

## ESTUDIO DE LOS AGUARRASES MEXICANOS

*Por José Iriarte G.*

Desde poco después de la conquista se ha beneficiado la esencia de trementina de los pinos mexicanos; pero su composición ha sido poco estudiada, no dando mucha importancia a su análisis, lo que hace que se mezclen con frecuencia productos de propiedades químicas muy diversas.

Se ha cometido a veces el error de considerar que desde el punto de vista químico los pinos de México son semejantes a los de los Estados Unidos, considerando que los que crecen en la parte alta de la mesa central son los mismos que se encuentran mucho más al norte en los Estados Unidos y que han podido prosperar aquí por el clima más frío debido a la altura (1). Esto no es cierto, los pinos de estas zonas altas son de variedades distintas de los norteamericanos y la composición de la trementina que producen difiere notablemente de la de aquellos.

Para aclarar estas diferencias, he estudiado los productos de los pinos de dos zonas resineras típicas e importantes. La de Río Frio, en el Valle de México y la de Uruápan, en Michoacán.

Crece con abundancia en las faldas de los volcanes Popocatepetl e Ixtacihuatl una variedad de pino, el *Pinus hartwegii* Lindl. que se encuentra formando bosques entre alturas de 2,500 a 3,500 metros. No se propagan a alturas menores y por este motivo no han podido salir de esta parte de la mesa central.

Estos pinos se sangran para obtención del aguarrás. He estudiado estos productos obtenidos industrialmente; pero he preferido efectuar el análisis sobre muestra de resina de procedencia segura recogida por mí mismo en diferentes épocas del año, encontrando escasas diferencias de unas a otras.

Una muestra recogida en el mes de mayo da, destilada con

vapor de agua en el laboratorio, 27.7% de aguarrás con las siguientes características ópticas:

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.5^{\circ}; d_{210} = 0.8637; n_D^{22} = 1.4653$$

Ya en el arrastre con vapor se observa que el producto está constituido por la mezcla de un compuesto levógiro con otro dextrógiro como lo señalan el poder rotatorio de las diversas fracciones:

$$[\alpha]_D^{20} \quad 1/a. = + 4.5^{\circ}; 2/a. = - 16.8^{\circ}; 3/a. = - 24.8^{\circ}$$

Este hecho se confirma por la destilación fraccionada en el vacío. Sometiendo a la destilación fraccionada 500 c.c. del aguarrás antes descrito, a una presión de 21 mm. de mercurio con una columna de fraccionamiento de 15 cm., se obtienen los siguientes resultados:

FRACCION	TEMPERATURA	VOLUMEN	POR CIENTO	$[\alpha]_D^{20}$
1	54-55 °	5 c.c.	1	+ 25.8
2	55-56 °	145 "	29	+ 24.0
3	56-59	175 "	35	+ 15.5
4	59-62	60 "	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	—	5 "	1	- 55.0
Pérdida	—	5 "	1	—

He tratado de caracterizar los componentes dextro y levógiros.

Una fracción cuidadosamente rectificada que a una presión de 21 mm. destila entre 54 y 56°, pasa entre 144 y 145° a presión de 586 mm. y presenta un poder rotatorio de  $[\alpha]_D^{20} = + 25^{\circ}.8$ .

Su olor y sus caracteres físicos hacen pensar en d -  $\alpha$  - pineno parcialmente racemizado.

He podido caracterizarlo como tal por dos derivados cristalizados.

El cloronitrosito se obtiene por el método de O. Wallach (2): A una mezcla de 50 c.c. del liquido con 50 c.c. de ácido acético gíacial y 50 c.c. de nitrito de amilo recién destilado, que se enfria exteriormente con hielo y sal, se agregan lentamente 15 c.c. de ácido clorhídrico concentrado. Pronto se producen cristales en escamas que se recogen por filtración y recristalizan de una mezcla de cloroforno y alcohol metílico caliente. Después de seco funde a  $104^{\circ}$  con descomposición.

Se obtiene clorhidrato de pineno haciendo pasar cloruro de hidrógeno seco por el liquido, enfriado exteriormente con hielo y sal. Se enjugan fuertemente los cristales y se cristalizan de alcohol caliente. El polvo cristalino que se obtiene huele a alcanfor y funde a  $126-127^{\circ}$ .

Siendo el poder rotatorio del  $d - \alpha$  pineno  $[\alpha]_{D}^{20} = + 51.52^{\circ}$ , hay que admitir que el obtenido de esta resina está parcialmente racemizado.

En la fracción de punto de ebullición más elevado, levógira, he demostrado la ausencia de  $\beta$  pineno porque no da ácido nopínico en la oxidación con permanganato potásico. Tampoco contiene felandreno, no da, tratada por ácido nitroso, nitrosito cristalizado, que sí se obtiene con el felandreno de la esencia de Schinus molle operando en las mismas condiciones.

Los caracteres físicos son semejantes en esta fracción a los del 1 - limoneno. Una fracción redestilada entre 70 y  $75^{\circ}$  a 20 mm.: Punto de ebullición  $163-164^{\circ}$  a 586 mm. (presión en México);

$$[\alpha]_{D}^{20} = - 71^{\circ} \quad n_{D}^{22} = 1.4718; \quad d_{23} = 0.8496.$$

Estas constantes son para el 1 - limoneno: Punto de ebullición  $175-176^{\circ}$  (760 mm.);

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -105^\circ; \quad N_D^{20^\circ} = 1.4719; \quad d_{15^\circ} = 0.846 \text{ a } 0.850$$

En vista de esta concordancia se ha tratado de obtener derivados cristalizados característicos.

Para preparar el tetrabromuro de pineno, se disuelven 2 c.c. de la fracción en igual volumen de éter sulfúrico. Enfriándola fuertemente se añade gota a gota una disolución concentrada de bromo en éter hasta que no haya decoloración. Después de algún tiempo se separan unas escamas incoloras que se recogen por filtración. Se cristalizan varias veces de éter acético y se obtiene un producto

que funde a  $105^\circ$  y tiene un poder rotatorio de  $[\alpha]_D^{20^\circ} = -73.5^\circ$  (disuelto en cloroformo al 1.4%). Que son las características del tetrabromuro de 1-limoneno.

Para obtener el clorhidrato, se hace pasar hasta saturación una corriente de cloruro de hidrógeno seco por la disolución de 2 c.c. de la fracción diluida con 1 c.c. de éter sulfúrico y enfriada fuertemente. Se obtiene una masa de cristales que se recogen por filtración con vacío y se recristalizan de alcohol. El producto que cristaliza en laminillas y huele a alcanfor funde a  $50^\circ$ .

El 1. limoneno que constituye la segunda fracción de este aguarrás, está parcialmente racemizado, o su poder rotatorio está disminuído por estar impurificado por el componente dextrógiro.

La colofonia, o sea la parte sólida que deja la destilación con vapor de agua, la he caracterizado por cristalización repetida de alcohol. Se obtiene un ácido bien cristalizado que funde a  $142^\circ$  y tiene un poder rotatorio de  $[\alpha]_D^{20^\circ} = -71^\circ$  disuelto al 10% en

ligroína. Es un producto que se oxida rápidamente al aire.

Destilando al vacío el residuo de destilación con vapor de agua, pasa entre  $250$  y  $280^\circ$  (25 mm.) la mayor parte. Cristalizada de alcohol la masa amorfa obtenida, se producen casi únicamente cristales de ácido abietínico que funde a  $173^\circ$  y es ópticamente inactivo.

En la zona subtropical de Uruapan se sangran principalmente tres clases de pinos, de los que he recogido directamente resina para

su estudio. Estas variedades se encuentran extendidas por todas las zonas calientes de la República y llegan hasta Centroamérica.

El más abundante de los pinos de México es el *pinus pseudostrobus* Lindl. que se conoce con el nombre de pino lacio, lo denominan en la región como "Canishcua" en tarasco).

La resina destilada con vapor de agua da 21.3% de aguarrás con las siguientes características:

$$d_{23^{\circ}} = 0.8672; [\alpha]_{D}^{20^{\circ}} = + 31.5 \quad n_{D}^{22^{\circ}} = 1.4624.$$

Destilando este aguarrás fraccionalmente a una presión de 23 mm. de mercurio, se encuentra que más de 90% de su volumen destila entre 55 y 57° teniendo esta fracción un poder rotatorio de 20°.

$[\alpha]_{D} = + 34.5^{\circ}$  quedando un pequeño residuo que es también

dextrógiro  $[\alpha]_{D}^{20^{\circ}} = + 10^{\circ}$ .

Se caracteriza como d- $\alpha$ -pineno esta fracción que constituye la casi totalidad del aguarrás, por el cloro nitrosito que funde a 102-103° y el clorhidrato de pineno que funde a 125-126°.

La colofonia que queda en el arrastre con vapor, cristalizada de alcohol, da cristales que funden de 138 a 140° y tienen un poder rotatorio de:

$$[\alpha]_{D}^{20^{\circ}} = - 67 \text{ (disueltos en ligroína al 5\%)}$$

Destilada en el vacío y cristalizada de alcohol, da ácido abietínico de punto de fusión 172°.

El *pinus montezumae* se conoce con el nombre de pino blanco o con el tarasco de "tepahcuara".

Su resina da en el arrastre con vapor de agua 22.7% de aguarrás con las siguientes características  $d_{23}^{\circ} = 0.8757$ ;

$$[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -36.5^{\circ} \quad n_D^{22^{\circ}} = 1.4656.$$

Destilado fraccionalmente a 23 mm. de presión se obtiene el siguiente resultado:

FRACCION	TEMPERATURA	% EN VOLUMEN	$[\alpha]_D^{20^{\circ}}$
1	56-57 °	80	+ 37°0
2	57-57 ° 5	14.7	+ 35°7
Residuo	————	3.4	+ 21°0
Pérdida	————	1.9	————

Puede verse que entre 56 y 57.5° destila 95% de la esencia. Esta fracción está constituida por d- $\alpha$ -pineno como demuestra la formación de cloronitrosito y de clorhidrato de pineno.

La cristalización de alcohol de la colofonia residual, da un producto que funde a 139-140° con un poder rotatorio de

$$[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -66 \text{ (al 5\% en ligroína).}$$

Si se destila previamente en el vacío (250-270° a 25 mm.) y se cristaliza de alcohol, se obtiene ácido abietínico de punto de fusión de 172°.

El pinus leiophylla, que tiene el nombre vulgar de pino chino, o en tarasco "urush", da una resina que destilada con vapor de agua produce 26.3% de aguarrás con las características:

$$d_{23}^{\circ} = 0.8640; \quad [\alpha]_D^{20^{\circ}} = +38.9^{\circ}; \quad n_D^{22^{\circ}} = 1.4633$$

Su destilación fraccionada en el vacío da:

FRACCION	TEMPERATURA	% EN VOLUMEN	$[\alpha]_D^{20}$
1	56-57 °	86.6	+ 39.5
2	57-57 ° 5	8.7	+ 37.5
Residuo	—————	3.3	+ 21.0
Pérdida	—————	1.4	—————

Como se ve, también en este agurrás más del 95% d- $\alpha$ -pineno que he caracterizado por sus derivados cristalizados.

La colofonia cristalizada de alcohol, da una substancia que funde a 138-140° y tiene un poder rotatorio de

$$[\alpha]_D^{20} = - 67^\circ \text{ (al 10\% en ligroína).}$$

Destilada en el vacío y cristalizada de alcohol, da ácido abietico con punto de fusión 172°.

Como puede verse, los tres pinos principales que se sangran en la región contienen resinas muy semejantes, lo que produce una constancia en la composición de los agurrases que se obtienen industrialmente de mezclas de las resinas.

La destilación fraccionada de un agurrás fabricado en Ario de Rosales que tiene un poder rotatorio de

$$[\alpha]_D^{20} = + 32.0^\circ, \text{ efectuada a 23 mm., da el siguiente resultado:}$$

FRACCION	TEMPERATURA	% EN VOLUMEN	$[\alpha]_D^{20}$
1	54-56 °	72	34.5
2	56-59 °	13.3	13.5
3	hasta 80 °	4.0	4.0

En resumen: El agurrás de los pinos de la región de los volcanes del Valle de México está constituido por una mezcla de

d- $\alpha$ -pineno y l-limoneno; mientras que el de la región subtropical de Michoacán contiene más de 90% de d- $\alpha$ -pineno.

Las colofonias de los dos orígenes tienen una composición muy semejante.

- (1) Finnmere. The essential oils. N. J. 1926.
- (2) Wallach. Terpene and Campher. Leipzig 1914.

### SUMMARY

The composition of the rosin of several typical Mexican pines has been studied. *P. hartwegii*, which grows at an elevation of 7600-11000 ft. (on the slopes of the Popocatepetl volcano) produce subtropical regions, *P. montezumae*, *P. leiophylla* and *P. pseudostrabus*, Lindl give a turpentine which contains more than 90% of d- $\alpha$ -pinene.

Collofonia obtained from all these pines has a very similar composition.