ruso *Picea excelsa* Link. y con el pino de Crimea (*P. laricio* sin. *pallasiana* Lam.)

En Grecia se resina el *P. halepensis* Mill. Este pino es exclusivamente mediterráneo, crece en el sur de Europa, en Argelia y en Asia Menor.

En Portugal se explotan principalmente el *P. marítima* y el *P. pinea* L.

En Austria el *Pinus nigricans* Host. (*P. austriaca* Link.) o pino negro ("Schwarze Föhre") y el *P. laricio*.

En Hungría el *Pinus pumilio* Strasburg. La trementina de Alsacia proviene del *P. picea* o *pectinata* (*Abies excelsa*), el llamado pino plateado ("Silver fir").

En Alemania se resinan el *Pinus sylvestris* en pequeña escala y también el *Pinus rotundata*.

En Asia se resina en la India el *Pinus longifolia* Roxb., el llamado "Chir pine". Se han hecho experimentos de resinación en otros pinos como el *P. Merkusii*, el *P. Khasya* Royle. y el *P. excelsa* Wall. (el pino del Himalaya, "Blue pine" o "Kail pine"); en la Indo-China el *P. massoniana* Lambe. y el *P. Merkusii*. En las Indias Holandesas Orientales este último pino, en el Japón el *P. thunbergii*, y en Australia y Africa del Sur el *P. marítima* y el *P. insignis*.

En el Canadá se han hecho experimentos hasta ahora sin resultado con el *Pseudotsuga taxifolia* Britt.

En México ha y muchas especies y variedades de pinos (15) -- que crecen a alturas singularmente elevadas (arriba de 1,500 me-

tros sobre el nivel del mar) pero se han ensayado pocas como productoras de resina. Las más importantes en este aspecto son (34)

Pinus leiophylla (pino chino)

P. ponderosa.

P. chihuahuana

P. teocote (jalocote)

P. hartwegii

P. montezumae

P. oocarpa

P. ayacahuite (ocote blanco)

P. arizónica

P. coulterii

P. altamirani (*P. lawsoni*)

P. pseudostrobus (pino lacio)

Los mejores pinares para la resinación se encuentran en los Estados de Michoacán, Guerrero, Jalisco y Durango.

El área cubierta por coníferas en México, (16) comprende: -

Un cinturón de 800 millas de largo y de anchura variable entre 40 y 150 millas a lo largo de la Sierra Madre Occidental desde el límite con Arizona hasta Michoacán a través de Sonora, Chihuahua, Durango y Jalisco; otro cinturón en la Sierra Madre del Sur a través de Guerrero, Oaxaca y Chiapas y que se extiende hacia Guatemala; y, por último, en la Sierra Madre Oriental, y corriendo desde Nuevo León hasta Puebla hay otra cadena de bosques de Coníferas aunque mucho más estrecha que las otras.

Aunque existen en México muchos géneros de Coníferas, el género *Pinus* es el más abundante y los pinares representan solos por lo menos tanto como los bosques reunidos de cualquier otro género de Coníferas y aún de cualquier otro orden vegetal. Entre los otros géneros de Coníferas el género *Abies* es tal vez el más importante: los abetos u oyameles forman densos bosques comprendidos entre alturas desde 1,200 hasta 3,300 metros, desde San Luis Potosí y Jalisco hasta Guatemala. La especie *A. religiosa* es de las mejores coníferas mexicanas.

d).-Explotación.--La industria de la resinación tal como se ha realizado hasta hace pocos años es relativamente sencilla y comprende las operaciones siguientes:

1o.-Recolección de la resina.

2o.-Tratamiento de la misma antes de destilarla.

3o.-Destilación.

4o.-Refinación.

En nuestro país solamente se realizan las tres primeras operaciones y a veces solo la primera, pues es frecuente la exportación de la resina cruda.

I.-Recolección de la resina.

Los métodos de recolección o sistemas de "sangrado" han sido objeto muy especial de estudio en los últimos tiempos por su influencia tan decisiva en el rendimiento de la producción de resina y en la conservación de los bosques.

Un ejemplo de explotación racional es el sistema seguido en Francia desde principios del siglo pasado: el método seguido en la región de las Landas desde tiempo inmemorial, consistía en -- cavar un agujero ("le Crot") en la tierra, al pié del árbol, donde se reunía la trementina que escurría de una herida hecha en el tronco; pero al ir agrandando la herida o "carre" hacia arriba, se iba haciendo naturalmente más grande el camino que tenían que recorrer las gotas de trementina para llegar al depósito, lo cual originaba que se desecaran por la influencia del viento y del calor, evaporándose una parte del aguarrás y oxidándose la trementina en cierta proporción por lo cual tomaba un tinte oscuro. Los productos de la destilación de la trementina recogida mediante este sistema, eran consiguientemente de baja calidad.

En el año de 1844 Hugues, un productor francés de resina, puso en práctica en sus propiedades un método de "sangrado" nuevo, que consistía fundamentalmente en recoger la oleo-resina en un cacharro de barro cocido que podía irse desplazando hacia arriba a medida que se agrandaba la herida por su borde superior, evitando así automáticamente todos los inconvenientes que presentaba un recorrido tan largo de la resina antes de llegar al recipiente colector. El sistema de Hugues, que demostró aumentar notablemente el rendimiento de resina, se popularizó en Francia -- debido a la fuerte elevación del precio de este producto durante la guerra de secesión (de 66 francos que costaba la barrica de resina en 1860-61, llegó a venderse de 120 a 240 francos en 1863 y de 202 a 280 francos en 1864), que impidió la importación de este producto de los Estados Unidos.

Este sistema, con algunas modificaciones y mejoras que tienen como fin primordial efectuar la resinación en condiciones -- que permitan el máximo rendimiento, sin afectar a la conservación del bosque, se conoce con el nombre de "sistema francés de resinación o sistema Hugues", y ha sido objeto de considerable -- investigación aún en sus detalles más insignificantes. A continuación se describirán rápidamente algunos detalles de este sistema:

El "sangrado" ("gemmage") se inicia a los 25 años de edad -- del árbol, dejando una cierta proporción de árboles sin "sangrar para explotarlos como madera de construcción, y no se resinan -- sino hasta que tienen 30 centímetros de diámetro. A principios de marzo se hace el "desroñe" o limpia, que consiste en descortezar en la base del árbol, sin tocar la albura, una superficie -- donde se va a abrir posteriormente la "cara". Esta operación se realiza dos o tres semanas antes de abrir la "cara" y se dice -- que tiene por objeto que los rayos solares exciten la producción de resina en la superficie descubierta. Con un hacha de hoja pla

na ("escoda") se hace entonces la "apertura de la cara" haciendo una herida en la albura ("le carre") que tiene originalmente las siguientes dimensiones: 9 centímetros de ancho, 4 centímetros de alto y 1 a 1.5 centímetros de profundidad. Debajo de esta herida se hace una incisión con un instrumento especial (hacha en forma de media luna) y en ella se fija una lámina rectangular de zinc de 15 centímetros de largo por 3 a 4 de ancho, y doblada en el centro formando un ángulo de 120° hacia arriba, llamada visera ("crampon") por donde escurre la oleo-resina hacia un cacharro de barro cocido vidriado por dentro ("le pot"), que se fija debajo de ella mediante un clavo, atorando su borde superior en la visera.

Durante toda la estación calurosa (de marzo a octubre) "se refresca" semanalmente (o en periodos que varían de acuerdo con la secreción de resina, pues la temperatura ambiente influye mucho la abundancia de tal secreción; así, mientras que en los meses de calor se refresca la herida y se recoge la resina del cacharro cada cuatro o cinco días, en el invierno sólo se puede hacer esto ventajosamente cada cinco semanas) la herida hecha (operación llamada "raspa o rebana", ("piquage") mediante un hacha especial ("hachot") aumentando la altura de la misma en un centímetro cada vez. Esta operación tiene por objeto volver a abrir los canales resiníferos tapados por la resina que se endurece debido a la evaporación y oxidación y abrir otros nuevos en la parte superior de la herida.

La forma de la "cara" francesa es la de una U mayúscula invertida y tiene las siguientes dimensiones (11):

PERIODO DE EXPLOTACION	LONGITUD	ANCHURA
1er. año-----	60 cmts.	9 cmts.
2o. "-----	125 "	9 "
3o. "-----	210 "	8 "
4o. "-----	300 "	7-8 "

Estas dimensiones son controladas mediante una regla especial ("le carrémetre").

En la época de calor, cuando la vitalidad del pino está en su máximo, el rebanado se hace cada cuatro o cinco días (generalmente 40 veces al año). Al principio se usaba una escalera de tipo especial ("tchanque") para "refrescar" las "caras" que se había elevado demasiado, pero después se sustituyó por una herramienta de mango largo ("rasclet").

El recipiente de barro, que tiene una capacidad de un cuarto de litro, aproximadamente, se va elevando a medida que la herida se extiende hacia arriba (una o dos veces al año) de tal modo que se acorte el camino que recorre la resina para llegar a él, disminuyendo así las pérdidas de aguarrás por evaporación, y la oxidación de la resina.

La primera "cara" francesa se hace en el lado oriente del árbol, que es el más protegido contra los vientos, y se explota del modo indicado durante cuatro años, al final de los cuales, si se desea preservar la vida del árbol, se le deja descansar durante otros cuatro años y luego se abre una segunda "cara" a 120° de la primera, y se repite todo el proceso varias veces habiendo varias "caras" según el diámetro del árbol (en árboles de 30 a 45 centímetros de diámetro normal se abre solamente una "cara", en los de 50 a 60 centímetros de diámetro se abren dos "caras" y de 60 centímetros en adelante se abren 3 "caras" o más). La tercera "cara" se abre a 120° de la segunda, la cuarta y quinta caras se abren a ambos lados de la primera y la sexta a la mitad de la distancia entre la segunda y la tercera. El resultado final es pues, seis heridas simétricamente colocadas a ambos lados del diámetro norte-sur del tronco.

Con este sistema de "sangrado" puede conservarse la vida del árbol hasta por 50 años ("gemma a vie"), de los cuales aproximadamente 40 representan el periodo de resinación. A los árboles viejos o a los que se destinan a la industria de la madera, se les hacen varias heridas simultáneamente haciéndolos perecer en pocos años ("gemma a mort"). Al mismo tiempo se realiza una reforestación adecuada de modo que el bosque se conserva siempre en completas condiciones de productividad, a pesar de las operaciones de los aserraderos y de los molinos mecánicos de pulpa para papel.

Al hacer el "rebanado" semanario de la "cara", se vacía el contenido de los recipientes en botes raspando el cacharro con una paletilla de acero. Aproximadamente unas cinco a ocho veces anuales, se lleva a cabo el envío de la resina recogida a los centros de recolección ("l'amasse").

El rendimiento anual por árbol y por "cara" varía con la edad, la especie, el terreno, la altura, la espesura, etc., siendo como término medio 1-1/2 a 2 litros de trementina. Está grandemente influenciado por la humedad y temperatura ambientes. Una recolección frecuente aumenta el rendimiento en aguarrás evitando su evaporación.

Se han propuesto diversas modificaciones a este sistema que tienden a suprimir el uso de clavos por el deterioro que causan en las herramientas al renovar la herida, a evitar la evaporación usando recipientes cubiertos, respecto al material y forma de los recipientes, etc., con objeto de facilitar la manipulación y disminuir las pérdidas, pero no han logrado generalizarse hasta ahora.

En los Estados Unidos se seguía originalmente el sistema de "sangrado" llamado "box system", pero actualmente se ha abandonado, debido a los estragos que estaba causando en los bosques americanos, ocasionando una enorme desforestación.

El método consistía en términos generales en labrar una --

cavidad ("box") en el tronco del árbol, cerca de la base, profundizando hacia el centro del mismo y hacia abajo en un ángulo de 36° con la horizontal. Las dimensiones de esta cavidad -- eran por término medio 12 pulgadas de altura y 7 de profundidad en los árboles maduros y su capacidad de un litro, aproximadamente. El número de estos huecos que se cavaban en un árbol, variaba con su tamaño, desde uno solo en los árboles jóvenes hasta cuatro en los más grandes. Generalmente se hacían -- dos cavidades en cada árbol. Estas cavidades se hacían en el -- invierno o al principio de la primavera. En abril se descortezaba la superficie del tronco situada inmediatamente arriba de la cavidad labrada hasta una altura de un pie, aproximadamente, del borde inferior de la misma. Después de descortezar se rebataba ("hacking") quitando viruta de la albura mediante una hacha hasta una profundidad de $3/4$ de pulgada, aproximadamente. El borde superior de esta herida se hacía en forma de V. Durante toda la temporada de resinación (de marzo a octubre) y aproximadamente cada una o dos semanas, de acuerdo con la secreción de la resina, se extendía esta herida hacia arriba, más o menos media pulgada en cada ocasión quitando más corteza y albura ("chipping").

La oleo-resina que se acumulaba en la cavidad labrada en el árbol se recogía aproximadamente cada mes durante la temporada de resinación mediante una cuchara plana, reuniéndola en cubos de madera y más tarde en barriles.

El siguiente año se volvía a trabajar la misma herida o -- bien se abandonaba abriendo una nueva en otra parte del tronco, en la segunda o tercera temporada. La trementina obtenida de la misma herida durante años sucesivos, bajaba grandemente tanto en calidad como en rendimiento. La obtenida durante los primeros dos o tres meses de la primera temporada era casi incolora ("virgin dip") y muy rica en aceite esencial, mientras que la que se obtenía en las temporadas que seguían era mucho más oscura y viscosa. La oxidación, que llegaba a un máximo en los meses calurosos (junio, julio y agosto) se suspendía casi completamente en el invierno desde fines de octubre).

Al fin de la temporada se recogía la resina endurecida -- por la oxidación y la evaporación ("scrape").

Este método presentaba las siguientes desventajas:

Aumentando cada año la superficie que tenía que recorrer la oleo-resina para llegar a la cavidad colectora (primer año 15 pulgadas, 2o. año 30, 3er. año 45, 4o. año 60) había pérdidas considerables de aguarrás por evaporación y la resina se oxidaba endureciéndose y colorándose, bajando por lo tanto la calidad de la colofonia y del aguarrás que se obtenía de ella.

La profundidad de la herida hacía disminuir rápidamente -- la vitalidad del pino, matándolo prematuramente (a los cuatro a seis años).

La debilidad mecánica de los árboles así semi-cortados en su base, hacía que los vientos los derribaran fácilmente.

El peligro de incendio en este sistema de resinación era enorme dado el carácter fácilmente combustible de la madera resinosa.

Debido a que el zacate aumenta ese peligro enormemente en el invierno, se arrancaba hasta una distancia de una yarda, aproximadamente, del árbol; pero se ha demostrado que esa medida perjudica notablemente a la vitalidad del bosque.

Los árboles caídos y abandonados favorecían el desarrollo de insectos destructores del bosque.

Si a todo esto agregamos el crecimiento lento del "long leaf pine", se comprende la destrucción tan grande realizada en los pinares americanos que hizo abandonar este sistema de resinación, adoptando otros más racionales y organizando la industria de un modo mejor (11):

En 1851 de Bow propuso algunas mejoras a los sistemas entonces en uso, pero no se hizo nada práctico sino hasta 1869 cuando Pudigon hizo algunos experimentos en pequeña escala, que como muchos posteriores, no lograron generalizarse.

En 1895 Schüler realizó experiencias en 60,000 árboles haciendo ver que el rendimiento en oleo-resina aumentaba considerablemente usando un cacharro que cambiaba de posición durante la temporada como en el sistema francés, pero debido al costo de instalación, el nuevo sistema no logró generalizarse tampoco entonces.

El verdadero intraductor del sistema francés en los Estados Unidos fué C. H. Herty en 1916. Este sistema, con algunas modificaciones, se sigue actualmente en los Estados Unidos con el nombre de "cup and gutter system". En este método la resina se recoge en un cacharro de barro cuya posición va elevándose de acuerdo con la extensión hacia arriba de la herida en el árbol. La herida es poco profunda (aproximadamente una pulgada) y se va agrandando quitando periódicamente bandas de corteza en la forma de una V, de su parte superior. De este modo se abren los conductos resiníferos sin afectar la vitalidad del árbol. La resina que escurre se conduce al cacharro mediante dos láminas metálicas de 6 a 12 pulgadas de largo y aproximadamente 2 de ancho, que se encajan perpendicularmente en el árbol formando un ángulo de 60° con el eje principal del tronco, de tal modo que forman entre sí un ángulo de 120°, abierto hacia arriba. Pero además, una está ligeramente más elevada que la otra (una a dos pulgadas) de modo que la resina que se junta en ella cae después a la más baja y de ahí al cacharro. Las incisiones periódicas en el borde superior de la herida se hacen al principio de 1/4 a 1/2 pulgada de ancho y de una a 1-1/2 pulgada de profundidad y más tarde algo más severas (de 3/8 a 1/2 pulgada de profundidad y 1/8 a 3/16

de pulgada de ancho). Esto estimula la formación de conductos resiníferos en la región del tronco que está arriba de la herida.

Mientras que en el "box system" el árbol moría en cuatro o cinco años, con este método se puede resinar hasta durante 15 o 20 años, al cabo de los cuales el árbol se derriba para utilizar su madera, que al contrario de como se pensaba antiguamente, es de buena calidad. El método, además, presenta las ventajas de -- permitir el "sangrado" ("tapping") de los árboles jóvenes y ceder una resina mejor, es decir, de mejor calidad y más uniforme. Mientras que en el método antiguo de resinación disminuía rápidamente el porcentaje esencial en la óleo-resina, con ese sistema se obtiene un término medio muy constante de 21 % de aguarrás. -- La cantidad de resina endurecida ("hard scap") que se recoge -- es relativamente pequeña y la calidad de la colofonia es mejor y más uniforme debido a la pequeña cantidad de materias extrañas -- que contiene y a su poca oxidación y coloración.

El rendimiento en trementina aumenta aproximadamente en un 23 % y mediante una organización de la industria y una reforestación apropiadas, el método permite la conservación del bosque, -- además de disminuir el peligro de incendio y de destrucción por el viento.

Todas estas ventajas y la intervención del Gobierno hicieron que el método se generalizara rápidamente desde hace unos 25 años en los Estados Unidos. Desde entonces el asunto ha estado -- en constante investigación en ese país, a cargo del "U. S. Forest Service" y del "Pine Institute of America". Wilbur R. Mattson (11) investigó el rendimiento en trementina en relación al -- diámetro del árbol, demostrando que en el caso del "long leaf -- pine" de Georgia del Sur, el rendimiento de un árbol de 12 pulgadas de diámetro es aproximadamente cinco veces mayor que el de -- uno de 7 pulgadas de diámetro, haciendo evidente la ventaja de -- dejar madurar el árbol antes de iniciar la explotación. La investigación más completa en relación a sistemas modernos de resinación, es la realizada por Elcise Gerry (11).

Actualmente se siguen varias modificaciones del sistema descrito, en los Estados Unidos. En algunas de esas modificaciones se hace una "cara" relativamente delgada y sin usar visera se -- recoge la resina que escurre directamente en un recipiente rectangular alargado de aluminio o hierro galvanizado; en otras modificaciones la resina que escurre de dos "caras" se recoge en -- un mismo recipiente. La modificación llamada "low chipping process" es de las que están siendo mejor acogidas y consiste fundamentalmente en comenzar el "sangrado" muy cerca de la base del -- árbol (a 7 centímetros del suelo) y extenderla hacia arriba más lentamente de lo que se acostumbra, haciendo incisiones muy pequeñas cada vez. Es interesante que mientras que las operaciones del "sangrado" estimulan la formación de células formadoras de -- resina hasta 6 o 9 pies más arriba de la herida, ese efecto en -- el plano horizontal no llega más allá de 2 o 3 pulgadas, aún --- cuando es más marcado hasta un pie hacia arriba de la herida.

A diferencia de las "caras" francesas, las americanas son generalmente muy anchas; su número varía con el grueso del árbol. La capacidad, diseño y material de los recipientes colectores, así como la organización de la recolección, son también muy variables.

Gilmer ha propuesto adoptar un sistema de resinación en el cual la "cara" es sustituida por dos túneles taladrados cerca de la base del pino y que conducen la óleo-resina que se reúne en ellos a una cavidad común a ambos, donde desembocan, no muy profunda y comunicada con un frasco de vidrio cerrado. De este modo se obtiene trementina hasta de 30 a 32 % de contenido de aceite-esencial, pero el costo de instalación y la poca experimentación realizada hasta hoy no parecen ser suficientemente convincentes para garantizar el abandono de prácticas ya establecidas.

Actualmente (26) se están ensayando en los Estados Unidos métodos químicos de estimulación de la secreción de resina que, cuando menos hasta ahora, parecen dar buenos resultados. El procedimiento consiste en esencia en bañar la herida fresca semanalmente con una solución de sosa al 25 % o bien cada dos semanas con una solución al 40 % de ácido sulfúrico. Se dice que con el tratamiento con ácido sulfúrico aumenta la secreción de óleo-resina en un 20 a 38 % y con el tratamiento con sosa aumenta hasta en 49 % tal rendimiento.

En México la industria de la resinación es relativamente joven y los sistemas de "sangrado" usados al principio eran muy primitivos. El sistema llamado "de cajete" es en esencia el "box system" americano. Se desprendía una porción considerable de la corteza y de al albura del pino hasta formar una herida más o menos profunda, según el diámetro del árbol, que se extendía con el hacha hacia arriba hasta una altura no menor de medio metro, formando en su base una especie de cajete en donde se reunía la trementina, que se recogía periódicamente con una cuchara especial. Como se sabe éste sistema produce mucha resina al principio, pero acabando en poco tiempo con la vitalidad del pino, disminuye a la larga la productividad del bosque causando grandes estragos en el mismo y favoreciendo la acción destructiva de otros agentes como el viento, el fuego y los insectos. Por estas causas este modo de explotación está prohibido por la Dirección Forestal y de Caza, que ha hecho oficial y obligatorio la adopción del sistema francés de resinación ya descrito. Este sistema se realiza actualmente con éxito en los Estados de Michoacán, Jalisco, México, Puebla y Durango.

II.-Tratamiento de la resina antes de destilarla.

Si la resina se destila tal como viene del campo, la colofonia que se obtiene contiene todas las materias extrañas sólidas que la acompañan y además queda muy coloreada. Aún cuando esta colofonia puede purificarse después por filtración, el producto resultante es de baja calidad (brea). Por ello es necesario someter previamente la resina a una purificación que generalmente se

realiza de dos modos:

1.-Por filtración, que se eliminan únicamente las materias sólidas.

2.-Por sedimentación a una temperatura suficientemente alta para mantener la óleo-resina completamente líquida. Este procedimiento, que es el más corriente, elimina también el agua.

La filtración puede realizarse en frío aplicando presión, o bien en caliente. En este último caso se usan a veces máquinas centrífugas (10).

III.-Destilación.

Los métodos utilizados en la separación de la parte volátil de la óleo-resina del pino son tres fundamentalmente (7):

1.-Destilación directa.

2.-Destilación al vacío.

3.-Arrastre con vapor de agua o mediante un gas.

Los aparatos empleados pueden dividirse en:

1.-Aparatos a fuego directo.

2.-Aparatos mixtos.

3.-Aparatos a vapor, intermitentes.

4.-Aparatos continuos, a vapor.

Antiguamente se destilaba simplemente la trementina en retortas de hierro, a fuego directo, condensando mediante un serpentín los productos volátiles. Cuando la temperatura llegaba a unos 158° comenzaba a destilar la esencia y hacia 180° a descomponerse. Debido a la dificultad de realizar un calentamiento uniforme, la temperatura se elevaba fácilmente más de lo debido, obteniéndose un aguarrás contaminado con colofonia, coloreado y de olor desagradable, y una colofonia oscura y de baja calidad.

Más tarde se empezó a destilar la resina con agua en retortas de cobre calentadas a fuego directo, procedimiento empleado aún en muchos lugares. Cuando la temperatura llega a unos 140° , se agrega más agua introduciendo un chorro por la parte superior de la retorta; esto evita un calentamiento excesivo y ayuda a completar la separación del aceite esencial. La temperatura sube poco a poco hasta $160-70^{\circ}$ C. La colofonia se hace salir mientras está todavía fundida y es también bastante oscura; se obtiene un rendimiento en aguarrás algo mayor que con otros procedimientos y tiene un color verdoso debido a la presencia de sales de cobre.

En los aparatos mixtos se utiliza vapor de agua para separar el aguarrás; pero también se calienta a fuego directo.

La introducción de agua y vapor al mismo tiempo fué propuesta por primera vez por Ramondou y Venot (11); de este modo se obtiene una colofonia menos colorida.

En los aparatos llamados "a vapor", tanto el arrastre como el calentamiento se realizan mediante vapor.

El uso de vapor sobrecalentado a alta presión fué propuesto por Lacombe y Dalbouze (11). A una presión de ocho atmósferas se obtiene una temperatura de 171° C. Estos métodos indirectos de calentamiento tienen la ventaja de disminuir el peligro de incendio y de realizar un calentamiento más uniforme. Con este último fin se han empleado baños de aceite o de parafina (Schneider).

Los sistemas de refrigeración también han sufrido muchas modificaciones; los más modernos consisten en serpentines de acero rodeados de agua corriente. Pueden ser verticales (aparatos de Destriau y de Corbière) o casi horizontales (aparato de Lagrolet).

Castet y Larrán (2) patentaron en Francia un proceso continuo de destilación con vapor y al vacío que ha dado muy buenos resultados.

IV.-Refinación.

En la industria moderna el aguarrás se rectifica para obtener fracciones con propiedades físicas y químicas adecuadas, de acuerdo con el uso a que se destinan. Esta operación, sin embargo, supone el conocimiento previo de la composición del aguarrás que se refina y un buen grado de uniformidad en el producto bruto.

La colofonia obtenida también se somete a un tratamiento posterior con el objeto de quitarle un poco el color y las impurezas sólidas que contiene, aún cuando se haya filtrado previamente la resina. Para ello se filtra fundida por tanques de 150- a 200 mallas de preferencia hechos de bronce forforado, que resiste más que el latón la acción corrosiva de la colofonia. En esta operación se presentan dos dificultades principales: la obturación del filtro y la oxidación de la colofonia, que es considerable a la temperatura necesaria para conservarla fluída.

El ataque de las partes metálicas por la colofonia se activa por la exposición al aire, formándose resinatos metálicos que colorean a la colofonia; esto se evita por lo tanto haciendo la filtración en atmósfera de gas inerte o de vapor, mediante el cual se puede aplicar presión, facilitando así la operación. En Francia se expone al sol la colofonia para decolorarla.

De acuerdo con el grado de purificación y el carácter de la oleo-resina de que provienen, se obtienen muchas calidades de -

colofonia. En el mercado americano hay 12 grados comerciales perfectamente definidos mediante especificaciones analíticas standard (26) y que se designan del siguiente modo, por orden de calidad decreciente: X ("standard"); W.W ("water white"); W.G (Window glass"); N; M; I; H; G; F; E; D; B. Además, las colofonias que proceden de la óleo-resina ("gum-rosin") presentan bastantes diferencias con las que resultan de la extracción de maderas resinosas ("wood rosin").

También existen en los Estados Unidos especificaciones (32) físicas y químicas que definen grados de calidad standard en los aguarrases. En el caso de los que provienen de la óleo-resina -- ("gum spirits of turpentine") esa calidad depende de muchos factores: calidad de la óleo-resina inicial, procedimientos de "sangrado" y de recolección, época del año en que se realiza esta última, tiempo que dura la resina antes de ser destilada, métodos y aparatos de destilación, cuidado con que se verifica ésta, --- tiempo de exposición del aguarrás a la intemperie, almacenamiento, recipientes, etc.

e).--Aplicaciones.--Antiguamente el principal uso de los derivados de la resina de pino era la impermeabilización de los buques (de ahí el nombre de "Naval Stores"); desde mediados del siglo pasado, sin embargo, los usos del aguarrás y la colofonia -- han ido aumentando considerablemente y existen muchas aplicaciones en las cuales estos productos son insustituibles.

La industria de pinturas, lacas y barnices es el principal consumidor de esencia de trementina, y aunque se ha intentado -- sustituirla por otros disolventes más baratos, como fracciones ligeras de la destilación del petróleo o productos sintéticos, -- las cualidades de secado del aguarrás, por su auto-oxidación y -- volatilidad han hecho imposible tal sustitución en productos de buena calidad.

Los empleos del aguarrás en síntesis química aumentan cada día en número y en importancia, lo cual ha convertido a la esencia de trementina en una materia prima indispensable en la industria química moderna.

Los empleos químicos más importantes del aguarrás son los siguientes:

1.-La fabricación del alcanfor sintético que supone como -- productos intermedios las del clorhidrato de pineno (alcanfor artificial), del canfeno y del borneol, y como productos secundarios ésteres de bornilo, ácido canfórico, etc.

El 75 % de la producción mundial de alcanfor se emplea en -- la fabricación de celuloide y de pólvoras sin humo: el resto en medicina y otros usos. El borneol, el isoborneol y los ésteres -- de bornilo (formiato, acetato, isovalerianato, etc.) encuentran sus usos más importantes en perfumería y terapéutica. El ácido -- canfórico como antiséptico y diurético. Se emplean también en medicina sus sales de antipirina y piramidón, sus ésteres metílico,

etílico, de santalol y de guayacol, y su sal de hexametileno--tramina.

2.-La fabricación del hidrato de terpina y del terpineol.

La terpina tiene un uso restringido en medicina, pero el --terpineol que se obtiene a partir de ella, lo mismo que a partir de otros derivados del aguarrás, tienen empleos muy importantes en perfumería (es un perfume muy adecuado en jabonería, dada su estabilidad a los álcalis), lo mismo que sus ésteres. El terpi--neol también se obtiene de otros productos del pino distintos al aguarrás, como el aceite de pino obtenido por destilación des--tructiva de maderas resinosas, o de los productos obtenidos por extracción mediante vapor o solventes de desechos envejecidos de maderas resinosas.

Además de estas fabricaciones en las cuales se emplean esen--cias de trementina constituídas esencialmente por alfa y beta --pinenos, existen otros empleos químicos aunque menos desarrolla--dos que utilizan también esencias sin pinenos (ricas en limoneno u otros terpenos) y esencias residuales o subproductos de las in--dustrias citadas, como por ejemplo la mezcla de terpenos princi--palmente i-limoneno, que resulta cuando se descomponen los clor--hidratos líquidos obtenidos como subproductos en la manufactura--del cloruro de bornilo y del alcanfor sintético. Entre los más --importantes de esos empleos químicos citaremos los siguientes:

3.-La fabricación del cimeno y sus derivados industriales.

- a).-Timol.--Desinfectante y punto de partida para el mentol--sintético.
- b).-Mentol sintético.
- c).-Colorantes derivados del cimeno y compuestos odorantes--empleados como bases en perfumería.

4.-Obtención del isopreno para la fabricación del caucho --sintético.

5.-Resinas sintéticas.

Es obvio que cualquiera de los empleos químicos citados su--pone el conocimiento de la composición química de la esencia de--trementina que se use, y cada empleo requiere un aguarrás de com--posición apropiada: solamente las esencias ricas en pineno pue--den usarse en la síntesis del alcanfor. Las esencias que contie--nen proporciones excesivas de otros terpenos, como dipenteno, --terpineno, careno, etc., sesquiterpenos o productos oxigenados,--como terpineol, alcohol fenchílico, etc., deben reservarse para otros usos o someterse a una refinación adecuada. La presencia --de terpenos distintos a los alfa y beta pinenos o de productos --oxigenados, que pueden formar agua por la acción de HCl, hacen --disminuir enormemente el rendimiento en la preparación del cloru--ro de bornilo. En general, si consideramos el número y la comple

jidad de las reacciones empleadas en la síntesis del alcanfor, - que entrañan rendimientos relativamente pequeños y que todo defecto de fabricación o toda variación de calidad de la esencia - pueden hacer bajar mucho más, se comprende la necesidad de conocer con precisión la composición de la esencia utilizada.

Es obvio que lo mismo ocurre con cualquier otro empleo químico del aguarrás y que un aprovechamiento adecuado de esta esencia debe tener como base el estudio de su composición química -- exacta.

Por su caracter disolvente, su volatilidad y su oxidación espontánea, tiene el aguarrás otros empleos de menor importancia que la fabricación de pinturas, lacas y barnices. Entre estos -- usos, que son muy abundantes, se encuentran por ejemplo: industria del caucho, insecticidas y desinfectantes, grasas para calzado, preparación de cueros, etc.

Los usos más importantes de la colofonia son:

Fabricación de pinturas y barnices, encolado del papel, fabricación de jabones, fabricación del aceite de resina y productos derivados, de resinas sintéticas, linoleum, encerado de pisos, impermeabilización de techos, fabricación de cerillos, de tintas de imprenta, lacres, adhesivos y plásticos, etc. Los resinosos de metales pesados como plomo, cobalto, manganeso y hierro, se usan en gran escala en la industria de pinturas y barnices -- como secantes. Los ésteres de la colofonia se usan como plastificantes de la nitrocelulosa y en la fabricación de resinas sintéticas.

f).-Producción y comercio (°).-Los principales países productores de trementina y sus derivados son, por orden de importancia: los Estados Unidos de América, Francia, España, Portugal, Grecia, México, India, Austria y Rusia. También se produce en -- otros muchos países, pero en proporción muy pequeña y muy variable, por ejemplo, Finlandia, Polonia, Suecia, Argelia, Indias -- Holandesas, Santo Domingo, Alemania, etc.

Los Estados Unidos han ocupado durante mucho tiempo el primer lugar en la producción de esta sustancia y ellos solo produ-

(°) Además de las publicaciones periódicas especializadas en el aspecto comercial de esta industria, como la revista semanal norteamericana "The Naval Stores Review" y sus anuarios, donde -- se puede seguir paso a paso el desenvolvimiento del comercio mundial de estos artículos, para una descripción de la situación actual de la industria en ese aspecto, especialmente en cuanto a -- México se refiere, remito al lector el trabajo del señor J. M. -- Bandera intitulado "La Trementina y sus Derivados, el Aguarrás y la Brea. Situación de la Industria Resinera Mundial. Características fundamentales de la Industria Mexicana." Banco Nacional de Comercio Exterior, S. A., México, 1943.

cen más que todos los otros países juntos. Sin embargo, debido a los métodos exhaustivos que se seguían hasta hace pocos años en la industria americana, que amenazaban con acabar en poco tiempo con la enorme riqueza forestal de este país, su producción ha venido disminuyendo paulatinamente de algún tiempo a esta parte: la producción máxima observada fué en el año de 1909 en que se produjeron 37'500,000 galones de aguarrás y 1,250'000,000 de libras de brea; pero esta producción ha ido disminuyendo progresivamente. Así en 1914 sólo se produjeron 27'973,000 galones y en 1919 sólo 17'737,000 galones de aguarrás, a pesar del considerable aumento en el número de plantas productoras, aumento de precio de la esencia y aumento de la producción de esencias de trementina no obtenidas por resinación, sino por destilación destructiva o extracción con vapor o solventes de la madera ricamente resinosa de los troncos de pinos u otros despojos que han quedado en las antiguas áreas productoras, o bien de los desechos de los molinos de pulpa para papel.

El efecto de los métodos destructivos de explotación que se seguían antiguamente se hace aparente si consideramos que en 1840 el total de la producción americana procedía únicamente de los Estados, Carolina del Norte y Carolina del Sur, en 1850 estos Estados producían un 97 % del total y de ahí en adelante, su producción ha ido bajando hasta desaparecer prácticamente la industria en esos Estados: en 1900 era de un 9 %, y sólo de 0.5 % en 1919. Esto hizo que la industria se extendiera hacia otras regiones, como Georgia, Florida, Alabama, etc. Muchos puertos a donde se concentraba antiguamente el comercio de estos productos, han perdido absolutamente su importancia en esta industria; tales es el caso de Charleston, que ya no exporta estas sustancias.

Actualmente la industria se coloca en el sur de Georgia y en el norte de Florida. También, aunque en menor escala, se realiza la resinación en Carolina del Sur, en el sur de Alabama, el sur de Mississippi, y en proporción aún más pequeña, en Louisiana y el este de Texas. Existe una atención creciente hacia los recursos forestales de los Estados más occidentales como Arizona.

El grueso del comercio se realiza actualmente en el puerto de Savannah, Ga.; de menor importancia son: Jacksonville, Nueva-Orleans, Fayetteville, N. C., Pensacola, Fla., Brunswick, etc.

La disminución ya indicada en la producción americana de aguarrás; se ilustra muy claramente con los siguientes datos estadísticos publicados en la revista "Naval Stores" de Savannah, Ga. para la producción de aguarrás obtenido de la trementina ("gum spirits of turpentine"), anotando cada cinco años el promedio de producción anual desde 1904 hasta 1934 y las producciones anuales de los últimos diez años.

Producción de aguarrás en los Estados Unidos durante las --
últimas cuatro décadas, en barriles de 50 galones.

Periodo	Promedio de producción anual en cinco temporadas.
1904-5 a 1908-9	622,500
1909-10 " 1913-14	653,000
1914-15 " 1918-19	512,000
1919-20 " 1923-24	502,000
1924-25 " 1928-29	546,000
1929-30 " 1933-34	533,000

Temporada	Producción
1934-5	500,000
1935-6	497,000
1936-7	483,000
1937-8	518,000
1938-9	534,000
1939-40	383,000
1940-41	344,000
1941-42	285,000
1942-43	320,000
1943-44	275,000

Producción máxima:

Año: 1908-9	750,000
" 1912-13	715,000

Debido a la lentitud de crecimiento del "long leaf pine", el mejor productor de resina de los Estados Unidos, y a la rápida deforestación que, como ya se dijo, se venía realizando hasta hace algún tiempo en este país, grandes áreas, antiguamente cubiertas por dicho pino, han sido invadidas por los de crecimiento más -- rápido y más adaptable, especialmente por el "loblolly pine" que, aunque valioso en la industria de la madera, carece de importancia en la de la resinación. Antiguamente el "long leaf yellow pine" era abundante en las regiones costeras, pero esos bosques -- han desaparecido en considerable proporción. Este pino ha sido -- suplantado hasta regiones ya muy interiores por los pinos "loblolly pine" y "cuban pine", quedando actualmente confinado a un -- cinturón de bosque que se extiende a lo largo de la costa, comenzando en las montañas bajas desde las 10 o 30 millas de la costa hasta 40 a 120 tierra adentro. Hacia el interior siguen bosques de varias especies de pinos que incluyen algunos de los enormes "long leaf pine".

Ya se indicó que esta industria, en Francia, ocupa el se---

gundo lugar en el mundo por su importancia. Se localiza en la región de las Landas y de la Girona. Los mercados más importantes son: Mont de Marsan, Dax, Burdeos, Bayona. Hay un aumento gradual en la producción, y el aguarrás es de la mejor calidad.

En España esta industria adquiere también una importancia creciente y se localiza principalmente en la región central del país.

En México la industria va apenas iniciándose y promete buenos resultados. Las cifras más aproximadas de que se dispone para la producción total de trementina en el país, en los últimos años, y que se transcriben en seguida, son las estimadas por el señor J. M. Bandera. en cuanto a ese punto y resultan de un estudio crítico que hizo (27) del registro de los datos de producción de trementina, brea y aguarrás realizado en la Dirección Forestal y de Caza, y el cálculo está basado en las citadas cifras oficiales y en la suposición de que de cada 100 unidades de trementina se destilan 17 de aguarrás, como cifra media, quedando - 67 de colofonia.

Producción total probable de trementina en México.

AÑO	KGMS.
1933	17'417,929
1934	17'929,738
1935	10'699,257
1936	18'122,906
1937	15'122,113
1938	24'538,125
1939	16'246,925
1940	21'486,060
1941	17'026,543
1942	24'292,211

NOTA.-No se toma en cuenta, por ser muy pequeña, la exportación de resina bruta.

Los principales Estados productores son, por orden de importancia:

1o.-Michoacán, que produce tres cuartas partes de la producción total de la República.

2o.-Jalisco.

3o.-Durango.

Otros Estados producen cantidades pequeñas como Guanajuato, Tlaxcala y México.

Sólamente Jalisco y Michoacán conservan una producción estable, pues ésta varía mucho en los demás Estados. También se rea-

liza la resinación, aunque en proporción muy pequeña, en los Estados de Puebla, Coahuila, Zacatecas, Nayarit, Nuevo León, Guerrero, Oaxaca, Morelos, San Luis Potosí e Hidalgo.

Los datos oficiales para la producción de aguarrás y brea en los últimos años, son los siguientes:

AÑO	AGUARRAS	BREA
1940	3'616,086	13'668,088 Kgms.
1941	2'865,553	14'761,923 "
1942	4'088,359	14'701,828 "

g).-Composición química.--La esencia de trementina o aguarrás es de composición muy compleja y variable, según su procedencia. Las primeras observaciones hechas en esa dirección se refieren a la separación de productos sólidos cristalinos:

En el año de 1727 Geoffray observó la formación de cristales en el cuello de la retorta mientras destilaba la esencia, y de acuerdo con la costumbre de llamar alcanfor a todo producto sólido que se separase de un aceite esencial, los cristales observados en forma de agujas, que probablemente eran de hidrato de pinol, fueron designados como "alcanfor de trementina".

En el año de 1794 Marguerón observó que al enfriar la esencia de trementina a -22° R. se solidificaba, dando una masa cristalina.

El farmacéutico Kindt de Eutin, en 1803, observó una masa sólida cristalina al hacer la preparación llamada Liquor antarthriticus Pottii, durante la cual le hacía pasar HCl a la esencia de trementina y creyó que había obtenido alcanfor artificial; aún hoy día se conserva este nombre para el cloruro de bornilo, que fué estudiado ya por Gehlen y Dumas.

La esencia de trementina fué el primer aceite esencial al que se le determinó el poder rotatorio, medida que ha sido de tan gran valor en el examen de todas las demás esencias.

El primer análisis elemental de este producto fué hecho por Houlon Labillardiére en 1817; Dumas también determinó su composición por análisis elemental, y después de él Thenard, Soubeiran, Deville, Gerhardt y Laurent, que obtuvieron resultados a menudo contradictorios. Esas contradicciones no deben extrañarnos si, juzgando de acuerdo con nuestro conocimiento actual, consideramos que la esencia de trementina no es ningún compuesto definido, sino una mezcla de composición muy variable. Estas ideas fueron señaladas por primera vez por Berthelot, que ya hace notar que "no solamente cada árbol produce una esencia distinta en ciertas propiedades a las de otros árboles, sino que aún la esencia extraída de una misma especie de pino no parece homogénea. Su punto de ebullición no es fijo y la esencia recogida en diversas etapas de la destilación no presenta esa constancia de pro--

iedades que caracteriza a la unidad, tanto física como química, de una sustancia" (7).

Considerando que por regla general los resultados del análisis elemental concordaban con la composición $C_{10}H_{16}$ para casi -- todas las esencias de trementina observadas, a pesar de que sus propiedades físicas eran muy variables, sobretodo el poder rotatorio específico, surgió a este investigador y a los que le siguieron el problema de dilucidar si la esencia era homogénea en su estado natural y la heterogeneidad observada era sólo el resultado de alteraciones ocurridas durante la destilación, o bien si ya desde su origen la esencia estaba constituida por compuestos distintos aunque de idéntica fórmula bruta.

Aún cuando el propio Berthelot creyó identificar en sus experiencias a la esencia de trementina como un compuesto único -- que llamó "terebenteno", debido a que las esencias que examinó -- tenían una gran riqueza de este compuesto, sus suposiciones respecto a la heterogeneidad de composición de la esencia fueron -- confirmadas por los trabajos de investigadores posteriores, como Riban, Aignan y Long, que obtuvieron 1- α -pineno (el terebenteno de Berthelot) de distintos grados de pureza y un residuo de propiedades muy distintas. Se debe también a Berthelot la observación de que las esencias de trementina americanas o griegas desviaban por regla general el plano de polarización de la luz hacia la derecha ("australeno"), mientras que la esencia francesa lo hacía siempre hacia la izquierda ("terebenteno").

Desde entonces muchos investigadores se dedicaron a aislar del producto natural sus componentes al estado de pureza, a determinar su proporción relativa en la esencia y a dilucidar su naturaleza química. Entre los primeros trabajos en esta dirección, citaremos los de Bouchardat y Lafont, y los de Barbier y Grignard en Francia, quienes transformaron al pineno del aguarrás de Burdeos en α -terpineol, obteniendo camfeno como parte no hidrolizable; el descubrimiento hecho por Tilden del cloronitrosito de pineno (este autor y Shenston, distinguían entre terpenos del grupo del pineno, que destilaban de 156 a 160° y constituían la mayor parte de los aceites esenciales de las coníferas y labiadas, y los "citrenos" llamados ahora limonenos, que hervían a 175°, más o menos, y constituían la mayor parte de las esencias de las aurantiáceas y umbelíferas), derivado cristalino característico obtenido con una fracción de pineno inactivo; la obtención del ácido pinónico por oxidación del pineno con $KMnO_4$, realizada por Ullman y Semmler y que permite fijar la fórmula de este hidrocarburo; los estudios realizados sobre este mismo ácido pinónico por Baeyer y posteriormente por Barbier y Grignard; el descubrimiento hecho por Baeyer de un nuevo ácido, el ácido nopínico, entre los productos de oxidación alcalina de la esencia de trementina francesa, el cual logró separar gracias a la insolubilidad de su sal sódica y que creyó procedía de un terpeno especial, el nopineno (β -pineno); la síntesis del nopineno realizada por Wallach en Alemania, en 1903, a partir del ácido nopínico, la determinación de sus constantes físicas y el aisla-

miento del hidrocarburo directamente del aguarrás mediante destilación fraccionada.

Después de los trabajos de Semmler y de Wallach, que junto con los de Brass, Conrady, Bruhl, Baeyer y Otto, dejaron establecidas, desde principios de este siglo, las bases de nuestro conocimiento actual sobre la química de los terpenos, los trabajos posteriores de E. Gildemeister y Fr. Hoffman, los de E. Parry, los de Roure y Bertrand, los realizados en los laboratorios de la casa Schimmel, los de W. H. Perkin Jr. y los más recientes de Scherger y de Simonsen y Rau, han hecho de la química de los aceites esenciales uno de los capítulos más extensos de la Química Orgánica.

Muchos investigadores se han dedicado en las últimas décadas al estudio químico de la esencia de la trementina. Además de los trabajos de G. Dupont sobre la esencia de trementina francesa y los ya citados de Schorger y de Simonsen y Rau, hay muchísimos otros.

Estas investigaciones nos han enseñado que la composición de la esencia de trementina es muy compleja y variable, y no solamente las esencias de diverso origen botánico son muy distintas, sino que a menudo hay variaciones notables en la proporción de los constituyentes de la esencia de una misma especie botánica. Esas variaciones son debidas a muchas condiciones externas tales como el clima, el terreno, la altura, la época del año, la edad del árbol, etc.

Sin embargo, la composición media de la esencia obtenida de un número grande de los pinos de una misma especie que crecen en una región determinada, es bastante constante,

El constituyente más usual de las esencias de trementina es sin duda alguna el α -pineno. La esencia de trementina francesa está constituida principalmente por este hidrocarburo en su forma levógira, acompañada de β -pineno en menor proporción. Procede casi en su totalidad del P. marítima, tiene un poder rotatorio de -20 a -36° . Los mismos componentes constituyen, en términos generales, al aguarrás americano, solamente que en este caso el poder rotatorio del α -pineno es distinto, predominando la forma dextrógira (el aguarrás que procede del P. heterophylla es casi siempre levógiro, pero el procedente del P. palustris generalmente es dextrógiro y predomina en la composición del aguarrás americano) (8).

También predomina el d- α -pineno en la esencia de trementina griega (P. halepensis) y, como se verá más adelante, este hidrocarburo es el constituyente casi exclusivo del aguarrás de algunas especies de pinos de México.

Los aguarrases ricos en ese terpeno o en β -pineno son los únicos apropiados para su uso como materia prima en la síntesis del alcanfor, pues ambos terpenos pueden transformarse fácilmente en derivados del borneol y después en alcanfor. Estos dos ---

terpenos son los componentes más frecuentes en las esencias de trementina, pero también se encuentran en muchos otros aceites esenciales. Sin embargo, se encuentran en aguarrases de diverso origen muchos otros terpenos, sesquiterpenos y aún compuestos de grupos químicos muy diferentes. La proporción de esos diversos componentes varía principalmente con la especie de pino de que procede y, compuestos que en aguarrás sólo se encuentran en cantidades mínimas o que no se encuentran, pueden ser el constituyente casi único de otro aguarrás. Citaremos los siguientes casos, nada más como ejemplos:

Mientras que generalmente el felandreno sólo se encuentra en pequeñas cantidades en los aguarrases, Schorger (6) ha mostrado que el aguarrás de *P. contorta* Loud ("lodgepole pine") de California es 1- β -felandreno casi puro.

El limoneno, que generalmente es un constituyente poco abundante en las esencias de trementina propiamente dichas, constituye la mayor parte (8) del aguarrás del *P. pinea* L. (Francia "pin pignon", Italia "pino doméstico", España "pino doncel", "manso", "vero", "real", etc.) y es el componente casi único de *P. serotina* de la Florida ("pond pine", "march pine", "meadow pine", "pino de las praderas", etc.) en su forma levógira, $[\alpha]_D^{20} = -105.36$.

El -pineno, que se encuentra muy repartido entre los distintos aguarrases, pero en proporciones relativamente pequeñas, es el constituyente más importante del *P. ponderosa* Laws y del *P. scopulorum* Eng. (8).

La óleo-resina del *P. sabiniana* Douglas ("nut pine") da un rendimiento singularmente bajo en aguarrás (8.4 %) de composición todavía más singular, pues está formada por heptano normal, C_7H_{16} casi puro (más del 90 %), siendo por lo tanto esta esencia ópticamente inactiva y muy ligera. Otro tanto acontece con la esencia obtenida del *P. jeffreyi* de California y Sierra Nevada. (2).

La esencia de trementina de la India, que procede casi exclusivamente del *P. longifolia*, está constituida principalmente por carenos, terpenos recientemente descubiertos (6).

Los trabajos de Simonsen y Rau (11) sobre el pino silvestre sueco, y los de Semmler y von Schiller sobre la esencia de las hojas de ese pino en Alemania, han mostrado que el silvestreno, hidrocarburo que durante algún tiempo se consideró como componente principal del aguarrás ruso, no existe en estado natural y que ese aguarrás está formado principalmente de una mezcla de Δ^3 -careno y Δ^4 -careno, que se confundieron con el silvestreno en los primeros trabajos debido a que al pasarles HCl gaseoso a esos hidrocarburos, se isomerizan obteniéndose clorhidrato de silvestreno.

III.-PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá con detalle el desarrollo experimental de este trabajo. El plan o sistema general de estudio seguido es a grandes rasgos el siguiente:

Con el objeto de obtener datos de valor comparativo, se procuró trabajar en cuanto fué posible con óleo-resinas de un origen botánico definido. Para ello, fué necesario tomar las muestras de cada uno de los pinos estudiados directamente del árbol y efectuar la clasificación botánica del mismo simultáneamente-- (°) a fin de estar seguros de que la óleo-resina de una especie no había sido mezclada con la de otra u otras distintas.

La resina así obtenida se destiló en el laboratorio por arrastre con vapor de agua hasta separar completamente la esencia. Procediendo de esta manera la esencia no queda contaminada con colofonia y, lo que es más importante, con esta destilación se logra la separación sin alteración de los componentes volátiles y de la parte sólida de la óleo-resina.

Al aguarrás así obtenido se le determinaron las constantes físicas como poder rotatorio específico, densidad e índice de refracción que a veces orientan algo en relación a la naturaleza del aguarrás que se examina. Desde luego el poder rotatorio, que es la constante más valiosa en este examen preliminar, ya mostró variaciones muy marcadas en los aguarrases de diverso origen, -- pues mientras que oscila enderredor de cero, siendo unas veces ligeramente dextrógiro y otras ligeramente levógiro, en los aguarrases procedentes de Río Frío en el Estado de México, es en cambio marcadamente levógiro en los que provienen de Michoacán.

En seguida se hizo una destilación fraccionada al vacío preliminar de cada aguarrás, para tener una idea aproximadamente de los puntos de ebullición y cuantía relativa de los componentes de cada esencia. Las fracciones obtenidas se examinaron al polarímetro y al refractómetro y se tabularon los datos que se obtuvieron. Esta destilación fraccionada preliminar es de valor fundamental en la investigación de la composición de los aguarrases, pues da los primeros indicios de la presencia de componentes diferentes en la esencia en caso de que los haya, así como de su probable naturaleza.

Basándose en los resultados logrados en esta primera destilación, se procedió en seguida a separar los componentes distintos de cuya presencia hubo alguna evidencia, mediante repetidas destilaciones y rectificaciones al vacío hasta obtener fracciones con propiedades físicas suficientemente definidas y constantes que aseguran una homogeneidad adecuada en su composición o al menos un enriquecimiento apreciable en alguno de los componentes.

(°) Me es grato manifestar aquí mi agradecimiento al Dr. Miranda del Instituto de Biología de la Universidad por su auxilio en la clasificación botánica de los pinos estudiados.

Después de determinar las constantes físicas de estas fracciones así enriquecidas, se procedió a su examen químico. Con este fin se ensayaron las reacciones de identificación de aquellos terpenos cuya presencia probable hacía suponer el examen de las constantes físicas observadas. Estas reacciones de caracterización consisten por regla general en la formación de derivados sólidos cristalizados que son fáciles de obtener al estado de pureza y que tienen constantes físicas bien definidas y específicas. Hay además la ventaja que muchas de esas reacciones de identificación son reacciones de grupo y dan derivados cristalinos análogos con muchos terpenos pero con constantes físicas como punto de fusión, poder rotatorio específico, etc. que son característicos del derivado correspondiente de cada terpeno. En el caso particular de los aguarrases, que están formados generalmente por hidrocarburos, casi siempre se trata de reacciones de adición (halogenuros, clorhidratos, bromhidratos, etc., cloronitrositos, nitrositos, etc.) o de reacciones de oxidación, obteniéndose compuestos que si no son característicos ya de por sí, al menos forman a su vez derivados que sí lo son (por ejemplo la oxidación del α -pineno a ácido pinónico que se convierte a su vez en su semicarbazona).

Las reacciones químicas de identificación (clorhidratos, cloronitrositos, bromuros, oxidaciones, etc...) dan rendimientos sumamente bajos y variables según la naturaleza de la esencia de que proviene un terpeno determinado, y no es posible, por lo tanto, utilizarlas para la determinación cuantitativa de los terpenos que forman a los aguarrases.

Una vez identificado químicamente un terpeno, se hizo su valoración aproximada por destilaciones fraccionadas y rectificaciones repetidas al vacío, controlando la pureza de las fracciones obtenidas mediante la determinación de sus constantes físicas y su comparación con las reportadas en la literatura para el producto puro.

La colofonia que queda como residuo en la destilación con vapor no presenta la coloración usual de las colofonias comerciales, sino que es completamente blanca, pues, por la baja temperatura de destilación, no hay peligro de descomposición como generalmente sucede en las operaciones industriales en que usan vapor sobre calentado o bien simplemente destilan la óleo-resina con agua a fuego directo y en condiciones en que es muy difícil un calentamiento regular.

La parte sólida de las óleo-resinas examinadas, que se separó de los componentes líquidos ya sea simplemente por filtración o en la destilación con vapor, se estudió un poco lográndose aislar algunos compuestos puros, cuyas propiedades físicas se anotaron aún cuando no se estableció su naturaleza química. Los compuestos aislados se separaron de la colofonia por cristalización de la misma de alcohol etílico.

A).-Estudio del aguarrás del Pinus hartwegii.

Este pino ("ocote"), es característico de la región de Río -

Frío, Estado de México, y casi no se encuentra fuera de esa zona.-- Tiene los siguientes sinónimos botánicos:

Pinus rudis Endl. Syn. Conif. 151. 1847.

Pinus ehrenbergii Endl. Syn. Conif. 151. 1847.

Y corresponde a la siguiente descripción:

Arbol de 13 a 45 metros de altura; hojas de 7 a 15 centímetros de largo, glaucas; conos jóvenes azules o negros, los maduros tienen 6 a 12 centímetros de largo y son de color café o casi negros, oscuros y lustrosos (15).

El *Pinus hartwegii* Lindl. (Bot. Reg. 25: Misc. 62. 1837), fué descubierto por Karl Theodor Hartweg, botánico enviado a México -- por la "Horticultural Society of London" en 1836, y su descripción aparece por primera vez en la publicación de Benthham "*Plantae Hartweginae*" (1839-42).

Una muestra de óleo-resina tomada directamente de esta especie de pino en el cerro "El Telapón", en el mes de mayo, se destiló en el laboratorio por arrastre con vapor de agua obteniéndose un 27.7 % de aguarrás que presentó las siguientes constantes físicas:

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = + 2.5^\circ$

Densidad $d_{24} = 0.8637$

Indice de refracción $n_D^{22.2} = 1.4653$

Ya durante la operación de extracción del aguarrás de la trementina, mediante arrastre con vapor, pudo notarse que la esencia que se obtenía no era homogénea, sino que la formaban componentes de distinta volatilidad y de poder rotatorio también diferente, y que las diferencias en volatilidad de esos componentes eran ya suficientes para que se realizara una separación burda de los mismos durante el arrastre con vapor, pues al observar al polarímetro el aguarrás que destilaba en distintas etapas de esa operación, se vió que iba haciéndose cada vez más levógiro, como lo ilustran los siguientes valores que se anotaron sucesivamente:

1.- $[\alpha]_D^{20} = + 4.5^\circ$

2.- $= - 16.8^\circ$

3.- $= - 24.8^\circ$

Esta primera observación fué confirmada por los resultados de la destilación fraccionada al vacío, mediante la cual se logró separar esos componentes en cierta proporción, como lo ilustran los datos que se transcriben en seguida, obtenidos en una destilación al vacío típica de esta esencia:

Destilación fraccionada al vacío del aguarrás del Pinus hartwegii.

Cantidad destilada----- 500 c.c.
 Poder rotatorio original----- + 2.5°
 Presión de destilación----- 21 mm.de mercurio.

FRACCION NUM.	TEMPERATURA °C.	VOLUMEN cm. ³	PORCIENTO	$[\alpha]_D^{20^\circ C.}$
1.-	54-55	aprox.5	1	+ 25.8°
2.-	55-56	145	29	+ 24.0
3.-	56-59	175	35	+ 15.5
4.-	59-62	69	13.8	- 0.6
5.-	62-65	45	9.0	- 18.8
6.-	65-68	18	3.6	- 46.6
7.-	68-72	33	6.6	- 72.5
Residuo		aprox.5	aprox.1	- 55.0
Pérdida		aprox.5	aprox.1	

Salta a la vista inmediatamente al estudiar los valores obtenidos en esta destilación, que hay una variación gradual del poder rotatorio en las fracciones que se recogieron sucesivamente, haciéndose éstas cada vez más levógiras, a medida que aumentaba su punto de ebullición. Esto hace suponer desde luego que la composición de la esencia que se estudia no es homogénea, sino que existen en ella desde su estado natural en la óleo-resina de que procede, por lo menos dos constituyentes distintos, uno destrógiro, el de punto de ebullición más bajo; y otro levógiro, de punto de ebullición más elevado, los cuales se separan aunque sea parcialmente durante esta destilación fraccionada al vacío. Esta separación, aunque imperfecta, nos da ya por sí sola un medio directo para juzgar, aunque sea aproximadamente, de la cuantía relativa de los componentes cuya presencia se supone.

Una muestra de aguarrás del que fabrican en la destilería establecida en Río Frío, obtenida en el mes de mayo, presenta un poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20^\circ} = - 1.5^\circ$ y de los siguientes datos en la destilación fraccionada al vacío:

Destilación fraccionada al vacío del aguarrás de
 Río Frío, Estado de México.

Cantidad destilada----- 900 c.c.
 Poder rotatorio original--- - 1.5°
 Presión de destilación----- 18-19 mm.de mercurio.

FRACCION NUM.	TEMPERATURA °C.	VOLUMEN cm. ³	PORCIENTO	$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C.}}$	$n_D^{20^\circ\text{C.}}$
1.-	hasta 58(°)	590	65.6	+ 15.8	1.4685
2.-	58-59	50	5.5	- 1.2	1.4705
3.-	59-62	35	9.5	- 13.5	1.4713
4.-	62-68	65	7.3	- 38.5	1.4732
5.-	68-75	68	7.5	- 70.0	1.4749
6.-	hasta 110	5	0.5	- 59.1	1.4755
7.-	hasta 130	6	0.7	- 2.4	1.4852
Residuo			aprox.2		

Tanto en esta destilación como en la anotada anteriormente, se observa que el producto destrógiro destila en las fracciones "de cabeza" de la destilación a una temperatura prácticamente constante (54 a 56° C. a una presión de 21 mm. de mercurio) constituyendo aproximadamente un 65 % en volumen de la esencia. Después sigue una serie de fracciones de poder rotatorio cada vez más levógiro, con un máximo en las fracciones que destilan alrededor de 20° C. más alto. Estas fracciones intermedias son probablemente mezclas del componente de punto de ebullición más elevado con el componente más volátil, que por lo tanto presentan rotaciones intermedias entre las máximas observadas para tales componentes. Estas mezclas están cada vez menos impurificadas con el componente más volátil, a medida que sube la temperatura de destilación, de tal modo que las fracciones finales están bastante enriquecidas en el componente de punto de ebullición mayor que presenta un carácter fuertemente levógiro y constituye un poco más del 30 % en volumen de la esencia. Además, en las dos destilaciones anotadas, se alcanza a notar que el poder rotatorio de las fracciones que al principio va haciéndose cada vez más levógiro, como se ha hecho notar ya, sufre un ligero cambio en el sentido contrario tanto en el residuo como en la última fracción, lo cual se debe a la presencia de otro componente dextrógiro de punto de ebullición mucho más elevado, probablemente un sesquiterpeno.

A continuación se intentó identificar químicamente a los componentes cuya presencia nos hizo suponer los resultados de la destilación fraccionada.

I.-Fracción más volátil dextrógira. (Fracción "de cabeza")

Se escogió en primer lugar la fracción de punto de ebullición 54-56° C. a 21 mm. de presión (destila a 144-5° C. a la presión de México de 536 mm.) y poder rotatorio $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 25.8^\circ$, que por su olor y constantes físicas parecía ser α -pineno. Esta supo-

(°)Nota.-La mayor parte de esta fracción destiló a una temperatura casi constante de 55° C.

sición se comprobó mediante la identificación de tal fracción como d- α -pineno parcialmente racemizado, caracterizado químicamente mediante la formación de dos derivados cristalizados:

a).-El bis-cloronitrosito de pineno que funde a 104° C. con descomposición, y

b).-El clorhidrato de pineno de punto de fusión 126-7° C.

a).-Para formar el cloronitrosito de pineno se siguieron las direcciones de Otto Wallach (2):

Una mezcla de 50 c. c. de la fracción problema, 50 c.c. de ácido acético glacial y 50 c.c. de nitrito de amilo (preparado previamente) se enfría muy bien mediante una mezcla de hielo y sal, y entonces se le agregaron lentamente y agitando 15 c.c. de ácido clorhídrico concentrado. Al poco tiempo se obtuvieron de esta manera cristales en forma de escamitas incoloras que se filtraron inmediatamente en un Buchner, se lavaron con alcohol y se recrystalizaron disolviéndolas en cloroformo, agregando alcohol metílico a la solución caliente y dejándola enfriar lentamente. Después de secos esos cristales funden a 104° C. con descomposición.

b).-Para formar el clorhidrato de pineno (cloruro de bornilo) se saturó la fracción citada con HCl gaseoso (que se desecó muy bien haciéndolo burbujear en ácido sulfúrico concentrado en varios frascos lavadores) en frío (enfriado con hielo a 5° C., aproximadamente) hasta que se solidificó toda la masa al cristalizar. Se enfrió entonces más fuertemente con mezcla frigorífica y se separaron los cristales por filtración con vacío en embudo de Buchner. Los cristales obtenidos de este modo se desecaron entre papel filtro y se recrystalizaron disolviéndolos en alcohol, en caliente y dejando enfriar lentamente la solución. Después de dos cristalizaciones y lavando los cristales con alcohol frío al filtrarlos en el Buchner, se obtiene un producto en forma de polvo cristalino incoloro de olor alcanforado y con un punto de fusión de 126-127° C.

Quedó pues identificado el compuesto más volátil de la esencia como pineno, dextrógiro, racemizado en cierta proporción, --- pues no se logró obtener una fracción de poder rotatorio más elevado que el ya indicado de $[\alpha]_D^{20} = + 25.8^\circ$, mientras que el valor más elevado observado hasta ahora para el α -pineno, dextrógiro, es de $[\alpha]_D^{20} = + 51.52$ (8). El β -pineno que produce también cloruro de bornilo al adicionar HCl gaseoso, no adiciona en cambio cloruro de nitrosilo para formar un cloronitrosito como lo hace el α -pineno además de que tiene un punto de ebullición mayor.

II.-Fracción menos volátil levógira. (Fracción "de cola").

En primer lugar se investigó en las primeras fracciones levógiras con punto de ebullición más elevado que la fracción de α -pineno, la presencia de β -pineno. Con este fin se intentó preparar

el ácido nopínico por oxidación del supuesto β -pineno con permanganato de potasio alcalino, de acuerdo con el método de Wallach.- Para ello se oxidó una fracción de punto de ebullición 52-72° C.- a 20 mm. de presión, que corresponde aproximadamente a la fracción de 160-170° a presión ordinaria, que señala el método indicado -- como la más apropiada para investigar este compuesto en una esencia.

50 c.c. de esta fracción que presentaba un poder rotatorio - de $[\alpha]_D^{20} = - 60.5^\circ$ se oxidaron agitándolos fuertemente en un --- frasco de cuatro litros de capacidad con una solución bien fría - (a 0° C.) de 133.3 g. de KMnO_4 y 25 g. de sosa en 1.5 litros de - agua. Después de agitar fuertemente durante media hora, destapando de cuando en cuando para que no se hiciera presión, pues la -- mezcla se calienta un poco, y cuando todo el permanganato se había oxidado, se arrastró con vapor de agua la esencia no atacada recuperándose 35 c.c. con un poder rotatorio de $[\alpha]_D^{20} = - 71^\circ$. Después de enfriar se filtró el bióxido de manganeso en un Buchner - grande, se saturó el filtrado con CO_2 hasta carbonatar toda la sosa y se evaporó en una cápsula amplia hasta que la solución estuvo suficientemente concentrada para que al enfriarse se depositaran algunos cristales. Estos primeros cristales depositados se separaron por filtración y se lavaron y recrystalizaron varias veces para separar su porción más insoluble. Los cristales así obtenidos se disolvieron en caliente, en agua, se aciduló la solución con ácido clorhídrico y se dejó enfriar lentamente. De este modo se obtuvieron cristales en forma de agujas de punto de fusión --- 100°, que quedaron identificados como ácido oxálico y no como ácido nopínico que se hubiera formado en caso de haber β -pineno en la esencia, pues siendo su sal de sodio mucho más insoluble que el oxalato de sodio, sería la que se hubiese separado en primer lugar, cediendo al acidular con un ácido fuerte, el propio ácido-nopínico, que debería fundir a 126° C. Esta misma operación se repitió con la parte no atacada por el KMnO_4 anteriormente (recuperándose nuevamente en esta vez 62 % de la esencia sin atacar) y con algunas otras fracciones levóginas obteniéndose en todos los casos el mismo resultado ya indicado, esto es, únicamente ácido oxálico.

Desechada pues la suposición de que la fracción contuviera β -pineno y basándose en el poder rotatorio específico de la misma, así como en su punto de ebullición, se pensó en la existencia de felandreno levógiro y se intentó formar el nitrosito que es el único derivado sólido cristalino de este hidrocarburo. Para ello se agregó una solución de 5 c.c. de la fracción en estudio en 10 c.c. de eter de petróleo a una solución de 5 g. de nitrito de sodio en 8 c.c. de agua. Se enfrió la mezcla perfectamente con mezcla frigorífica y una vez fría se fueron agregando poco a poco y agitando constantemente 5 c.c. de ácido acético glacial con el -- propósito de generar el ácido nitroso para la reacción. El resultado de este ensayo fué negativo. Con objeto de estar seguros de que las condiciones de operación fueron las adecuadas, se realizó simultáneamente una experiencia análoga con una fracción muy rica

41

en felandreno dextrógiro, aislada de la esencia de pirú (Schinus-molle) de punto de ebullición 64-68° C. a 21-2 mm. de presión y de $[\alpha]_D^{20} = + 70^\circ$ en cuya contraprueba sí se formaron cristales solidificándose toda la masa como una magma cristalina voluminosa. Estos cristales se filtraron a la trompa se lavaron con agua y -- después con alcohol y se recrystalizaron disolviéndolos en acetona y precipitándolos con alcohol metílico. De este modo recrystalizados se obtiene un producto de punto de fusión de 96-97° C.

En vista de que la fracción en estudio no contuvo β -pineno -- ni α -felandreno, se intentó purificarla algo más para poder fijar mejor sus propiedades físicas. Para ello se rectificó la fracción más alta del aguarrás en estudio, fracción que destilaba de 70 a 75° C. a 20 mm. de presión hasta que se obtuvo un producto -- aparentemente homogéneo con las siguientes constantes físicas:

Punto de ebullición: 163-164° (a la presión de México, 586mm.)

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20^\circ C} = - 71$

Índice de refracción $n_D^{22^\circ} = 1.4713$

Densidad $d_{23^\circ} = 0.8496$

Estos datos se compararon con los de distintos terpenos llegando a la conclusión de que se acercaban más a los del limoneno. A continuación se transcriben los datos que reporta B. T. --- Brooks (3) para el limoneno altamente purificado:

Punto de ebullición normal: 175 - 176° C.

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 125^\circ 36', -105^\circ, -119.41^\circ$

Índice de refracción $n_D^{20^\circ} = 1.47459$

Densidad a 15° C. $d_{15^\circ C} = 0.846$ a 0.850

Una muestra de dipenteno muy pura, obtenida por destilación-destructiva del caucho, examinada por Schimmel & Co., daba punto-de ebullición 175-176°, $d_{20^\circ} = 0.844$ y $n_D^{20^\circ} = 1.47194$.

Tomando en cuenta la influencia de la altura de México sobre los puntos de ebullición, el efecto que tienen cantidades mínimas de impurezas sobre el índice de refracción, la frecuencia con que se encuentran productos racémicos acompañando a los ópticamente -- activos en los aceites esenciales, y la eficiencia de nuestras columnas de fraccionamiento, se vió que estos datos corresponden -- bastante a los señalados para nuestra fracción, por lo cual se -- procedió a investigar químicamente en ella la presencia de limoneno. Se ensayó la preparación de los siguientes derivados sólidos--

cristalinos característicos del limoneno:

1o.-El tetrabromuro de limoneno de punto de fusión teórico - 105° C. y de poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = -73.45$ para el derivado preparado a partir de l-limoneno puro.

2o.-El biscalorhidrato de dipenteno de punto de fusión teórico 50° C. Es ópticamente inactivo, pues en las condiciones en que se prepara se racemiza el limoneno, formándose el derivado correspondiente del limoneno inactivo (racémico) también llamado dipenteno (= i-limoneno).

1.-Preparación del tetrabromuro.-Se disolvieron 2 c.c. de la fracción cuyas constantes físicas ya se indicaron, en igual volumen de eter y se enfrió fuertemente esta solución con una mezcla de hielo y sal. Una vez bien frío, se fué agregando lentamente y agitando, una solución concentrada de bromo en muy poco eter también muy bien enfriado, hasta que el bromo se añadía ya no se decoloraba. Después de algún tiempo de reposo, a la baja temperatura de la mesa frigorífica, se separaron cristales en forma de escamitas incoloras que se filtraron inmediatamente con succión. -- Esos cristales se purificaron mediante varias recrystalizaciones de acetato de etilo hasta obtener unas escamas completamente blancas con punto de fusión de 105° C. y poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = -73.5^{\circ}$ (disueltas al 1.4 % en cloroformo). Como se ve, -- estas constantes corresponden a las del tetrabromuro de levo-limoneno.

Probablemente durante esta reacción se formó también algo de tetrabromuro racémico que debería fundir a 125° C., pero debido a la pequeña cantidad de esencia con que se trabajó, a la formación de mezclas incristalizables con el derivado ópticamente activo y las repetidas cristalizaciones de acetato de etilo a que se sometieron los cristales obtenidos para su purificación, no se pudo aislar dicha forma racémica del tetrabromuro, sino que el producto final obtenido fué tetrabromuro de l-limoneno.

2.-Preparación del diclorhidrato.-Una solución de 2 c.c. de la fracción que se investigaba y un c.c. de eter se saturó con -- HCl gaseoso enfriando con hielo durante toda la operación. Se obtuvo así una masa de cristales que se filtraron al vacío. El producto bruto se recrystalizó de alcohol caliente, obteniéndose --- cristales en forma de laminitas incoloras de olor alcanforado con punto de fusión 50° C. y ópticamente inactivas. La sustancia preparada corresponde pues al diclorhidrato de limoneno también llamado diclorhidrato de dipenteno, 1,8-dicloro-p-montano, 1,8-dicloroterpano, dicloruro de transterpina o "alcanfor de citronelol".

De este modo quedó identificada la fracción levógira del aguarrás del Pinus hartwegii como levo-limoneno parcialmente racemizado, porque el máximo poder rotatorio observado por fraccionamiento cuidadoso al vacío de esta fracción fué de $[\alpha]_D^{20} = -71^{\circ}$ -

43

mientras que, como ya se indicó, el valor máximo observado para el 1-limoneno de otro origen es de $[\alpha]_D^{20} = -119.48^\circ$, y es obvio que siempre se encuentre limoneno de un poder rotatorio intermedio entre el anotado y el valor máximo observando para el d-limoneno $[\alpha]_D^{20} = +126^\circ 36'$, debe contener dipenteno.

Una muestra de aguarrás obtenida en el mes de enero en la fábrica de Río Frío, Estado de México, tenía un poder rotatorio de $[\alpha]_D^{20} = -11.7^\circ$ y daba los siguientes datos al destilarla fraccionadamente al vacío, a una presión de 20 mm.:

FRACCION	TEMPERATURA	% EN VOLUMEN	$[\alpha]_D^{20}$
1/a.	55-57° C.	52.0	+ 13.8
2/a.	57-62° "	14.8	- 1.0
3/a.	62-72° "	26.3	- 60.5
Residuo		4.8	- 46.0 (°)

(°) Dil. 1:5 en eter de petróleo.

Por la observación de esta destilación se ve que esta muestra solamente contenía un 52 % de la fracción de α -pineno y aproximadamente un 42 % de la fracción de limoneno. Esto probablemente se debe a que se volatilizó un poco de pineno durante el manejo de la óleo-resina en el campo y en la fábrica antes de ser destilada.

Igualmente se nota en esta destilación, como en las ya anotadas anteriormente, la presencia de pequeñas cantidades de un compuesto dextrógiro de punto de ebullición muy elevado, pues el residuo es más dextrógiro que la última fracción. Puede tratarse de algún sesquiterpeno dextrógiro o bien de una ligera racemización ocasionada por el calentamiento prolongado de las últimas porciones a la temperatura relativamente elevada del fin de la destilación.

La parte sólida de la óleo-resina de esta especie de pino se separó mediante filtración, lográndose aislar de la masa cristalizada así obtenida, mediante repetidas cristalizaciones de alcohol etílico o metílico, un ácido que cristaliza muy bien, funde a -142° C. tiene un poder rotatorio específico de $[\alpha]_D^{20} = -71^\circ$ C. - (disuelto al 10 % en gasolina de aviación) y se oxidan rápidamente al aire.

Destilando al vacío ($250-280^\circ$ C. a 25 mm. de presión) la colofonia se queda como residuo después de extraer el aguarrás por arrastre con vapor de agua de la óleo-resina, se obtiene junto a otros productos de descomposición, ácido abietínico ópticamente inactivo de punto de fusión 173° C.

B).-Estudio del aguarrás del Pinus pseudostrobus Lindl.

Este pino, conocido en Michoacán como "pino lacio" y en lengua tarasca como "Canishcua" tiene los siguientes sinónimos botánicos: (15)

Pinus pseudostrobus Lindl. Bot. Reg. 25: Misc: 63. 1839.

Pinus apulencis Lindl. Bot. Reg. 25: Misc.: 63. 1839.

Pinus tenuifolia Benth. Pl. Hartw. 92. 1842.

Pinus orizabae Gord. Journ. Hort. Soc. Lond. 1:237. 1846.

En Durango se le llama "pino real".

Su distribución geográfica en México es desde Durango y Sinaloa hasta Veracruz y Chiapas. Crece principalmente en climas subtropicales.

Su descripción botánica se transcribe en seguida (15) y corresponde a especímenes que crecen en Orizaba, Guatemala y Nicaragua:

Arbol grande; corteza lisa al principio, que se hace muy áspera en la edad adulta; ramas delgadas verticiladas; hojas de 15- a 30 centímetros de largo, colgantes; conos de 7 a 14 centímetros de largo tempranamente caducos.

Tomando muestras de óleo-resina directamente de los pinos -- que crecen en la región de Uruapan, Mich., y destilándolas en el laboratorio por arrastre con vapor de agua, se obtuvo un 21.3 % de aguarrás con las siguientes constantes físicas:

Densidad $d_{23^{\circ}} = 0.8672$

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = + 31.5^{\circ}$

Índice de refracción $n_D^{22^{\circ}} = 1.4624$

Destilando este aguarrás al vacío se encontró que aproximadamente un 90 % en volumen destila a temperatura prácticamente constante (55-57° C. a 23 mm. de presión) con un poder rotatorio específico de $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = + 34.5^{\circ}$, quedando un pequeño residuo todavía-- dextrógiro $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = + 10.0^{\circ}$. Desde luego esto ya indica que este --

aguarrás es mucho más homogéneo que el anteriormente estudiado.-- El Producto obtenido en esta rectificación como componente fundamental de la esencia, que se pudo aislar fácilmente con un buen grado de pureza, como lo indica su temperatura de destilación tan definida y constante, así como la constancia en sus demás propiedades físicas, se identificó como α -pineno mediante la formación de los dos derivados sólidos cristalinos característicos de ese terpeno ya citados en la identificación del mismo compuesto en la fracción ligera del aguarrás de Río Frío, o sean:

1o.-El cloronitrosito de pineno que se preparó de acuerdo --

con el método de Wallach, acidulando con HCl lentamente una solución muy bien enfriada de volúmenes iguales de la esencia, de ácido acético glacial y de nitrito de amilo. Los cristales que se formaron se filtraron y recrystalizaron disolviéndolos en cloroformo y precipitándolos con alcohol metílico, y se obtuvo así un producto de punto de fusión 102-103° C., con descomposición.

20.-El clorhidrato de pineno (cloruro de bornilo) preparado saturando la fracción problema, en frío, con HCl gaseoso muy bien seco. Los cristales formados se purificaron recrystalizándolos de alcohol y se obtuvo un producto de punto de fusión 125-126° C.

Quedó así demostrado que este aguarrás está constituido casi exclusivamente de α -pineno dextrógiro racemizado en parte, de poder rotatorio $[\alpha]_D^{20} = + 34.5^\circ$.

Cristalizando de alcohol etílico o metílico la colofonia que quedó como residuo en la destilación con vapor de la óleo-resina de este pino, se logró aislar un ácido en forma de cristales muy bien formados de punto de fusión 138 a 140° C. y poder rotatorio-específico $[\alpha]_D^{20} = -67^\circ$ (disueltos al 5 % en gasolina de aviación.).

Si la colofonia de este pino se destila al vacío y después se cristaliza de alcohol, se obtiene como producto principal ácido abieténico ópticamente inactivo y de punto de fusión 172° C.

C).-Estudio del aguarrás del Pinus montezumae.

Este pino se conoce en Michoacán como "Pino tepahcuara" nombre de origen tarasco. En Oaxaca (15) se le conoce como "ocote blanco", "pino de Montezuma", "Yutnusatnu" (Mixteca).

En distintas regiones del país se le han dado los siguientes nombres: "ocote", "ocotl", "pino real", "pino blanco", "ocote hembra", "ocote macho", etc.

Sinónimos botánicos: (15)

- Pinus montezumae Lambert, Descr. Pinus ed. 3.1:39, 1839
- Pinus devoniana Lindl. Bot. Reg. 25: Misc. 62, 1839.
- Pinus russelliana Lindl. Bot. Reg. 25: Misc. 63, 1839.
- Pinus macrophylla Lindl. Bot. Reg. 25: Misc. 63, 1839.
- Pinus filifolia Lindl. Bot. Reg. 26: Misc. 61, 1840.
- Pinus grinnvilleae Gord. Journ. Hort. Soc. Lond. 2:77, 1847.
- Pinus gordoniana Harw. Journ. Hort. Soc. Lond. 2:79, 1847.
- Pinus winchesteriana Gord. & Glend. Pinet. 229, 1858.

Crece en las montañas desde Durango y Zacatecas hasta Chiapas y Guatemala.

Descripción botánica:

Arbol de 15 a 20 y aún 30 metros de altura; hojas de 10 a 45

centímetros de largo; conos subcilíndricos de 6 a 25 centímetros de largo, caducos, cafés o casi negros, oscuros.

Es el pino más común entre los 17° y los 25° de latitud norte y crece a alturas comprendidas entre 1,200 y 3,600 metros sobre el nivel del mar. Se dice que en el sur de México este pino es más abundante que todas las demás especies de pinos juntas. Su madera es blanca, suave y resinosa.

Tomando la óleo-resina de este pino directamente del árbol y destilándola en el laboratorio por arrastre con vapor de agua, se obtuvo un 22.7 % de aguarrás con las siguientes constantes físicas:

Densidad $d_{24} = 0.8757$

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = + 36.5^\circ$

Índice de refracción $n_D^{22} = 1.4656$

Al destilar este aguarrás al vacío se vió que se comporta del mismo modo que el anteriormente descrito, obteniéndose una fracción dextrógira con punto de ebullición muy constante y definido, que constituye casi la totalidad de esta esencia, como lo ilustran los datos que en seguida se anotan para una destilación fraccionada, típica de la misma.

Destilación fraccionada al vacío del aguarrás del Pinus monte zumae.

Cantidad destilada 100 c.c.

Poder rotatorio inicial $[\alpha]_D^{20} = 36.5^\circ$

Presión de destilación = 23 mm.

FRACCION	TEMPERATURA	% EN VOLUMEN	$[\alpha]_D^{20}$
1/a.	56-57° C.	80.0	+ 37.0
2/a.	57-57.5	14.7	+ 35.7
Residuo		3.4	+ 21.0
Pérdida		1.9	

Como se ve, entre 56 y 57.5° C. (a 23 mm. de presión), destila aproximadamente un 95 % de la esencia, lo cual prueba la uniformidad de su composición. Este componente de la esencia, que forma la parte mayor de la misma, se identificó como d- α -pineno por los métodos ya indicados (constantes físicas, como punto de ebullición, poder rotatorio, etc., y formación de cloronitrosito y clorhidrato). La racemización parcial que presenta este hidrocarburo en la esencia (poder rotatorio máximo observado hasta hoy para el pineno dextrógiro es $[\alpha]_D^{20} = + 51.52^\circ$, mientras que nuestra fracción más pura sólo da + 37.0°) es ya natural y existe desde la óleo-resina.

Cristalizando de alcohol la colofonia de esta especie de pine

no, sin haberla destilado previamente, se obtuvieron cristales de punto de ebullición 139-140° C. de poder rotatorio específico de $[\alpha]_D^{20} = -66^\circ$ (disueltos al 5 % en gasolina de aviación).

Si se destila primero la colofonia al vacío (250-270° C., ---- aproximadamente a 25 mm. de presión) y después se cristaliza de alcohol, después de varias cristalizaciones se obtiene ácido abieténico puro (cristales ópticamente inactivos de punto de fusión 172° C.)

D.-Estudio del aguarrás del Pinus leiophylla.

El P. leiophylla (Schlecht & Cham. Linnaea 6: 354. 1831) se conoce en Michoacán como "pino chino" u "ocote chino", o con el nombre tarasco de "Urush". También se le llama "ocote blanco".

Es un árbol de 15 a 27 metros de alto; corteza delgada y roja al principio que pronto se hace muy gruesa y rugosa; hojas de 10 a 14 centímetros de largo, verde grisáceas; conos que maduran al tercer año de 7 centímetros de largo o más cortos, persistentes. Esta descripción corresponde a un espécimen característico de Michoacán, crece desde Zacatecas hasta Veracruz y Oaxaca, prolongándose su habitat hacia Guatemala. Es uno de los pinos más valiosos de México y Guatemala, pues produce mucha resina de contenido de esencia singularmente elevado. Una muestra de resina tomada directamente del árbol, destilada en el laboratorio por arrastre de vapor, da un rendimiento de 26.3 % de aguarrás con las siguientes constantes físicas:

Densidad	$d_{23} = 0.8640$
Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20}$	$= + 38.9^\circ$
Índice de refracción	$n_D^{22.2} = 1.4653$

Destilando este aguarrás al vacío, se obtienen los siguientes datos:

Destilación fraccionada del Pinus leiophylla.

Volumen:	150 c.c.
Poder rotatorio inicial: $[\alpha]_D^{20}$	$= + 38.9^\circ$
Presión de destilación:	24 mm.

FRACCION	TEMPERATURA	VOLUMEN	PORCIENTO	$[\alpha]_D^{20}$
1/a.	56-57° C.	130 c.c.	86.6	+ 39.5°
2/a.	57° "	13 " "	8.7	+ 37.5°
Residuo		5 " "	3.3	+ 21.0°
Pérdida			1.4	

Lo mismo que en los otros pinos de Michoacán observados, esta destilación nos muestra la homogeneidad de composiciones del agua--

rrás de esta especie, pues destila más del 95 % de la esencia a una temperatura prácticamente constante (56-57° a 24 mm. de presión).

La simple comparación del punto de ebullición tan definido de esta fracción con los de las fracciones correspondientes de los --- otros aguarrases observados, y la observación de su caracter dextrógiro aunque un poco más marcado que en aquellas fracciones, hace ya suponer la identidad de su composición. En efecto esta fracción se identificó mientras los métodos ya indicados (propiedades físicas, formación del clorhidrato, del bisclorocnitrosito, etc.) como α -pineno racemizado en cierta proporción.

De la parte sólida de esta oleoresina se logró aislar por recristalización de alcohol, un ácido de punto de fusión 133-40° C. y poder rotatorio $[\alpha]_D^{20} = -67^\circ$ (disuelto al 10 % en gasolina de aviación).

Si la colofonia se destila al vacío y después se cristaliza de alcohol, se obtiene como producto principal ácido abietético, que después de algunas recristalizaciones funde a 172° C.

Los datos anotados para las óleo-resinas de los tres pinos michoacanos estudiados, *Pinus pseudostrobus*, *Pinus montezumae* y *Pinus leiophylla*, que son los que más se explotan en la región de Uruapan Mich.; ponen de relieve el valor de este último en la industria de la resinación, pues además de que como es sabido, este pino da un rendimiento muy grande en óleo-resina, que al ser destilada produce un porcentaje de aguarrás más elevado que la cifra usual en las resinas de otros pinos, el estudio de este aguarrás nos muestra su riqueza en pineno, que es el componente de más valor de los que generalmente forman a una esencia de trementina, pues le imparte sus -- cualidades más valiosas para las aplicaciones a que usualmente se -- destina (pinturas y barnices finos) además de que la hace muy apropiada para su empleo como materia prima en la síntesis del alcanfor.

Por lo demás, si comparamos los resultados obtenidos con los tres pinos de Michoacán estudiados ("pino lacio", "pino chino" y --- "pino tepahcuara"), vemos que la composición de sus aguarrases es -- muy semejante y en todos muy uniforme y homogénea (a diferencia del aguarrás del *P. hartwegii* de Río Frío), estando formados todos ellos casi exclusivamente de α -pineno y de α -pineno racémico. El grado de racemización del pineno es además bastante constante y muy semejante en estos aguarrases, presentando en todos ellos un poder rotatorio específico muy parecido. El pineno del *P. leiophylla* es el -- que está menos racemizado presentando una rotación óptica específica de $[\alpha]_D^{20} = + 39.5^\circ$.

Las curvas de destilación de los aguarrases estudiados, hacen -- ver de un modo claro la homogeneidad de su composición, pues mientras que en el aguarrás de Río Frío muestran por su forma la presencia de dos componentes principales, en los aguarrases de los tres -- pinos michoacanos estudiados, que destilan a una temperatura prácticamente constante, esas curvas son paralelas en casi toda su longitud al eje de los porcentajes, pues la temperatura solamente sube --

ligeramente hacia el fin de la destilación.

En general la composición de los aguarrases de los diferentes pinos que crecen en las regiones relativamente bajas de Michoacán es muy uniforme, pues los datos que se obtuvieron analizando muestras de resina que provenían de otras regiones del Estado, fueron muy parecidas a los ya anotados para los tres pinos que más se explotan en la región de Uruapan.

A continuación se apuntan algunos datos que corresponden a resinas recogidas en el Distrito de Ario de Rosales. Su origen botánico es algo incierto y son mezclas de las de distintos pinos que crecen en esa región, pero en su composición predomina la óleo-resina del *Pinus oocarpa* (°)

Trementina del Rancho de Cuarayo, Mich.

Da un 20.7 % de aguarrás de $[\alpha]_D^{20} = + 32.0^\circ$, que destilado al vacío, da los siguientes datos:

Destilación fraccionada del aguarrás de Cuarayo, Mich.

Cantidad: 150 c.c. - $[\alpha]_D^{20} = + 32.0^\circ$ - Presión: 23 mm.

FRACCION	TEMPERATURA	VOLUMEN	PORCIENTO	$[\alpha]_D^{20}$
1/a.	54-56° C.	108 c.c.	72	+ 34.5°
2/a.	56-59° "	20 " "	13.3	+ 13.5°
3/a.	hasta 80	6	4.0	+ 4.0

Trementina del Rancho del Cundaz, Mich.

Da un 20.5 % de aguarrás con $[\alpha]_D^{20} = + 30.4^\circ$

Trementina del Rancho de Agua Zarca, Mich.

Da un 21 % de aguarrás con $[\alpha]_D^{20} = + 29.5^\circ$

Trementina de Rancho Nuevo, Mich.

Da 19.2 % de aguarrás con $[\alpha]_D^{20} = + 33.5^\circ$

Destilando al vacío la colofonia de la trementina procedente -

(°) Este pino (15), *P. oocarpa* Shiede, Linnaea 12:491.1833, crece desde Sinaloa y Zacatecas hasta Veracruz, Chiapas y Guatemala.-La descripción botánica que se transcribe en seguida, corresponde a un espécimen observado entre Ario de Rosales y el volcán del Jorullo.-Arbol de 12 a 15 mts. de alto, con cima compacta y redonda y ramas corpulentas; hojas de 13 a 23 centímetros de largo, de color verde claro; conos de 4 a 8 y a veces de 10 centímetros, persistentes, -- colgantes o no, de color amarillo ocre a menudo con un tinte gris o verde. Nombres vulgares: "pino real" (Tepic) y "ocote" (Oaxaca).

del Rancho del Cundaz (250-270° C. aprox. a 25 mm. de presión) se obtiene ácido abieténico que cristaliza muy bien de alcohol y funde a 172° C.

En los datos ya citados para los pinos de la región de Uruapan se observa que de la colofonia de todos ellos se logró aislar un ácido resínico que funde a 140° C. y tiene un poder rotatorio específico de -66 a -67°. Además, en todos los pinos estudiados se observó, que si su colofonia se calentaba fuertemente como en la destilación al vacío o en su manejo en las destilerías, cristalizándola después de alcohol, se obtenía siempre ácido abieténico (con punto de fusión de 172-173° C.).

IV.-MÉTODOS EMPLEADOS.

En la descripción que procede del trabajo experimental realizado se hizo un esfuerzo por exponer en su orden natural las distintas etapas del mismo y ya se indicaron de un modo rápido los métodos de trabajo empleados. En esta parte, se describirán éstos con más detalle haciendo resaltar su importancia relativa en la química de las esencias de trementina y anotando las constantes físicas y las reacciones químicas de identificación más importantes de los terpenos que se investigaron en los aguarrases estudiados.

Los métodos empleados se dividen naturalmente en métodos físicos y métodos químicos:

A.-Métodos físicos.-Estos comprenden:

I.-Determinación de constantes físicas de la esencia de trementina completa o de los terpenos que la constituyen.

II.-Destilación fraccionada al vacío.

I.-Las constantes físicas que se determinaron fueron:

- a).-Densidad.
- b).-Poder rotatorio específico.
- c).-Índice de refracción.
- d).-Punto de ebullición.

Densidad.-Esta determinación se realizó por el método del picnómetro. Esta constante varía mucho en las esencias de trementina pero en el caso de esencias de origen determinado y recientemente destiladas, se obtienen valores bastante concordantes. Tratándose de aguarrases frescos se observan (2) valores desde 0.857 hasta 0.877, generalmente comprendidos entre 0.865 y 0.87. Sin embargo, la esencia de trementina se oxida rápidamente al aire y se polimeriza formándose resinas y aumentando notablemente su densidad (por ejemplo, una muestra de aguarrás del P. hartwegii que recién destilado tenía una densidad de 0.8634 a 24° C. daba a los pocos días una densidad de 0.8715, y una muestra de aguarrás del P. montezumae de d-22°C=0.8757 daba a los pocos días una d 0.9194). El U. S. Bureau of Chemistry (8), reporta para algunas muestras de aguarrás mexicano analizadas, una densidad a 15.5° C. de 0.8634 a 0.8669.

Poder rotatorio específico.—Este valor determinado con un polarímetro de Laurent no solo varía, como ya se dijo, en los aguarrases de distintas especies de pinos, sino aún en los obtenidos de una misma especie botánica según la época del año, la edad del árbol y muchas otras condiciones externas. Sin embargo, el aguarrás producido por un gran número de árboles de la misma especie y que crecen en una región determinada, tiene un poder rotatorio medio bastante constante y característico.

Ya se indicó que mientras que los aguarrases franceses y españoles que provienen del *P. pinaster* Sol., son siempre levógiros debido a su contenido en $\text{levo-}\alpha\text{-pineno}$ y en $\beta\text{-pineno}$, el aguarrás griego del *P. halepensis*, el aguarrás americano y el aguarrás de los pinos michoacanos estudiados, son generalmente dextrógiros.

Herty (11) ha estudiado las variaciones del poder rotatorio del aguarrás de los dos pinos productores más importantes de los Estados Unidos encontrando que la rotación óptica del aguarrás del *P. palustris* varía desde $-7^{\circ}26'$ hasta $+13^{\circ}18'$ y que el del *P. heterophylla* presenta valores desde $-29^{\circ}36'$ hasta $+0^{\circ}15'$.

En general los aguarrases americanos son mezclas de varias esencias de ángulo variable de rotación aunque generalmente más pequeño que el de los aguarrases de otro origen. Esto se debe a que de los dos pinos de que proviene casi en su totalidad el aguarrás americano, uno de ellos, el *P. palustris* ("long leaf yellow pine"), produce aguarrás dextrógiro, y el otro, el *P. heterophylla* ("cuban-pine") produce esencia levógira y el aguarrás comercial es una mezcla de ambos en distintas proporciones aunque predominando la esencia dextrógira del "long leaf pine".

De las esencias mexicanas observadas, en el aguarrás del *P. hartwegii* se notaron variaciones desde -7.5° hasta $+2.5^{\circ}$, mientras que los aguarrases que proceden de Michoacán presentan valores más concordantes entre sí en cada especie y muy semejantes entre sí los correspondientes a diversas especies. Todos los valores observados están comprendidos entre $+29.0^{\circ}$ y $+38.9^{\circ}$ y corresponden a aguarrases de muy diverso origen. G. Weigel (2) reporta el valor $+38^{\circ}40'$ para el poder rotatorio del aguarrás mexicano.

El valor de esta constante en el estudio químico y control comercial de los aguarrases es muy grande, pero en el caso de la identificación de un terpeno ópticamente activo, su valor es sólo confirmatorio pues para cada terpeno se encuentran en diversas esencias grados de racemización muy diferentes que ocasionan rotaciones ópticas comprendidas entre los valores extremos presentados por los isómeros ópticos puros, dextrógiro y levógiro. Debe recordarse además que los aguarrases son mezclas de numerosos compuestos ópticamente activos dextrógiros o levógiros, y que su poder rotatorio es la media de los de sus componentes cuya naturaleza y proporción relativas varían de un producto a otro.

Índice de refracción.—Esta constante, determinada con un refractómetro de Abbe, es de un valor muy restringido en el estudio de los aguarrases y varía mucho con el modo de obtención de los mismos.

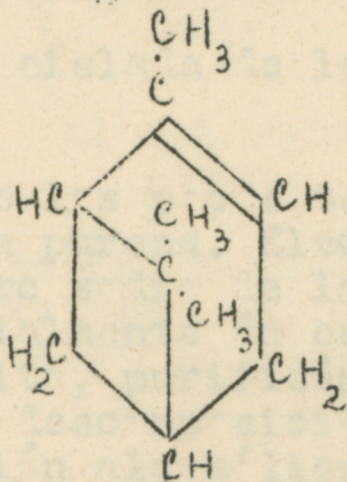
Se dan para el índice de refracción de distintos aguarrases los siguientes límites (2):

n_D 1.463 a n_D 1.473. Para el aguarrás mexicano se han reportado los siguientes valores (5): $n_D^{20^\circ}$ 1.4653 a 1.4686.

II.-Destilación fraccionada al vacío.-Esta operación constituye el único medio para la separación de los componentes de los aguarrases y su valoración cuantitativa. La mayor parte de las destilaciones realizadas se hicieron aproximadamente a una presión de 20 mm. de modo que se pueden comparar los resultados de distintas destilaciones. Las temperaturas de los aguarrases a esa presión fueron relativamente bajas (casi siempre comprendidas entre 55 a 75° C.), condiciones en las cuales no se realizan alteraciones notables de los terpenos manejados, como isomerizaciones, racemizaciones, polimerizaciones, etc. Se emplearon matraces de tipos Claissen y Ladenburg, columnas de fraccionamiento de tipo Le Bel-Henninger y colectores tipos Pauly y Raikow.

B).-Métodos químicos.-Dado el carácter líquido de la mayor parte de los componentes de los aguarrases, lo cual hace difícil una purificación absoluta de los mismos, sobre todo si tomamos en cuenta que los terpenos presentan una gran similitud en sus propiedades físicas (es notable la identidad en este aspecto del limoneno y de los carenos), es necesario recurrir para su estudio a métodos químicos que, como ya se dijo, conducen a la formación de derivados sólidos cristalizados que pueden purificarse fácilmente y cuyas propiedades son características y varían apreciablemente en los derivados correspondientes a diferentes terpenos. En seguida se anotan las características físicas y químicas más importantes en la identificación de los terpenos que se manejaron en este trabajo y los métodos seguidos en su investigación:

1).- α -pineno.



2,6,6-trimetil-biciclo-1,1,3-hepteno-(2)

El α -pineno, conocido antiguamente con otros nombres, como terbenteno, australeno, elibeno, eucalipteno, etc., es el constituyente más común de las esencias de trementina y el más abundante por regla general. Generalmente se encuentra asociado con proporciones variables de β -pineno. Estos dos terpenos forman casi el total en la composición de los aguarrases francés y americano obtenidos, casi en su totalidad, del pino marítimo (P. pinaster) francés, y de los pinos "cubano" (P. heterophylla) y "long leaf pine" (P. palustris) del sureste de los Estados Unidos, respectivamente.

El poder rotatorio de este hidrocarburo varía mucho de acuerdo con su origen. En el aguarrás francés predomina la forma levógira - (67 % de 1- α -pineno), mientras que en los aguarrases americanos y griego es más abundante, en términos generales, el d-pineno. Ya se ha hecho notar que en los aguarrases de Michoacán también predomina la forma dextrógira aunque se trata de un producto racemizado en -- cierta proporción. Los nombres de "australeno" y "terebentenol" con Berthelot designaba este terpeno correspondien, respectivamente, al dextro y al leve pineno.

Las rotaciones ópticas más altas observadas para el α -pineno -- son:

Para el d- α -pineno:

$[\alpha]_D^{20^\circ} = + 51.52^\circ$ en el caso de una muestra aislada por A. W. Scherger de la esencia del "Port Oxford cedar" (*Chamaecyparis lawsoniana*) (3). Este es el α -pineno natural más puro aislado hasta ahora. Otros d- α -pinenos naturales muy puros aislados del aguarrás griego (*P. - halepensis*) presentaban los siguientes valores (2):

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = + 46.73^\circ \text{ (punto de ebullición } 156^\circ \text{ a } 760 \text{ mm.; } d_{15^\circ} 0.8642; n_D^{20^\circ} 1.46565).$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = + 48.4^\circ \text{ (punto de ebullición } 155 \text{ a } 156^\circ; d_{25^\circ} 0.8542; n_D^{25^\circ} 1.4634)$$

Para el l- α -pineno:

$$[\alpha]_D^{19^\circ} = - 48.63^\circ \text{ (punto de ebullición } 157^\circ; d_{\frac{19^\circ}{16^\circ}} 0.8626$$

en el caso de una muestra aislada de la esencia del *Eucalyptus lae-vopinea*) (2).

El α -pineno es uno de los pocos terpenos que se han logrado -- aislar en esta de completa pureza. El α -pineno puro se prepara ya -- sea por rectificación sobre sodio de las fracciones ricas en él de distintas esencias, especialmente de esencias de trementina, o bien preparando el cloronitrosito, purificándolo por cristalización y re-generando el α -pineno por descomposición del cloronitrosito hirvién-dolo con anilina en solución alcohólica. Naturalmente en este caso-- el producto obtenido es ópticamente inactivo; tiene las siguientes-- constantes físicas (2).

$$\text{Punto de ebullición } 155-156^\circ; d_{20^\circ} = 0.858; n_D^{21^\circ} = 1.46553.$$

Schimmel y Cía. reportan los siguientes datos para una muestra de α -pineno purificado por este último procedimiento:

$$\text{Punto de ebullición } 154.5 \text{ a } 155^\circ; d_{15^\circ} 0.8634; n_D^{15^\circ} 1.46644.$$

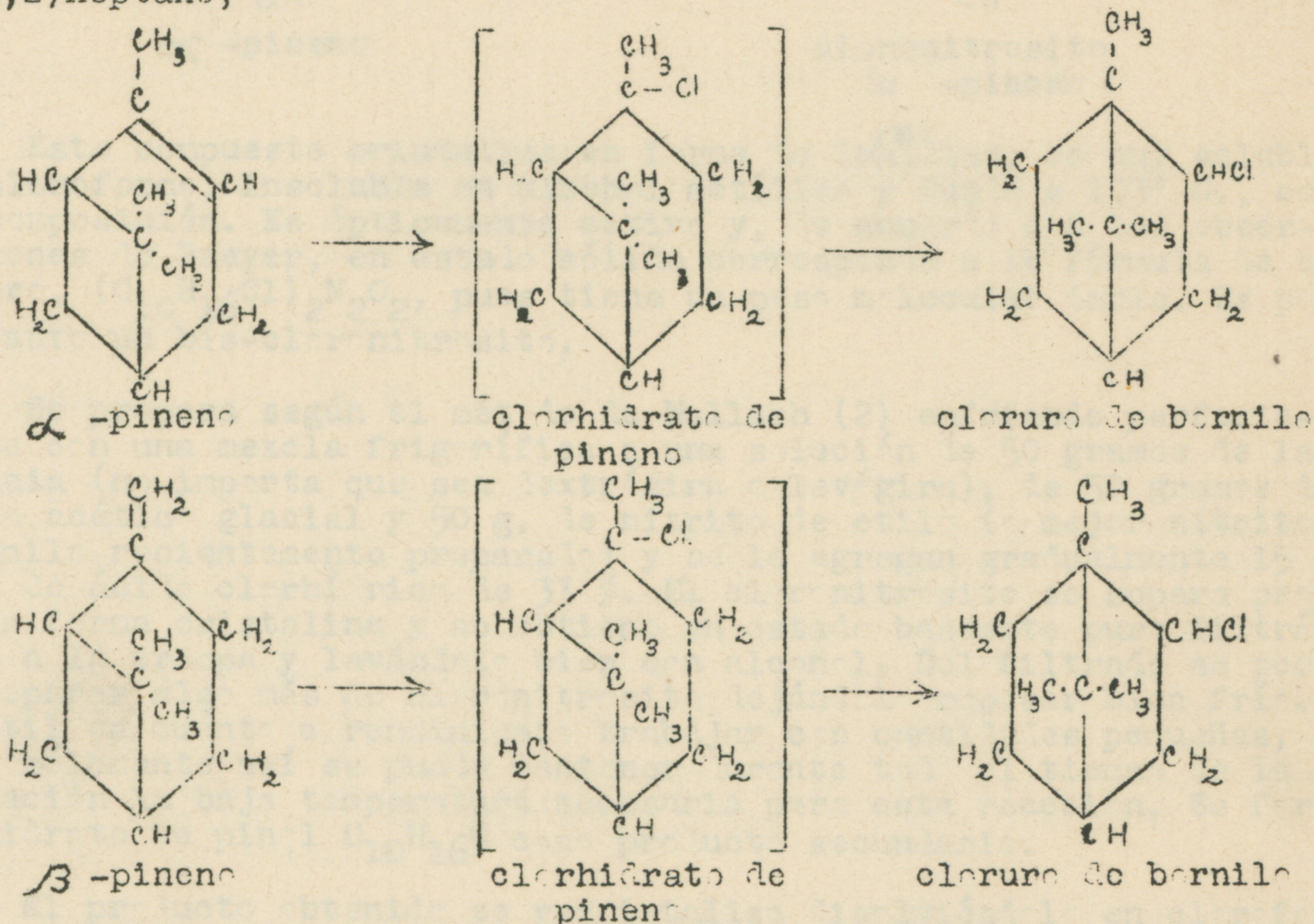
Este hidrocarburo es un líquido incoloro, muy móvil que, como-

todos los terpenos, se auto-oxidan al aire rápidamente formando sustancias resinosas.

En cuanto a su comportamiento químico sólo citaremos las reacciones utilizadas en su identificación.

a).-Formación del clorhidrato de pineno.

El α -pineno o el β -pineno adicionan una molécula de HCl formando el cloruro de bornilo también llamado clorhidrato de pineno, "alcanfor artificial", 2-clorocanfano o 2-cloro-1,7,7-trimetil-biciclo (1,2,2)heptano,



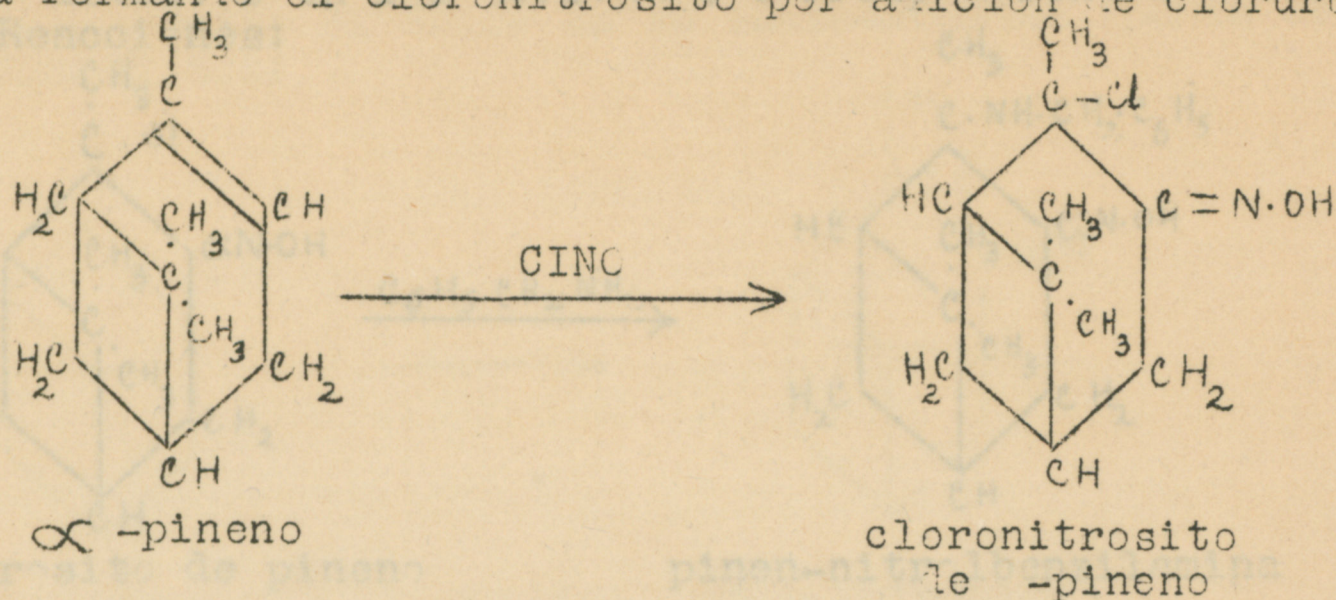
Como se ve, en esta reacción tiene lugar un rearrreglo intramolecular obteniéndose un derivado del canfano a partir de uno del pineno. El verdadero clorhidrato de pineno fué preparado por Wallach a partir de la nopinona.

Para preparar este derivado esencialmente se hace pasar una corriente de HCl gas muy bien seco a la fracción que se investiga previamente rectificada y también muy bien seca. El éxito de esta preparación depende fundamentalmente de la sequedad de los reactivos y de la temperatura de la reacción; la mezcla de reacción se conserva a una temperatura entre 5° y 15° C., enfriando con hielo. Después de algún tiempo de reposo, se filtran a la trompa los cristales obtenidos, se recristalizan de alcohol y se secan.

b).-Formación del cloronitrosito de pineno.

Si no es muy elevado el poder rotatorio dextrógiro o levógiro

del α -pineno, puede investigarse su presencia en un aceite esencial cualquiera formando el cloronitrosito por adición de cloruro de nitrosilo.



Este compuesto cristaliza en forma de lam^{mi}illas, es muy soluble en cloroformo, insoluble en alcohol metílico y funde a 103° C., con descomposición. Es ópticamente activo y, de acuerdo con las observaciones de Baeyer, en estado sólido corresponde a la fórmula de un dímero, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl})_2\text{N}_2\text{O}_2$, pues tiene un peso molecular doble. Es por lo tanto un bis-cloronitrosito.

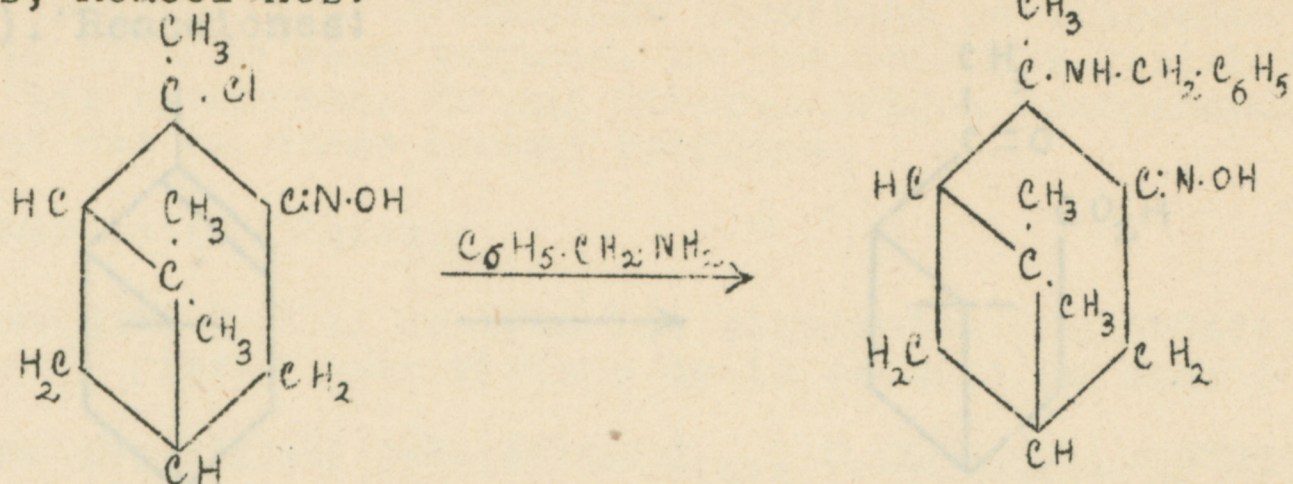
Se prepara según el método de Wallach (2) enfriando perfectamente con una mezcla frigorífica a una solución de 50 gramos de la esencia (no importa que sea dextrógira o levógira), de 50 gramos de ácido acético glacial y 50 g. de nitrito de etilo (o mejor nitrito de amilo recientemente preparado) y se le agregan gradualmente 15 c.c. de ácido clorhídrico de 33 %. El cloronitrosito se separa pronto en forma cristalina y se obtiene en estado bastante puro filtrándolo a la trompa y lavándolo bien con alcohol. Del filtrado se puede separar algo más de cloronitrosito dejándolo reposar bien frío. Es útil en cuanto a rendimiento trabajar con cantidades pequeñas, pues solamente así se puede mantener durante todo el tiempo de la operación la baja temperatura necesaria para esta reacción. Se forma hidrato de pinol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ como producto secundario.

El producto obtenido se recrystaliza disolviéndolo en cloroformo y precipitándolo con alcohol metílico, se filtra, y una vez seco se le determina su punto de fusión.

Tilden ha hecho notar que los α -pinenos de rotación óptica elevada, ya sea dextrógira o levógira, no forman cloronitrosito y que el rendimiento en la preparación de este derivado, está en razón inversa con el ángulo de rotación óptica del producto inicial obteniéndose el máximo rendimiento con α -pineno inactivo. Esta observación fué confirmada por Gildemeister y Köhler, y posteriormente por Kremers y otros muchos. El β -pineno no forma cloronitrosito.

Debido a que los cloronitrositos de diferentes terpenos muestran diferencias pequeñas en sus puntos de fusión, frecuentemente se acostumbra transformarlos en otros derivados más característicos como los compuestos que forman con algunas aminas como la benzilamina y la piperidina. Con estas sustancias forman nitrolaminas que son más estables, cristalizan fácilmente y tienen puntos de

fusión muy distintos en los derivados correspondientes a diferentes terpenos, Reacciones: CH

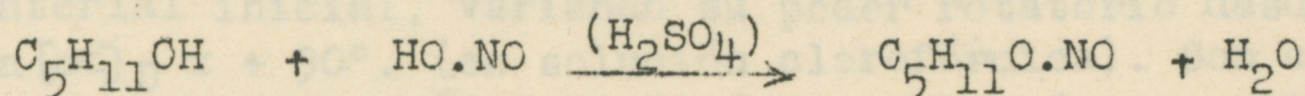


cloronitrosito de pineno

pinen-nitrolbenzylamina

Para preparar las nitrolaminas se calienta el cloronitrosito - con un exceso de la amina correspondiente disuelta en alcohol. El - punto de fusión de la alfapinen-nitrolpiperidina es 118-119° C., -- el de la nitrolbenzilamina correspondiente es 122-123° C.

Preparación del nitrito de amilo (25).



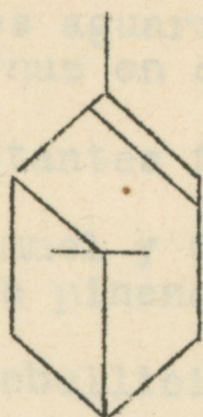
Se disuelven 46.8 g. (0.55 moles) de NaNO_2 Q.P. en 150 c.c. de agua en un matraz de medio litro de capacidad, y mediante un tapón-bihoradado se le adaptan un embudo de separación y un termómetro. La solución se enfría a 0°C . mediante una mezcla frigorífica, y -- por medio del embudo de separación se agrega lentamente una mezcla bien fría de 10 c.c. de agua, 13.6 c.c. (25 g., 0.25 moles) de H_2SO_4 conc. (densidad = 1.84) y 53.6 c.c. (44 g., 0.5 moles) de alcohol -- amílico comercial. Durante toda la operación se agita la mezcla de reacción agregando la solución alcohólica tan lentamente como sea -- necesario para que no se desprendan gases (vapores nitrosos) y la -- temperatura se conserva a $\pm 1^\circ \text{C}$.

La mezcla resultante se deja reposar en la mezcla frigorífica hasta que se separa en dos capas que se decantan para separarlas de los cristales de Na_2SO_4 formados, a un embudo de separación y se de secha la capa acuosa. La capa de nitrito de amilo se lava con una solución de 2 g. de NaHCO_3 y 20 g. de Na_2SO_4 anhidro. El producto obtenido puede destilarse al vacío si se desea. Rendimiento: 46 g. - sin destilar al vacío (78.6 % del teórico).

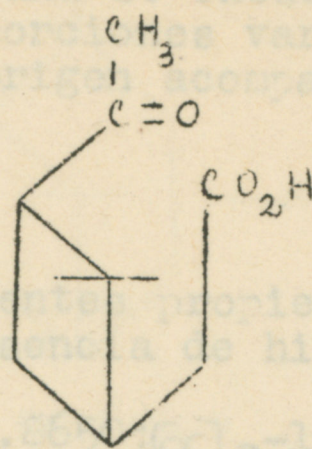
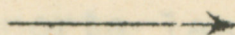
c).-Preparación del ácido pinónico.

Quando se trata de investigar alfa-pineno en fracciones de poder rotatorio específico elevado, que no producen cloronitrosito, se recurre a la oxidación del mismo para formar ácido pinónico. Según el método de Wallach, para preparar este compuesto (3), se agitan fuertemente 100 g. de pineno con 233 g. de KMnO_4 en 3 litros de agua conservando todo completamente frío con hielo. De la mezcla de reacción se separan los productos neutros y el hidrocarburo no atacado, extrayendo con eter. Entonces se precipita el ácido pinónico acidulando con H_2SO_4 . Para la identificación del α -pineno,

lo mejor es convertir el ácido en su semicarbazona (punto de fusión 204° C.). Reacciones:



α -pineno

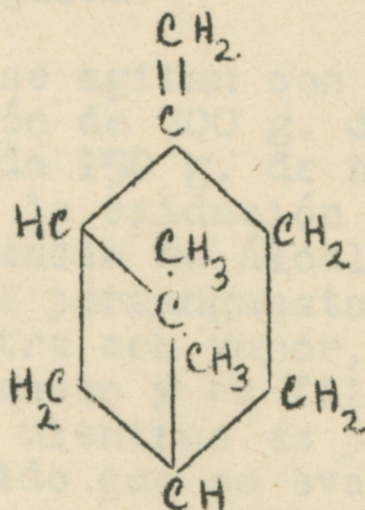


Ac. α -pinónico

Si se desea establecer la presencia de α -pineno ópticamente -- activo y la del producto racémico, es necesario aislar el ácido pinónico en su forma pura mediante destilación fraccionada al vacío -- (punto de ebullición 168° C. a 12 mm., $139-195^{\circ}$ C. a 18 mm.). El -- producto obtenido es ópticamente activo o racémico de acuerdo con -- el material inicial, variando su poder rotatorio desde $[\alpha]_D = -38^{\circ}$ hasta $[\alpha]_D = +90^{\circ}$. (en solución clorofórmica). Son cristales lar-- gos que se funden a $69.5-70.5^{\circ}$ C. para las formas activas (oximas -- 129° C.) y a $103-105^{\circ}$ C. para la forma racémica (oxima 150° C.).

La determinación cuantitativa del pineno se hace por separa--- ción del mismo por destilación fraccionada al vacío de la esencia -- que lo contiene, aunque de ese modo solo se obtienen valores aproxi-- mados. En 1910 Darmois (7) propuso un método físico analítico para-- el estudio de mezclas binarias de terpenos mediante el cual logré-- obtener resultados bastante exactos. El método se basa en la desti-- lación fraccionada de tales mezclas y en la determinación de los -- poderes rotatorios de las fracciones obtenidas, para distintas lon-- gitudes de onda.

2). - β -pineno.



6,6-dimetil-2-metilen-biciclo-(1,1,3)-heptano
"nopineno"
"pseudopineno"

Este terpeno se aísla fácilmente de la fracción de punto de -- ebullición normal $163-166^{\circ}$ C. de los aguarrases francés y norteamer-- ricano. Ya se indicó que constituye la mayor parte de la esencia de trementina del Pinus ponderosa (Laws) y del Pinus scopulorum (Eng.)

El aguarrás del *Pinus marítima* contiene un 26.5 % de 1- β -pineno. En la esencia de trementina americana se encuentra por término-medio un 27 % de este terpeno. En proporciones variables se encuentra en los aguarrases de muy diverso origen acompañando al α -pineno lo mismo que en otras muchas esencias.

Constantes físicas:

Schimmel y Cía. reporta las siguientes propiedades para una muestra de pineno puro aislado de la esencia de hisopo (2):

Punto de ebullición 164-166°C; $d_{15^\circ\text{C}}$ 0.8650; $[\alpha]_D -19^\circ 29'$; $n_D^{20^\circ}$ 1.47543

Wallach (2) reporta los siguientes valores:

Punto de ebullición 163-164°C; d_{22° 0.8660; $[\alpha]_D -22^\circ 20'$; $n_D^{22^\circ}$ 1.4724

Las reacciones de identificación más importantes de este terpeno son las siguientes:

a).-Productos de oxidación (ácido nopínico y nopinona)

b).-Clorhidrato.

a).-Oxidación del β -pineno.

La oxidación del β -pineno a ácido nopínico (cristales de punto-de fusión 126-7° C.), que se aísla fácilmente por la insolubilidad de su sal sódica, constituye la reacción de identificación más importante de este hidrocarburo.

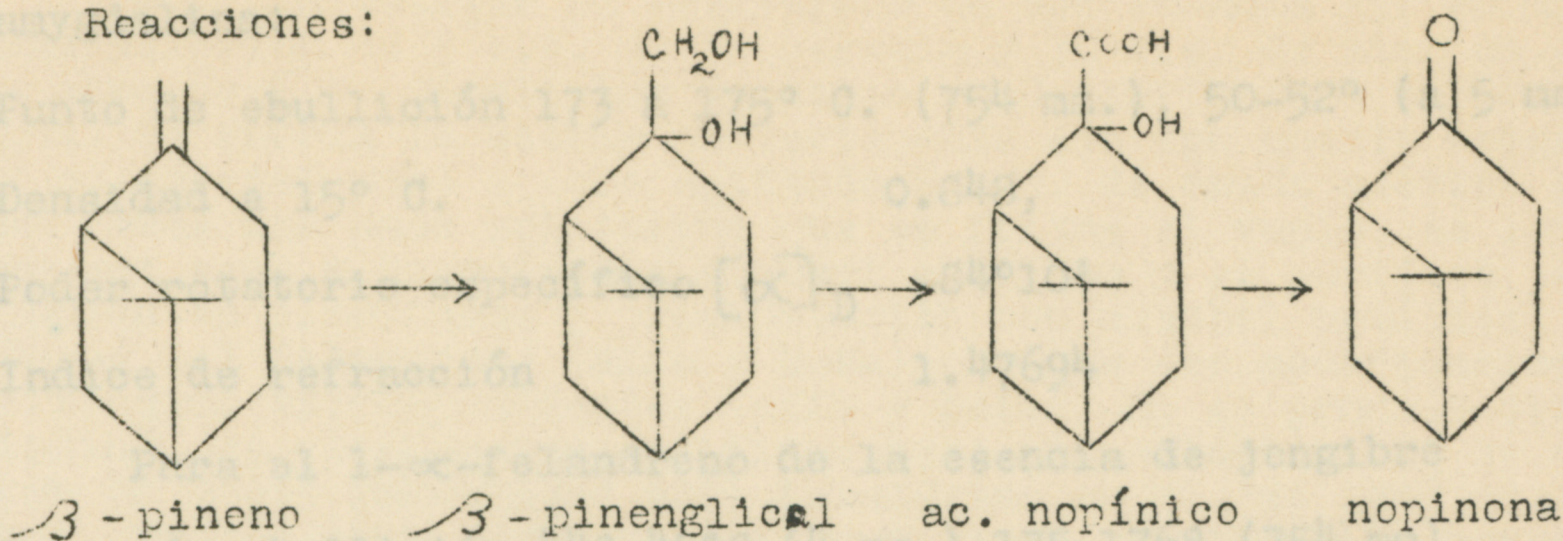
La identificación se realiza oxidando la fracción de punto de fusión 160-170° C. de acuerdo con las direcciones de O. Wallach (2) que se transcriben en seguida:

300 grs. de pineno se agitan con la ayuda de una máquina de agitación con una solución de 700 g. de KMnO_4 en 9 litros de agua a la cual se le han agregado 150 g. de sosa. La mezcla de reacción se calienta decididamente y la oxidación se completa en 20 minutos aproximadamente. En ausencia de álcali se necesitan alrededor de 12 horas para que todo el permanganato se haya consumido. El exceso de hidrocarburo se arrastra con vapor, se filtra la mezcla para remover el bióxido de manganeso y el filtrado se evapora hasta unos 3 litros aproximadamente mientras se pasa una corriente de bióxido de carbono sobre el líquido que se evapora. Al enfriar cristaliza el nopinato sódico que se separa filtrándolo con succión, y se purifica por recristalización. El ácido nopínico libre formado a partir del 1- β -pineno tiene las siguientes propiedades:

Punto de fusión: 126°C; $[\alpha] -15.64^\circ$ (en solución etérea); d_{17° 0.781

Para su identificación más completa el ácido nopínico puede ser oxidado a nopinona (semicarbazona p.f. 133° C.) ya sea con PhO_2 o con permanganato en solución sulfúrica.

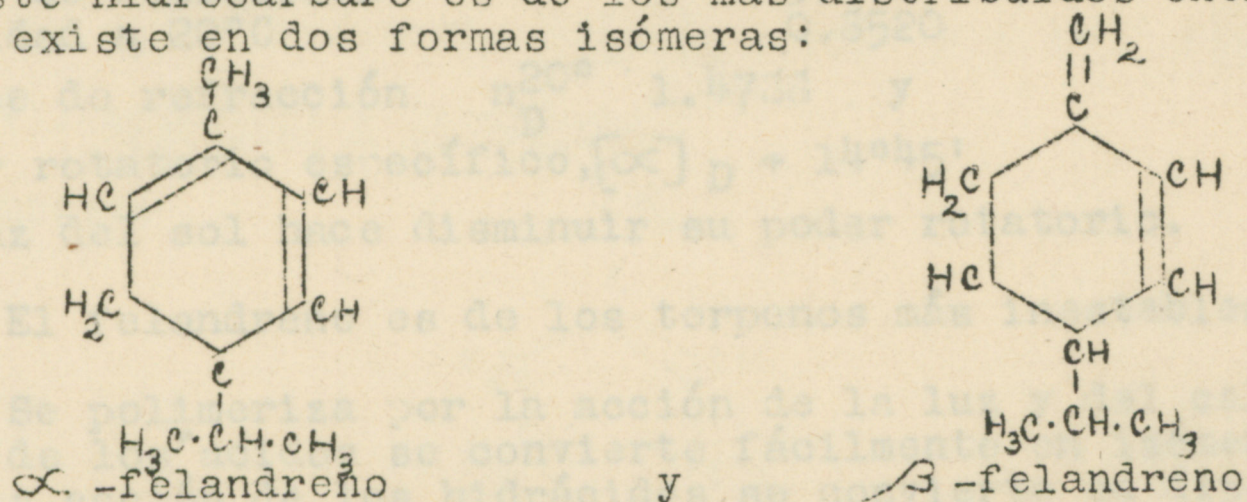
Reacciones:



b).-El β -pineno da el mismo derivado que la forma alfa cuando se trata con HCl gaseoso seco. Sin embargo, se diferencia del α -pineno, no solamente en que da productos de oxidación distintos, sino en que no forma cloronitrosito.

3).-Felandreno.

Este hidrocarburo es de los más distribuidos entre las esencias y existe en dos formas isómeras:



Wallach define al felandreno como un "hidrocarburo $C_{10}H_{16}$ que cuando se pone en contacto con N_2O_3 en un disolvente indiferente no acuoso (ligroína), a una temperatura inferior a $0^\circ C$. (por lo tanto en condiciones que excluyan en cuanto sea posible la inversión), da inmediatamente un nitrito bien caracterizado.

En las esencias de trementina se encuentra con mucha frecuencia el felandreno aunque en pequeñas proporciones. Sin embargo ya se indicó que la esencia del Pinus contorta Loud. está constituida casi exclusivamente por 1- β -felandreno. Las formas alfa y beta del felandreno se encuentran casi siempre juntas como en el caso de los alfa y beta pinenos aunque en proporciones muy variables. Como en casi todos los terpenos, es también muy variable en este hidrocarburo la proporción en que están mezcladas sus formas ópticamente activas observándose valores para su poder rotatorio específico que varían desde $-84.10'$ hasta $+126.0^\circ$.

Las constantes físicas reportadas para las fracciones más puras aisladas de este terpeno, son:

Para el 1- α -felandreno aislado de la esencia del Eucalyptus

amygdalina:

Punto de ebullición 173 a 175° C. (754 mm.), 50-52° (a 5 mm.).

Densidad a 15° C. 0.848,

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D$ -84°10'

Indice de refracción 1.47694

Para el l- α -felandreno de la esencia de jengibre

Punto de ebullición 44°-45°C. (4 mm.), 175-176° (754 mm).

Densidad a 15° C. 0.85651

Poder rotatorio específico $[\alpha]_D$ + 40°40'

Para el d- α -felandreno de la esencia de hinojo

Punto de ebullición 57°C a 11 mm.

Densidad a 20°C 0.8520

Indice de refracción n_D^{20} 1.4733 y

Poder rotatorio específico, $[\alpha]_D$ + 14°45'

La luz del sol hace disminuir su poder rotatorio.

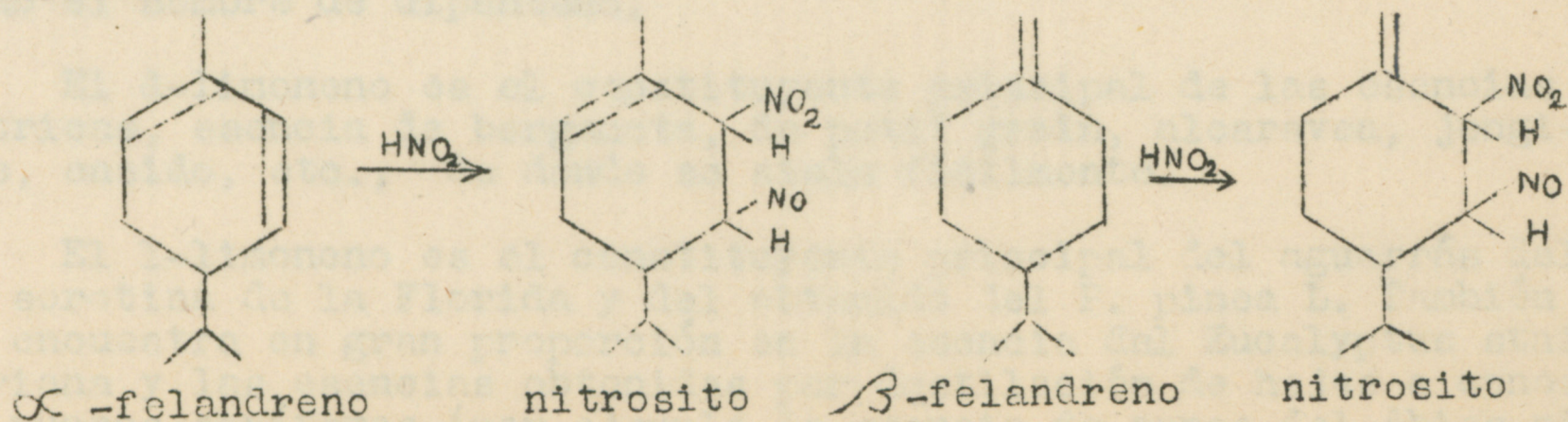
El felandreno es de los terpenos más inestables:

Se polimeriza por la acción de la luz y del calor; por la acción de los ácidos se convierte fácilmente en isómeros racémicos.- Por la acción de los hidrácidos se convierte en dipenteno y por la de el ácido sulfúrico alcohólico, en terpineno. Por ello, para identificar a este terpeno en una esencia, es necesario destilarlo siempre al vacío y evitar cualquier tratamiento químico drástico.

Su oxidación es muy compleja; con los hidrácidos da siempre productos de adición líquidos. La única reacción sencilla de identificación de este terpeno, es la formación de nitrosito por adición de ácido nitroso.

Preparación del nitrosito de felandreno.

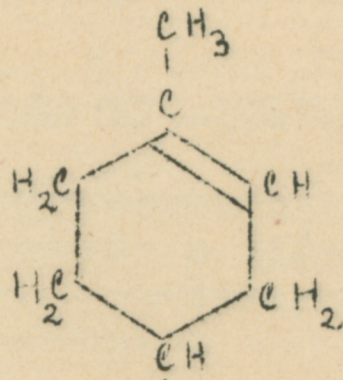
Reacciones:



Para investigar el felandreno en una esencia (2) se agrega -- una solución de 5 c.c. de la esencia y 10 c.c. de eter de petróleo a otra de 5 g. de nitrito de sodio en 8 centímetros cúbicos de agua. Se enfría la mezcla perfectamente con una mezcla frigorífica y se agregan poco a poco agitando 5 c.c. de ácido acético glacial. Se forma una masa cristalina que se filtra al vacío, se lava primero con agua y después con alcohol metílico y se purifica por disolución en cloroformo y precipitación con alcohol metílico. Cada forma del felandreno (alfa y beta) produce dos modificaciones de nitrosito correspondientes (alfa y beta). Si se procede como ya se indicó, se pierden las modificaciones más solubles. Si se desea -- por lo tanto investigar cuál felandreno es el que está presente en una esencia dada, es necesario purificar el nitrosito crudo disolviéndolo en acetona y separando sus distintas modificaciones por precipitación fraccionada con agua. El nitrosito del α -felandreno, puede separarse así en dos modificaciones que funden respectivamente a 113-114° C. y a 105° C; el β -felandreno, da también dos modificaciones que funden a 102° C y a 97-98° C. respectivamente. A diferencia de los nitrositos de terpineno, los de felandreno no pueden convertirse en nitrolaminas. De los nitrositos del α -felandreno, el de punto de fusión más alto (forma α) es el más insoluble y tiene un poder rotatorio de $[\alpha]_D + 136^\circ$ a $+ 143^\circ$ y $[\alpha]_D - 138^\circ$.

4).-Limoneno y dipenteno.

El limoneno



1-metil-4-metótenil-cicloexeno-(1),
p-mentadieno- 1,8(9)

es un terpeno muy distribuido en los aceites esenciales, en los -- cuales existe en dos formas ópticamente activas, dextro-limoneno y levo-limoneno, generalmente mezcladas aunque sea en proporción pequeña, formando mezclas racémicas de distinto ángulo de rotación. -- Al producto racémico, en el cual se compensa exactamente la actividad óptica de sus componentes, es decir, al $\pm$ -limoneno, se le ha -- dado el nombre de dipenteno.

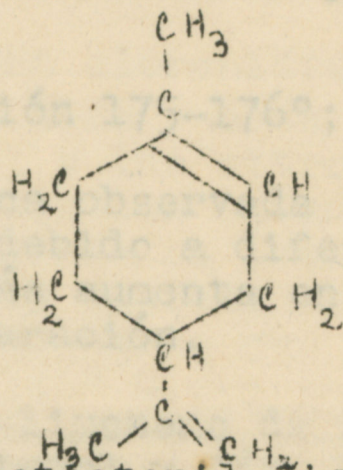
El d-limoneno es el constituyente principal de las esencias -- cítricas, esencia de bergamota, de petit grain, alcaravea, jengibre, eneldo, etc., de donde se aísla fácilmente.

El l-limoneno es el constituyente principal del aguarrás del -- F. serotina de la Florida y del obtenido del F. pinea L. También -- se encuentra en gran proporción en la esencia del Eucalyptus stageriana y las esencias obtenidas por destilación de hojas o conos de muchas coníferas (por ejemplo la esencia de conos del Abies alba).

Para investigar el felandreno en una esencia (2) se agrega -- una solución de 5 c.c. de la esencia y 10 c.c. de eter de petróleo a otra de 5 g. de nitrito de sodio en 8 centímetros cúbicos de agua. Se enfría la mezcla perfectamente con una mezcla frigorífica y se agregan poco a poco agitando 5 c.c. de ácido acético glacial. Se forma una masa cristalina que se filtra al vacío, se lava primero con agua y después con alcohol metílico y se purifica por disolución en cloroformo y precipitación con alcohol metílico. Cada -- forma del felandreno (alfa y beta) produce dos modificaciones de nitrosito correspondientes (alfa y beta). Si se procede como ya se indicó, se pierden las modificaciones más solubles. Si se desea -- por lo tanto investigar cuál felandreno es el que está presente en una esencia dada, es necesario purificar el nitrosito crudo disolviéndolo en acetona y separando sus distintas modificaciones por precipitación fraccionada con agua. El nitrosito del α -felandreno, puede separarse así en dos modificaciones que funden respectivamente a 113-114° C. y a 105° C; el β -felandreno, da también dos modificaciones que funden a 102° C y a 97-98° C. respectivamente. A diferencia de los nitrositos de terpineno, los de felandreno no pueden convertirse en nitrolaminas. De los nitrositos del α -felandreno, el de punto de fusión más alto (forma α) es el más insoluble y tiene un poder rotatorio de $[\alpha]_D + 136^\circ$ a $+ 143^\circ$ y $[\alpha]_D - 133^\circ$.

4).-Limoneno y dipenteno.

El limoneno



1-metil-4-metóetenil-cicloexeno-(1),
p-mentadieno- 1,8(9)

es un terpeno muy distribuido en los aceites esenciales, en los -- cuales existe en dos formas ópticamente activas, dextro-limoneno y levo-limoneno, generalmente mezcladas aunque sea en proporción pequeña, formando mezclas racémicas de distinto ángulo de rotación. -- Al producto racémico, en el cual se compensa exactamente la actividad óptica de sus componentes, es decir, al d-limoneno, se le ha -- dado el nombre de dipenteno.

El d-limoneno es el constituyente principal de las esencias -- cítricas, esencia de bergamota, de petit grain, alcaravea, jengibre, eneldo, etc., de donde se aísla fácilmente.

El l-limoneno es el constituyente principal del aguarrás del F. serotina de la Florida y del obtenido del F. pinea L. También -- se encuentra en gran proporción en la esencia del Eucalyptus stageriana y las esencias obtenidas por destilación de hojas o conos de muchas coníferas (por ejemplo la esencia de conos del Abies alba).

El limoneno inactivo se encuentra naturalmente en muchas esencias y se forma también artificialmente por racemización, por calentamiento prolongado de las formas ópticamente activas y por rearrreglos intramoleculares sufridos por terpenos mucho menos estables, como el pineno y el felandreno. Se encuentra en los productos de destilación seca del caucho, en las fracciones ligeras del aceite de resina y en las esencias de trementina obtenidas por pirólisis de desechos de maderas resinosas (aceite de pino).

Muchos nombres distintos se han dado a este terpeno a causa de que cuando se aislaba imperfectamente de los productos más diversos, las fracciones obtenidas eran consideradas como otros tantos terpenos. Así se encuentran en la literatura nombres como cimenol, citreno, cajeputeno, bergameno, Kautschin, hesperideno, carvenol, di-isopreno, etc.

Las constantes físicas reportadas para este hidrocarburo (5) son las siguientes:

Punto de ebullición 175-176°

Densidad a 15° 0.850

Índice de refracción $n_D^{20} = 1.475$

Para el l-limoneno de las hojas del Abies alba Wallach (2) en contró:

Punto de ebullición 175-176°; $d_{20} 0.846$; $n_D^{20} 1.47459$

La rotación óptica observada en el limoneno natural, como ya se dijo, varía mucho debido a diferentes grados de racemización, - racemización que además aumenta en cierta proporción, de acuerdo con el método de preparación.

Una muestra de d-limoneno de esencia de alcaravea obtenida en el laboratorio de Schimmel y Cía. (2), daba por fraccionamiento al vacío $[\alpha]_D + 123^\circ 40'$.

Un limoneno sintético obtenido por Godlewsky y Roshanowitsch (3) por reducción del tetrabromuro de limoneno, muy bien purificado, daba $[\alpha]_D + 125^\circ 36'$ (2)

Para el l-limoneno de esencia de agujas de pino, reporta Wallach (2) el valor $[\alpha]_D = -105^\circ$ (en solución alcohólica o clorofórmica), mientras que el obtenido de la esencia de conos de pino, da las siguientes constantes observadas en el laboratorio de Schimmel y Cía.:

Punto de ebullición 176.5° C.; $d_{15} 0.8472$; $n_D^{20} 1.47303$;

$[\alpha]_D -101^\circ 10'$, $[\alpha]_D -119.43^\circ$

En general, si hacemos a un lado el comportamiento hacia la -

luz polarizada, no hay diferencia entre los tres limonenos; sus propiedades físicas son idénticas y lo mismo sucede con su comportamiento químico. El punto de ebullición, que en los primeros trabajos parecía ser más elevado en el dipenteno que en los limonenos ópticamente activos, es en realidad idéntico en estas tres modificaciones del limoneno y las diferencias reportadas primitivamente parecen haberse debido a impurezas de terpineno, que tiene un punto de ebullición más elevado.

La única diferencia entre los derivados del dextro y del leve limoneno, consiste en el signo del desarrollo hemidríco de sus cristales y en el de su poder rotatorio.

La única diferencia entre el dipenteno y los limonenos ópticamente activos consiste en que la forma racémica de algunos derivados cristalinos tiene un punto de fusión distinto que el de los derivados correspondientes de las formas ópticamente activas. Esta relación, que se encuentra también en muchos derivados de otros terpenos, fué señalada por primera vez por O. Wallach (5). Por ejemplo el tetrabromuro de dipenteno, por supuesto ópticamente inactivo, funde a 125° , mientras que los tetrabromuros de limonenos ópticamente activos funden ambos a $104-5^{\circ}$ C. y tienen rotaciones ópticas de $+73.27^{\circ}$ y -73.45° , según que provengan de limoneno dextrógiro o levógiro, respectivamente.

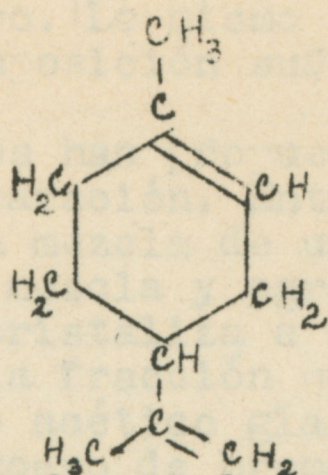
Ambos limonenos dan cloronitrositos $C_{10}H_{16}NOCl$, que pueden separarse en dos formas, alfa y beta. Hay por lo tanto cuatro cloronitrositos de limoneno; y las nitrolaminas que se obtienen tratando a esos cloronitrositos con aminas, como la anilina, presentan la misma relación observada en los tetrabromuros: las α -nitrolanilidas de ambos limonenos ópticamente activos (dextrógiro y levógiro) funden a 113° C., mientras que la α -nitrolanilida del dipenteno, racémica, funde a 126° C.; y las β -nitrolanilidas de dextró y de leve limoneno funden ambas a 153° C., mientras que la β -nitrolanilida del dipenteno, racémica, funde a 149° C.

No existen otras diferencias entre los limonenos ópticamente activos y el dipenteno, como parecía por los reportes de los primeros investigadores; y si se mezclan cantidades equimoleculares (volumenes iguales) de dextro y de leve limoneno, se obtiene un producto ópticamente inactivo que resulta ser idéntico al dipenteno. Este hidrocarburo corresponde pues al 1-limoneno.

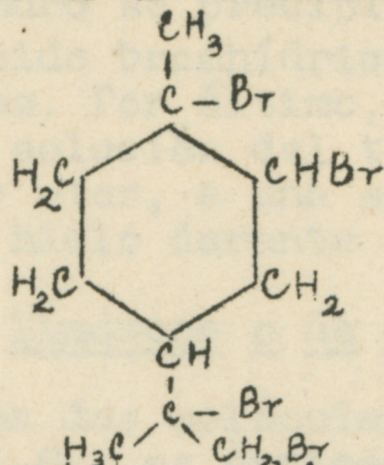
Los métodos químicos seguidos usualmente en la identificación del limoneno, ya se reseñaron rápidamente al describir su caracterización en el P. hartwegii y son fundamentalmente los dos métodos empleados, o sean: la formación del tetrabromuro de limoneno o dipenteno, según el caso, y la preparación del clorhidrato de dipenteno.

a).-Tetrabromuros de limoneno y de dipenteno. (4)

El limoneno



adiciona cuatro átomos de bromo formando un tetrabromuro cristalino, que funde a 105° C.



1,2,8,9-tetrabromopara-mentano, o bien 1,2,4¹,4²-tetrabromo-1,metil-4-metoetilciclohexano.

Este compuesto se prepara de acuerdo con las direcciones de Wallach, y del siguiente modo: se purifica la fracción problema -- por destilación fraccionada escogiendo la fracción que destila a $174-176^{\circ}$ C. y se diluye con cuatro veces su volumen de ácido acético glacial. A la solución bien fría se le va agregando bromo -- gota a gota hasta que deje de decolorarse (aproximadamente 0.7 volúmenes de bromo para un volumen de limoneno). Los cristales que se separan después de algún tiempo de reposo, se filtran y se recristalizan en eter acético. El tetrabromuro de limoneno cristaliza en forma de laminillas rómbicas, bisfenoidales, hemiédricas, -- que cuando están puras funden a 104.5° C. Por regla general se distinguen de los de tetrabromuro de dipenteno (P. de fusión 125°) -- por sus superficies lisas, su suavidad y su flexibilidad. El tetrabromuro obtenido con el d-limoneno tiene un $[\alpha]_D^{20} + 73.27^{\circ}$ (en solución clorfórmica al 14.24 %) (4). El compuesto correspondiente del l-limoneno tiene un $[\alpha]_D = -73.45^{\circ}$ (disuelto en HCCl_3 al 12.35%). El derivado obtenido a partir del dipenteno es ópticamente inactivo naturalmente, y funde a 125° C. Son también cristales piramidales-rómbicos, solubles en eter y cloroformo, muy pocos solubles en acético en frío, solubles en acético caliente y poco solubles en acetato de etilo.

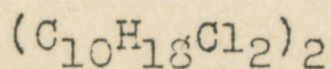
En la preparación del tetrabromuro de limoneno no deben usarse reactivos absolutamente secos, pues procediendo de esa manera -- se obtiene un tetrabromuro líquido incristalizable. Sin embargo, -- se considera al producto cristalino como la forma normal del tetrabromuro de limoneno. También se usa en su preparación, como disolvente, una mezcla de volúmenes iguales de alcohol y eter; Wallach aconseja no emplear tales diluyentes, pues provocan la formación -- de productos secundarios líquidos que hacen muy difícil la crista-

lización del tetrabromuro. Lo mismo ocurre cuando se emplean fracciones que no son de composición suficientemente uniforme.

Otros investigadores han propuesto modificaciones menos importantes al método de preparación. Entre ellos Baeyer y Villiger emplean como diluyente una mezcla de un volumen de alcohol amílico y dos de eter, enfrían la mezcla y agregan bromo gota a gota; se dice que el tetrabromuro cristaliza a medida que el eter se evapora. Power y Kleber agregan la fracción que se investiga gota a gota a una mezcla fría de ácido acético glacial y bromo, hasta que solamente queda un ligero exceso de bromo. La solución se decolora entonces con SO_2 y el bromuro se precipita con agua. Su objeto es evitar la formación de ácido bromhídrico y de bromuros incristalizables de terpenos isómeros. Por último, Godlewsky propone que se agregue gota a gota una solución del terpeno en una mezcla de partes iguales de alcohol y eter, a una solución de bromo en eter enfriada mediante agua de hielo durante el transcurso de la reacción.

b).-Clorhidrato de limoneno o de dipenteno.

El limoneno adiciona dos moléculas de HCl formando un diclorhidrato, que funde a 50°C. , es ópticamente inactivo y en forma cristalina corresponde a un dímero (doble peso molecular) de la siguiente formula:



1,4¹-dicloro-1-metil-4-metoetil-cicloexano

1,3,-dicloro-p-mentano.

bis-clorhidrato de limoneno.

bis-clorhidrato de dipenteno.

Este compuesto, que se forma, entre otras muchas reacciones al pasar a HCl gaseoso al limoneno o al dipenteno, existe en dos formas isómeras: una forma cis de punto de fusión 25°C. y una forma trans de punto de fusión $50-51^\circ \text{C.}$ Esta última es la que se obtiene generalmente a partir de limoneno; se prepara haciendo pasar HCl gaseoso sobre la fracción de limoneno disuelta en medio volumen de ácido acético; los cristales obtenidos se purifican por disolución en alcohol y precipitación con agua, son laminillas incoloras de olor alcanforado, insolubles en agua, solubles en alcohol eter, cloroformo, acético, benzol y eter de petróleo.

V.-CONCLUSIONES.

1.-El aguarrás del *Pinus hartwegii* está constituido por una mezcla de dextro- α -pineno y de levo- α -limoneno. El d- α -pineno está racemizado parcialmente y constituye por término medio un 60 % del total de la esencia. El l-limoneno está también racemizado en parte, es decir, es una mezcla de l-limoneno y de dipenteno, y constituye un 30 % del total del aguarrás. El contenido en limoneno de este aguarrás lo hace inapropiado para su empleo, sin una refinación adecuada, en la síntesis industrial del alcanfor.

2.-El aguarrás de los pinos *P. pseudostrobus*, *P. montezumae* y *F. leiophylla*, obtenido de especímenes que crecen en Michoacán contiene más del 90 % de α -pineno dextrógiro, el cual le comunica cualidades muy valiosas (volatilidad, propiedades de secado, etc.) en la industria de pinturas y barnices y lo hace particularmente adecuado para su empleo en síntesis químicas que requieren este hidrocarburo como la fabricación del alcanfor y sus derivados industriales.

5).-Parry E. J., "The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes", segunda edición, Scott Greenwood and Son, London, 1909-11.

6).-Flinnmore Horace, "The Essential Oils", D. Van Nostrand & Co., New York, 1910.

7).-S. Dupont, "Résines et Térébenthines", Masson et Cie., Gauthier et Cie., Paris, 1926.

8).-Brooks Bradley E., "The Chemistry of the Non-benzenoid Hydrocarbons", primera edición, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1922.

9).-Wehner C., "Die Pflanzenstoffe", segunda edición, primer tomo, 1-57 (Fam. Pinaceae) y complementos de esa edición, Verlag von Gustav Fischer, Jena, 1923-35.

10).-Vélez et Dupont, "Résines et Térébenthines", Librairie Belin, Paris, 1922.

11).-Holley Barry T., "Natural Vascular Resins", 145-216, Ernest Benn, London, D. Van Nostrand & Co., New York, 1932.

12).-Ellen's Commercial Organic Analysis, volumen IV, P. Blakey son's son & Co., Philadelphia, 1925.

13).-Charabot Eugène, "Les principes odorants des végétaux (Méthodes de dosage, d'extraction, d'identification)", Octave Doin et Fils éditeurs, Paris, 1912.

VI. -BIBLIOGRAFIA.

Libros:

- 1).-Wallach Otto, "Terpene und Campher" (Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen), zweite Auflage, Verlag von Veit & Comp. Leipzig, 1914.
- 2).-Gildemeister E. and Hoffman Fr., "The volatile oils", tres volúmenes, traducido de la segunda edición alemana por Edward Kremers, John Wiley & Sons, New York, 1913-22.
- 3).-Klein G. "Handbuch der Pfl^{an}zenanalyse". Tercer tomo (Análisis especiales), segunda parte (Sustancias orgánicas), primera mitad, 453-73 (Capítulo 17, "Atherische Ole" por H.K. Thomas) y 694-736 (Capítulo 19, "Las resinas" por O. Dischendorfer), Verlag von Julius Springer, ---Wien, 1932.
- 4).-Beilstein W., "Handbuch der Organischen Chemie", cuarta edición y primer suplemento, Verlag von Julius Springer, --Berlin, 1922-29.
- 5).-Parry E. J., "The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes", dos volúmenes, cuarta edición, Scott Greenwood and Son., Londres, 1921-2.
- 6).-Finnemore Horace, "The Essential Oils", D. Van Nostrand --Co., New York, 1926.
- 7).-G. Dupont, "Les essences de Térébenthine", Masson et Cie., Gauthier et Cie., Paris, 1926.
- 8).-Brooks Benjamin T., "The Chemistry of the Non-benzenoid --Hydrocarbons, primera edición, The Chemical Catalog Co., -Inc., New York, 1922.
- 9).-Wehmer C., "Die Pflanzenstoffe", segunda edición, primer tomo, 4-57 (Fam. Pinaceae) y complementos de esa edición, -Verlag von Gustav Fischer, ---Jena, 1929-35.
- 10).-Vèzes et Dupont, "Résines et Térébenthines", Librairie Baillièrè, Paris, 1922.
- 11).-Hedley Barry T., "Natural Varnish Resins", 145-216, Ernest Benn., London, D. Van Nostrand Co., New York, 1932.
- 12).-Allen's Commercial Organic Analysis, volumen IV, P. Blakiston's son & Co., Philadelphia, 1925.
- 13).-Charabot Eugène, "Les principes odorants des végétaux (Méthodes de dosage, d'extracción, d'identification)", Octave-Doin et Fils éditeurs, Paris, 1912.

- 14).--Courtland Brown Nelson, "Timber Products and Industries", 133-152 (Naval Stores), John Wiley & Sons, Inc., New York Chapman & Hall, London, 1937.
- 15).--Standley Paul C., "Trees and Shrubs of Mexico", Contributions from the United States National Herbarium, Volumen-23, parte 1, 50-63.
- 16).--R. Zon and W. N. Sparhawk, "Forest Resources of the World" 1a. edición, Volumen II, 597-615 (México) Mc. Graw Hill - Book Co. Inc. New York, London, 1923.
- 17).--L. Pardé, "Les conifères", 117-18 (Les pins du Mexique), - La maison rustique (Librairie Agricole et Horticole), Paris 1937.
- 18).--Ullman Fritz, "Enciclopedia de Química Industrial" Sección III, Tomo V, 128-271. Traducción de José Estalella, Gustavo Gili, Editor, Barcelona, 1931.
- 19).--Hawley L. F. and Wise L. E., "The Chemistry of Wood", 107-115, The Chemical Catalog Co. Inc., New York, 1926.
- 20).--Nanquette H., "Cours de Technologie Forestière", 117-134- (Les Résins), Berger-Levrault et Cie., Libraires Editeurs Paris 1887.
- 21).--Loubié H., "Les Essences Forestières", II (Essences résineuses) 47-80, Masson et Cie., Gauthier Villars, Paris -- 1897.
- 22).--Dieterich Karl, "Analysis of Resins, Balsams and Gum-resins", traducción del alemán por Chas. Salter, 131-33 y - 252-64, Scott Greenwood & Son, London, D. Van Nostrand -- Co., New York 1901.
- 23).--Breton-Bonnard L. "Le Reboisement par les Résineux" 31--- 105 (pins) y 252-66 (L'industrie de la resine) J. B. Bailliére et Fils, Paris 1918.
- 24).--Grignard V. "Traité de Chimie Organique", Tomo III 687-710 (Terpènes monocycliques. Par G. Dupont), 723-5 y 734-6, Masson et Cie. Editeurs, Paris 1935.
- 25).--Blatt A. H. "Organic Syntheses, Col. Vol. II, John Wiley- & Sons Inc. New York, Chapman and Hall London 1943.

Otras publicaciones (Revistas, periódicos, folletos, etc.).

- 26).--"The Naval Stores Review", Semanario publicado en Savannah Ga. E. U. A.
- 27).--Juan Bandera Molina "La trementina y sus derivados, el aguarrás y la brea. Situación de la industria resinera -

mundial. Características fundamentales de la industria mexicana. Banco Nacional de Comercio Exterior, S. A., 1943.

- 28)-Le Sud-Ouest Economique. Octavo año, No. 154-55. Número especial "Le pin", Francia.
- 29).-Cattin R. y Saint Jours, "La resinación de los pinos", traducción de G. Serrato A., Depto, Forestal y de Caza y Pesca, México 1936.
- 30)-Bonansea Sylvio J. "La plaga de los ocotes y la conservación de los bosques en los Estados Unidos Mexicanos", Sría. de Fomento, México, 1914.
- 31)-Saussure Henry de, "De la vegetación de las altas montañas de México" (Selección de su obra "Coup d'oeil sur l'hydrologie du Mexique"), "La Naturaleza" (Periódico Científico de la Sociedad Mexicana de Historia Natural) Tomo VII, 333 México, 1885-6.
- 32)-Standard Methods of Sampling and Testing Turpentine, A.S.T.M., Designation D 233-36; A.S.A. No. K33-1937. Standard Specifications for Spirits of Turpentine, A.S.T.M. Designation D 13-34; A.S.A. No. K32-1937.
- 33)-Alcocer Gabriel B., "Reseña histórica de los trabajos emprendidos acerca de la flora mexicana e importancia de terminarlos", "La Naturaleza", 2a. serie, III, 11-14, 1897-1903.
- Anales del Instituto de Biología. México.
- Anales del Ministerio de Fomento. México.
- 34)-Boletín bimestral de la Dirección General Forestal y de Caza, Vol. 3, No. 2, (Trabajo del Ing. M. Cid y Bergman sobre "La resinación de los pinos como una industria de porvenir para México", 1942).
-
-
-