

Contribución a la filogenia de las Ligustrales por las constantes analíticas de sus semillas, en especial de sus lípidos

Por el Dr. A. VAZQUEZ DE LA TORRE

Farmacéutico - Consejero del I. E. G.

I.— INTRODUCCION

LA moderna clasificación de Westtein desmembra del clásico orden Contortales las familias Oleáceas, Fraxináceas y Jazmináceas constituyendo —en sentido amplio— la familia Oleáceas, que hoy se integra en el Orden Ligustrales.

El serodiagnóstico determina esta fusión, y asimismo la ratifica la presencia en todas ellas de dos estambres, y dos carpelos súperos. En cambio el periantio y el fruto maduro difieren considerablemente: en las Oleáceas —en sentido estricto— el periantio es tetrámero y el fruto es drupa o drupilanio; en las Fraxináceas las flores son desnudas y el fruto disámara; en las Jazmináceas, el fruto es drupa bacciforme y el periantio es pentámero.

Como vemos las Fraxináceas están alejadas sistemáticamente de los Oleáceas clásicas y también lo están, pero menos distanciadas, las Jazmináceas.

OLEACEE (s. a.) 2 E.	}	<u>Oleoideae</u>	}	<u>Olea</u>	
		(Oleacee)		<u>Phyllirea</u>	
		(s. s.) (P. 4) Drupa		<u>Ligustrum</u>	
		<u>Fraxinoideae</u>	}	(P. o.) Sámara	<u>Fraxinus</u>
		(Fraxinaceae)			
		<u>Jasminoideae</u>	}	(P. 5.) Drupa	<u>Jasminum</u>
		bacciforme. (Jasminaceae)			

A pesar de ello, existe como decíamos, una afinidad, y es lógico pensar que las constantes analíticas de los principios de sus semillas también sean afines.

Y en tal caso: ¿Podremos por estas constantes contribuir a esclarecer las afinidades filogenéticas de tales plantas que actualmente —en sentido amplio— constituyen la familia Oleáceas?

Este es el problema cuya resolución me propuse, y que a continuación expongo.

* * *

En las plantas los lípidos se encuentran localizados principalmente en las esporas, semillas y frutos, y con menos frecuencia en las hojas, raíces y otros órganos vegetativos. La función de los lípidos que se encuentran en semillas y esporas, es la de actuar como substancia de reserva para ser utilizada en la germinación y comienzo de la vida de la planta. Parece ser que la planta utiliza al principio los ácidos grasos más insaturados (1), lo que se traduce en una disminución en el índice de yodo del aceite, conforme prosigue la germinación, al mismo tiempo que

aparece una mayor proporción de ácidos grasos libres. También se observa (2) que la grasa que se encuentra uniformemente distribuida por la semilla, se reúne en gotas en el citoplasma al producirse la germinación.

A pesar de las numerosas investigaciones realizadas, no está esclarecida la forma en que se producen los lípidos en las plantas. Se acepta un origen a expensas de los hidratos de carbono de los ácidos grasos, y una vez formados éstos, hay la evidencia que se unen a la glicerina para formar los triglicéridos por la acción de las lipasas (3). También se supone que la glicerina se forma a partir de los hidratos de carbono. En los aceites vegetales, se acepta por diversos autores la existencia de una relación entre la composición del lípido y las analogías botánicas de las plantas de que proceden. Es un hecho de sobra conocido, la presencia característica de un determinado ácido graso en los aceites de plantas pertenecientes a una misma familia botánica.

Ejemplo de ello, es la existencia predominante del ácido láurico en las palmáceas, el mirístico en las Miristicáceas, el erúcico en las Cruíferas, el petroselinico en las Umbelíferas, el chaumógrico en las Flaciertáceas y el oleico en las Ligustrales. No obstante, se han puesto objeciones a esta regla general. Así dentro de las Euforbiáceas hay lípidos tan diferentes entre sí, como el de ricino y el de Madera de China. Diferencia sin embargo que desaparece al someter el aceite de ricino a un proceso de deshidratación. El lípido que así se obtiene (aceite de ricino deshidrato) posee notables propiedades secantes y ha adquirido en estos últimos años una gran importancia técnica como sustitutivo precisamente del aceite de Madera de China.

Al establecer una analogía entre composición del lípido y las características botánicas de las plantas hay que tener en cuenta de qué partes de éstas se efectúa la extracción del aceite, ya que los obtenidos de semillas tienen una composición mucho más variada que los procedentes de la pulpa de los frutos. En general los aceites de semillas contienen una mayor proporción de ácidos no saturados, que el lípido de la parte carnosa del fruto.

Como ejemplo de lo indicado ponemos a continuación la

composición en ácidos grasos de los aceites obtenidos del fruto y de semilla de la *Olea europea*:

	C ₁₄ ácido mirfístico	C ₁₆ ácido palmítico	C ₁₈ ácido esteárico	C ₂₀ ácido aráquico	C ₁₈ ácido oleico	C ₁₈ ácido linoleico
Aceite de oliva.....	< 1	7-15	1-2	< 1	70-85	4-12
Id. de hueso de aceituna.	—	4-6	2-4	< 1	75-85	4-10

También existe una relación entre la composición del aceite y el medio ambiente. En general los aceites no secantes predominan en los climas tropicales, y los secantes y semisecantes en las regiones templadas. Una distribución taxonómica y climática de los aceites, grasas y ceras puede verse en L. B. Mc. Nain. (4).

Los estudios más completos sobre influencia del clima en la composición de los aceites vegetales ha sido realizada por S. Ivanov, (5) que indica estas reglas: 1.^a—Las plantas cuyos aceites contienen ácidos grasos con 2 ó 3 dobles enlaces son más sensibles a las variaciones del clima que aquellas cuyos aceites tienen ácidos con un doble enlace. 2.^a—El clima de los países meridionales favorece la formación del ácido oleico, mientras que en los climas fríos ocurre lo mismo con respecto al ácido linoleico. 3.^a—La variabilidad del índice de yodo depende del clima. Así cuanto más al Norte se cultive el lino, es mayor el índice de yodo de su aceite.

Los lípidos de la familia botánica que es objeto de este trabajo (Oleáceas) están caracterizados, por tener como componentes casi exclusivos (superior al 80%) glicéridos del ácido oleico, con pequeñas proporciones de ácido linoleico (menos del 10%). Los ácidos saturados son casi exclusivamente el palmítico y pequeñas cantidades de ácido esteárico.

El representante más importante de esta familia, el aceite de oliva, tiene la siguiente composición:

Acido mirístico.....	trazas.
Acido palmítico.....	9,4 %
Acido esteárico.....	1,4 %
Acido aráquico.....	0,4 %
Acido oleico.....	80,5 %
Acido lieoleico.....	8,9 %

Según T. P. Hilditch (6) las diferencias de composición entre el aceite de oliva que procede del fruto y el de la semilla es la siguiente:

Aceite del fruto: Palmítico —7-15 % Oleico— 70-85 %; Linoleico—4-12%.

Aceite de la semilla: Palmítico —6%; Oleico—83% Linoleico 7%. Teniendo en cuenta lo que antecede hemos realizado en el presente trabajo un estudio sistemático de varios aceites de semillas procedentes de plantas que pertenecen a una misma familia botánica, escogiendo para ello la familia de las Oleáceas por encontrarse dentro de ella el aceite más interesante para nuestro país. Dentro de este grupo botánico sólo encontramos datos en la bibliografía referente a dos aceites: El de oliva y el de fresno. El segundo posee unas características muy diferentes al de oliva, que le hacen situarse dentro del grupo de aceites secantes, coincidiendo este hecho precisamente con una diferenciación botánica de las dos especies consideradas (*Olea* y *Fraxinus*) dentro de la familia que las agrupa. Esta circunstancia nos ha movido aun más a estudiar con detenimiento los aceites de la familia considerada.

Las especies que han sido objeto del presente trabajo son: *Fraxinus angustifolia*, *Phyllirea angustifolia*, *Jasminum fruticosum* y *Ligustrum vulgare*, comparándolas con la especie-tipo *Olea europea*.

Consideramos también interesante hacer un estudio químico completo de las semillas de estas especies. A continuación se indican las referencias bibliográficas encontradas respecto a la composición química de ellas.

Fraxinus angustifolia

Aunque se mencionan datos referentes a la composición de las hojas y tallos de esta especie sólo indicaremos los correspondientes de la semilla que ha sido la parte de la planta estudiada por nosotros.

Según Jahne (7) la semilla contiene 26'6% de aceite para una humedad de 8'84%, junto a un 12'15% de proteína cruda y un 2'92% de cenizas.

Por el contrario Bach (8) encuentra un porcentaje en grasa del 9,7%, junto a indicios de aceites esenciales. La grasa según el autor citado contiene 5,5% de insaponificable y 1,1% de ácidos grasos libres.

La composición media que se indica en la obra clásica de König-Bohmer (9) es la siguiente:

Humedad = 7,9-11,8%; substancias nitrogenadas = 12-16'5%; grasa = 13,5-17,3%; extracto no nitrogenado = 8-28,6%; cenizas = 2,9-4,15%. Las cenizas contienen 0,28% Ca O; y 0,96% de $P_2 O_5$.

Ligustrun vulgare

Los datos que se indican en la obra de Wehner (10) se refieren a la corteza, hojas y bayas de esta especie.

La corteza contiene un glucósido identificado como "siringina" (de la Siringa), manita, taninos, sacarosa, emulsina e invertina.

Las bayas contienen un colorante "ligulina" no encontrándose alcaloides ni saponinas. En las hojas se encuentra "manita", "siringina", emulsina e invertina.

Olea europea

La composición del fruto que cita Wehner (10) es la siguiente:

	Agua	Grasa	Proteínas	Fibra bruta	Cenizas
Partecanosa del fruto	24,2	56,4	6,8	9,9	2,66
Hueso	4,2	6,25	15,6	70,3	4,16
Semilla	6,2	12,26	13,80	65,6	2,16

Phyllirea angustifolia

Los datos que se citan en la bibliografía se refieren más bien a la especie *Phyllirea latifolia*, aunque se indica en esta planta la presencia del glucósido "filirina" que al desdoblarse produce la "fiiligenina". También se ha identificado la existencia de manita, y una resina de carácter ácido.

Jazminun fructicans

Vintilesco (11) encuentra en esta planta un glucósido amargo "jasminina" junto con siringina.

Como se observa de los datos que hemos indicado, es muy escaso el conocimiento que se tiene acerca de la composición de las especies que venimos estudiando, salvo en el caso de la aceituna. Por otra los datos indicados para las otras especies están orientados hacia un conocimiento farmacognóstico, pero no para establecer su composición en principios inmediatos.

Por todo ello hemos considerado interesante realizar el estudio químico de las semillas de las cuatro especies citadas, procediendo después a la extracción de los lípidos, con el estudio químico de los mismos.

II.—PARTE EXPERIMENTAL

El estudio que sigue ha sido realizado sobre semillas limpias desprovistas de sus cubiertas exteriores, de las especies: *Fraxinus angustifolia*, *Phyllirea angustifolia*, *Ligustrum vulgare* y *Jazminum fructicans*, todas ellas pertenecientes al orden de las Ligustrales.

Preparación de las muestras para el análisis.—Los frutos de las plantas indicadas se separan perfectamente de las hojas y ramillas, y se desecan por exposición al sol o en estufa a 80°, pues dado el elevado contenido de humedad de algunos de los frutos estudiados se hacía muy difícil la limpieza del producto fresco. Una vez secos se procede a la separación de sus cubier-

tas externas. Para ello se pasan los frutos por un molino de rodillos, dejando espacio suficiente entre éstos para que no se triturén las semillas, y únicamente lo haga la cascarilla exterior. El producto de la molienda se somete a una corriente de aire para eliminar las cascarillas, quedando las semillas perfectamente limpias.

En el caso del *Fraxinus angustigolia*, a causa de que sus frutos en sámara no se prestaban a esta limpieza mecánica ha habido que efectuarla a mano.

En todos los casos las semillas limpias se pulverizan en molino de rodillos. El polvo se pasa por tamiz de 40 mallas por centímetro, volviendo a pulverizar la parte gruesa que queda en el tamiz, y finalmente se conserva en frascos bien cerrados para que no pierda humedad, ni sufra el aceite transformaciones oxidativas e hidrolíticas. De cada semilla se preparó una muestra de 1 kilogramo.

A) Estudio químico de las semillas

1.º *Humedad*.—Para realizar esta determinación se han seguido las normas de la Conferencia Internacional de Grasas y Aceites celebrada en Londres (12):

Se parte de una muestra de 5 grs. ($\pm 0,5$ gramos) pesada al miligramo del polvo de semilla, y se coloca en cápsula de aluminio tarada de 7 cm. de diámetro y 4 cm. de alto. Se deseca en estufa a $103^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ}$ durante tres horas, se pasa luego a un desecador de sulfúrico dejando que se enfríe durante media hora y se pesa. Posteriormente se mantiene una hora en la estufa a la temperatura indicada, volviendo a pesar, y se repite esta operación hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas sea inferior a 5 mgrs.

A continuación indicamos los resultados obtenidos:

SEMILLA	Muestra pesada grs.	Pérdida de peso grs.	Humedad %
Fraxinus	4,9084	0,4130	8,41
Phyllirea	5,0082	0,2926	5,84
Ligustrum	5,0748	0,6160	12,13
Jazminum	5,6226	0,3384	6,01

La semilla de *Ligustrum* presenta un contenido excesivo de humedad, ya que el límite máximo que se recomienda para la prosecución ulterior del análisis es de 10%. Hemos efectuado una desecación posterior del polvo de esta semilla en estufa a 80° hasta dejarla con una humedad de 9,50%.

2.º *Lípidos*.—Se han propuesto muy diversos aparatos para la extracción cuantitativa de la grasa de las semillas oleaginosas, desde el primitivo de Soxhlet, pasando por las modificaciones de Johnson, Knorr y Sy (13) hasta los extractores de tipo continuo como el aparato de Twisselmann (14), el extractor de Butt, etc. Ultimamente se ha publicado (15) un estudio comparativo del rendimiento cuantitativo en aceite de diversas semillas oleaginosas, empleando extractores de varios tipos. El autor recomienda, por su mayor rapidez y extracción más completa del aceite, el aparato propuesto por Twisselmann.

Con respecto al disolvente que se emplea para efectuar la extracción del aceite, hasta ahora se ha venido utilizando el éter etílico, considerándose el extracto etéreo como sinónimo de grasa. Sin embargo en estos últimos años hay tendencia acusada, que se manifiesta en los métodos oficiales, al empleo del éter de petróleo (fracción entre 35° y 60°), que logra separar los lípidos en mayor estado de pureza, por su menor poder disolvente sobre los otros componentes no grasos de la semilla. Esto es debido a que el éter etílico presenta una ligera característica de disolvente polar. En Norteamérica se utiliza habitualmente para esta determinación el hexano, dada la facilidad de adquisición de este producto, cosa que no ocurre en los países europeos.

Para esta determinación se han seguido también las normas de la Conferencia Internacional de Grasas y Aceites celebrada en Londres (12).

Se parte de una muestra de 10 grs. (\pm 1 gr.) pesada al miligramo de semilla recientemente pulverizada, y desecada parcialmente a un contenido de humedad del 10% o menos. Aunque algunos autores recomiendan mezclar la muestra con sulfato sódico anhidro, ésto no reporta ninguna ventaja, ya que la temperatura de extracción es superior a la de transformación de la forma hidratada del sulfato sódico a la anhidra. El disolvente utilizado ha sido el éter de petróleo, previamente destila-

do, recogiendo la fracción que pasa entre 40° y 60°. La extracción se realiza en un aparato Twisselmann.

Siguiendo las normas indicadas, se efectúa una primera extracción de las semillas durante cuatro horas. Después se retira la muestra del cartucho, se pulveriza cuidadosamente en mortero y se mezcla con arena calcinada y lavada. Sobre la muestra así preparada se hace una segunda extracción por dos horas. Finalmente, y como control, puede hacerse una última extracción por otras dos horas más, no debiendo ser superior a 10 mgrs. el peso del aceite que ahora se obtenga. Si ésto no ocurre deben hacerse nuevas extracciones.

Se elimina la mayor parte del disolvente por destilación en el mismo aparato extractor, se retira el matraz y se separan las últimas trazas de éter de petróleo, en baño de agua hirviendo pesando al mismo tiempo una corriente de anhídrido carbónico, o si no practicando el vacío. Se pesa el matraz con el aceite y se vuelve a calentar a baño maría hasta que dos pesadas no difieran entre sí más de 10 mgrs.

A continuación se indican los resultados obtenidos:

SEMILLA	Pesada muestra grs.	Peso aceite grs.	% lípidos	Id. sobre ma- teria seca
Fraxinus	10,0112	0,8745	8,73	9,49
Phyllirea	10,0412	2,9425	29,30	31,11
Jazmín	10,0206	1,8867	18,82	20,02
Ligustrum	10,3731	1,1733	11,31	12,87

Destaca el elevado contenido en lípidos de la semilla Phyllirea que llega hasta un 31,11% sobre materia seca, aunque todavía siga siendo muy inferior al del fruto de la *Olea europea*. Sin embargo las semillas de esta última especie contienen solamente un 25% de aceite (16). Los datos obtenidos para la semilla de fresno son análogos a los que consignan otros autores, y que oscilan entre 7% y 10% (16) (17).

Hemos realizado otras extracciones en la forma indicada pero utilizando como disolvente, éter etílico, previamente deshi-

tratado sobre cloruro cálcico escoriforme y destilado. Los datos obtenidos en este caso son los que siguen:

SEMILLA	Pesado muestra grs.	Peso aceite grs.	% lípidos	Id. sobre ma- teria seca
Fraxinus	9,4659	0,9712	10,26	11,20
Phyllirea	10,0382	3,1359	31,23	33,16
Jazminum	9,9939	2,0085	20,09	21,37
Ligustrum	10,0266	1,3915	13,87	15,78

El rendimiento en lípidos es mayor en este caso que cuando se emplea el éter de petróleo, como era de esperar por lo indicado anteriormente, pero sin embargo este aceite contiene mayor proporción de componentes de otro tipo refleja con menos exactitud el contenido graso real de la semilla. A conclusiones análogas llegan Cloptin y Roberts (18), al estudiar la extracción del aceite de la semilla de *Melilotus alba* con diversos disolventes.

A continuación indicamos comparativamente los valores obtenidos empleando como disolvente éter etílico y éter de petróleo. Los números expresan el tanto por ciento de lípidos referido a materia seca.

DISOLVENTE	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Eter de petróleo . . .	11,20	31,11	20,02	12,87
Eter etílico	9,49	33,16	21,37	15,78

Se aprecian diferencias marcadas en el color de los aceites que se obtienen con estos dos disolventes, que es amarillo claro o amarillo verdoso en los extraídos con éter de petróleo, y verde oscuro y a veces pardo (*Jazminum*) cuando se emplea el éter etílico. Es decir este último extrae una mayor proporción de pigmento de las semillas.

También hay variaciones en la acidez de los aceites obtenidos con éter etílico o de petróleo. En todos los casos tienen

un mayor porcentaje de ácidos grasos libres los aceites obtenidos con éter etílico.

La determinación del contenido en ácidos grasos libres del aceite extraído de la semilla se ha realizado según Jamiesen (19) de la siguiente forma:

Se calienta a 105° por 30 a 45 minutos, unos 120 grs. de la semilla completa. Se deja enfriar y se separan las cubiertas exteriores con un molino de laboratorio. La semilla limpia se pulveriza y se tamiza. Unos 10 grs. del polvo se extraen por percolación en frío con éter de petróleo (o éter etílico). Se evapora el disolvente y se pesa el aceite. Si se obtienen menos de 2 grs. de éste se hace una nueva extracción con mayor cantidad de muestra. Añadir al aceite 30 c. c. de alcohol neutralizado y valorar la acidez con solución standard de KOH o HoNa, usando fenolftaleína como indicador. La valoración se efectúa en el mismo matraz en que se hizo la pesada del aceite. Durante la titulación la mezcla de aceite y alcohol se debe agitar fuertemente hasta que se colorea en rosa la capa alcohólica y no desaparezca el color por agitación. Se usan soluciones décimo normales de álcali con aceites de baja acidez y quinto normales si los ácidos grasos libres contenidos en el aceite son superiores al 15%. Es conveniente añadir a la mezcla de aceite y alcohol, antes de la valoración, 2 c. c. de éter de petróleo, pues hace más neto el viraje. El porcentaje de ácidos grasos libres se calcula por la fórmula: % ácidos grasos libres = $\frac{28,2 \times N \times C}{p}$ siendo N = normalidad de la solución alcalina; C = centímetros cúbicos gastados de esta solución en la valoración y p = peso del aceite.

Los resultados que hemos obtenidos al aplicar esta técnica a los lípidos de las semillas estudiadas, extraídos con éter de petróleo o éter etílico, han sido los siguientes:

Disolvente empleado	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Eter de petróleo. . .	4,02	0,52	0,81	2,22
Eter etílico.	6,10	2,02	3,30	10,1

Los números indican el porcentaje en ácidos grasos libres,

que como se ve son superiores en el caso de utilizar como disolvente para la extracción del aceite el éter etílico.

También se han determinado los índices de acidez de los aceites extraídos en la forma que se indicó con anterioridad empleando el extractor de Twisselmann y estos dos disolventes. A continuación se indican los resultados obtenidos:

Disolvente empleado	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Eter de petróleo....	8,92	1,33	1,70	5,2
Eter etílico.....	13,73	4,08	6,96	21,2

Queda comprobado por lo tanto que el éter de petróleo produce un aceite más puro (menos color y acidez) que el éter etílico; con menos componentes no grasos, reflejando por lo tanto de un modo más perfecto el contenido real en aceite de la semilla el extracto que se obtiene con éter de petróleo.

Cenizas

Para efectuar esta determinación partimos de unos 5 grs. de muestra que se carboniza, con poca llama, en crisol de cuarzo tarado, de forma que arda con tranquilidad.

Posteriormente se incinera hasta cenizas blancas en horno eléctrico graduado a 450°- 500°. Se enfría en desecador y se pesa.

He aquí los resultados obtenidos:

Semilla	Pesado muestra	Peso cenizas	Cenizas	Id. sobremateria % s.
Fraxinus.....	4,9084	0,1767	3,59	3,91
»	5,0012	0,1935	3,52	3,87
Phyllirea.....	5,0082	0,1191	2,37	2,51
»	4,8992	0,1127	2,30	2,43
Jazminum....	5,6226	0,1607	2,85	3,03
»	5,1012	0,1479	2,90	3,14
Ligustrum....	4,2074	0,2078	4,94	5,62
»	5,2140	0,2549	4,89	5,59

La semilla de Ligustrum presenta una porcentaje de cenizas bastante más elevado que las otras semillas. Esto cabe atri-

buirlo a las dificultades que tuvimos en este caso para separar completamente las cubiertas exteriores, y el acompañar a la muestra una mayor proporción de éstas, es también mayor el contenido en elementos minerales de la misma.

Fósforo

Esta determinación se ha realizado por precipitación al estado de fosfomolibdato amónico según Woy (20) y determinación alcalimétrica del precipitado con arreglo a este proceder:

Se incineran de 3 a 4 grs. de polvo de semilla en la forma indicada anteriormente. Las cenizas se disuelven en nítrico diluido y se filtra la solución. El líquido filtrado diluido a unos 50 c. c. se coloca en vaso de 400 c. c. Se añaden por cada 0,1 gr. de P_2O_5 , 30 c. c. de solución al 34% de nitrato amónico y 10 ó 20 c. c. nítrico del 25% y se calienta hasta ebullición incipiente. En otro vaso se calienta simultáneamente 25 c. c. de solución de molibdato amónico al 34% y se vierte en forma de chorro delgado sobre la solución de fosfato caliente, agitando sin cesar. Inmediatamente se precipita el fosfomolibdato amónico amarillo, que se filtra, después de un reposo de 15 minutos, y se lava con solución de nitrato potásico al 1% hasta que el filtrado no acuse reacción ácida. Filtro y precipitado se ponen en el vaso en el que se hizo la precipitación del fosfato y se agregan 25 c. c. de HO Na N/ exactamente medidos con pipeta. Se remueve bien hasta que el precipitado amarillo se disuelva y luego de diluir con algo de agua, se agregan unas gotas de solución de fenolftaleína y se valora con ClH N/. Simultáneamente se realiza una prueba en blanco.

Los resultados que se han obtenido son los que siguen:

SEMILLA	Pesado de cenizas	Cl H N / c. c.	% de P_2O_5 sobre cenizas	% de P_2O_5 s/ semilla	Id. sobre m/ seca
Fraxinus . . .	0,0961	16,10	17,23	0,61	0,66
»	0,1012	16,30	17,40	0,68	0,73
Phyllirea . . .	0,0982	15,75	18,27	0,43	0,45
»	0,0991	15,80	18,30	0,44	0,46
Jazminum . .	0,1008	16,70	14,71	0,37	0,39
»	0,1002	16,70	14,73	0,38	0,40
Ligustrum . .	0,1039	19,10	17,45	0,36	0,41
»	0,1028	19,30	17,45	0,36	0,41

Los valores encontrados son bastante análogos entre sí, salvo el caso de la semilla de Fraxinus que presenta una cantidad de fósforo superior a las demás semillas.

Extracto alcohólico

Esta determinación ofrece interés pues restada del porcentaje en extracto etéreo (en éter de petróleo), nos da una indicación del contenido en estas semillas de pigmentos, resinas, etcétera. Se efectuó en la forma siguiente:

1 a 1,5 grs. de semilla pulverizada, se colocan en erlenmeyer con tapón esmerilado de 150 c. c. Se agregan 50 c. c. de alcohol de 96° y se tiene en maceración 24 horas. Después se filtra a una cápsula tarada, lavando el residuo varias veces con alcohol. Se evapora el alcohol en baño maría hirviente y el residuo se deseca en estufa a 100°, se deja enfriar y se pesa.

SEMILLA	Pesado muestra grs.	Peso extracto grs.	Extracto alcohólico %	ld. sobre materia seca %
Fraxinus	1,0520	0,5194	43,37	53,90
»	1,1020	0,5433	49,30	53,87
Phyllirea	1,2859	0,5765	44,83	47,50
»	1,3020	0,5807	44,60	47,30
Jazminum	1,1420	0,5013	43,89	46,69
»	1,3024	0,5665	43,50	46,40
Ligustrum	1,0740	0,3716	34,59	38,57
»	1,4020	0,4837	34,50	38,52

Las diferencias entre este extracto y el etéreo (con éter de petróleo), son las que siguen:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Diferencias extracto alcohólico y etéreo . .	40,64	15,35	25,07	23,78
ld. sobre materia seca	44,41	16,39	26,67	25,70

Celulosa. (Fibra cruda)

La fibra cruda, tal como se obtiene por tratamiento de las semillas con álcalis y ácidos, está constituida por una mezcla

de celulosa, lignina y pentosanas, conjuntamente con sílice, otros elementos minerales y algo de materias nitrogenadas. Para determinar el contenido real de la celulosa, algunos autores eliminan de la fibra cruda la lignina y la cutina con mezclas oxidantes (21), otros eliminan las pentosas (22). En este aspecto cabe mencionar el procedimiento de Willstater y Zechmeister (23), que efectúa tratamientos con ácido clorhídrico fumante, haciendo la corrección en la lignina cruda obtenida, de cenizas y proteínas.

Sin embargo, generalmente en estos productos no se determina el contenido en celulosa pura, siendo suficiente la cifra de lignina cruda (o fibra cruda) que se obtiene en el tratamiento de la muestra con ácidos y álcalis, alternativamente (13).

Una técnica más sencilla y de resultados exactos para efectuar esta determinación, es la propuesta por Uladesco (24), que ha sido la utilizada por nosotros en la siguiente forma:

Se coloca 1 gr. de muestra bien pulverizada y homogénea en un matracito de fondo redondo y cuello corto. Se adicionan 20 c.c. de NO_3H de $d=1,13$ (21,8% en peso de NO_3H) y se hace pasar durante cinco minutos una corriente de vapor de agua producida en un generador. El residuo, más o menos amarillento, se filtra por crisol de placa filtrante, se lava primero con agua, luego con alcohol y finalmente con pequeñas porciones de éter sulfúrico. Se deseca el crisol en estufa a 80° , se deja enfriar y se pesa. El residuo seco se trasvasa a un crisol de platino tarado y se incinera. El peso de las cenizas se deduce del peso anterior y la diferencia nos dá el contenido en fibra cruda.

Indicamos a continuación los resultados obtenidos:

SEMILLA	Peso de muestra grs.	Peso del residuo	Peso de las cenizas	Fibra cruda %	Valor medio
Fraxinus.....	0,8529	0,0426	0,0006	4,92	4,97
„	0,7980	0,0402	0,0004	5,03	
Phyllirea.....	0,8742	0,0433	—	4,95	4,98
„	1,5040	0,0755	—	5,02	
Jazminum.....	1,2328	0,1052	0,0018	8,38	
„	1,0991	0,0885	0,0002	8,05	8,21
Ligustrum.....	1,3389	0,1520	0,0009	11,15	
„	1,0555	0,1152	—	10,91	11,03

Igual que dijimos en la determinación de cenizas, el valor elevado obtenido en el caso de la semilla de *Ligustrum*, es debido a la presencia en el polvo de cierta cantidad de cubiertas exteriores que han sido muy difíciles de separar. En cambio la semilla de *Jazminum*, que se limpió perfectamente de la cascarrilla, tiene también un alto porcentaje de fibra cruda. No obstante, dentro del grupo de semillas oleaginosas, algunas tienen contenido elevado en fibra, como la del algodón con un 14,37%, si bien en general oscila este valor entre el 3% y 5%.

Nitrógeno total y proteínas

La determinación del nitrógeno total se ha efectuado siguiendo las normas que indica Jamiesen (19) para el caso de la semilla de algodón, con algunas modificaciones, ya que nosotros hemos empleado semimicro método con un aparato Parnas para la destilación.

La técnica utilizada es la siguiente:

Se pasan 0,1 a 0,2 gr. de semilla finamente pulverizada y homogénea y se digiere en matraz Kjeldahl de 100 c. c. con 3 ó 5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y 1 gr. de mezcla formada por 9 partes de sulfato potásico y 1 parte de sulfato de cobre. Posteriormente se adiciona 1 c. c. de agua oxigenada de 100 volúmenes.

Luego se eleva la temperatura gradualmente, y se prosigue la digestión hasta que el líquido quede incoloro. Se deja enfriar el matraz y su contenido a la temperatura ambiente, y se diluye con 10 c. c. de agua, procediéndose seguidamente a la destilación en un aparato Parnas modificado para semimicro método. Este consta de generador de vapor de agua, recipiente para la destilación y refrigeración, todo ello en vidrio y formando un solo cuerpo. Se pone en marcha el generador de vapor y se pasa el contenido del Kjeldahl al matraz de destilación, lavando bien las paredes de aquél con agua. Al final del refrigerante se coloca un matraz de 100 c. c. conteniendo 20 c. c. de SO_4H_2 0,1 N que se diluye con algo de agua y 4 ó 5 gotas de indicador. Este está formado por una mezcla de 0,08% de rojo de metilo y 0,02% de azul de metileno en alcohol de 96° (indicador de Tashiro). Una

vez colocado este matraz de forma que el final del refrigerante entre en el líquido que contiene, se agregan al matraz de destilación 10 a 15 c. c. de solución de HO Na al 30%.

Se cierran las llaves del aparato y se procede a la destilación que se continúa por unos 15 minutos. Se valora al exceso de SO_4H_2 0,1 N con Na OH 0,1 N hasta viraje del violeta al verde. Simultáneamente se realiza una prueba en blanco, con los mismos reactivos y en idénticas condiciones. La valoración del exceso de SO_4H_2 1N, con el indicador que hemos utilizado, debe realizarse en caliente. Los resultados que hemos obtenido se indican a continuación:

SEMILLA	Cantidad pesada gr.	Na OH 1,1N c. c.	Nitrógeno total %	Valor medio %	Id. sobre mate- ria seca %
Fraxinus ...	0,1254	18,20	2,85		
»	0,1484	17,9	2,99	2,92	3,04
Phyllirea ...	0,1401	18,40	2,89		
»	0,2167	10,20	2,84	2,86	3,02
Jazminum ..	0,1744	18,5	2,44		
»	0,1483	18,6	2,58	2,51	2,61
Ligustrum ..	0,1422	19,1	2,18		
»	0,1594	18,9	2,20	2,19	2,35

A partir de estos valores se obtienen los siguientes para proteína cruda multiplicando el porcentaje en nitrógenos por 6,25.

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Proteína ($\text{N}_2 \times 6,25$)	18'50 %	17'88 %	16,31 %	14,69 %
Id. sobre materia seca	19'00 %	18'88 %	16,06 %	17,43 %

Las determinaciones se realizaron sobre el polvo de semilla desengrasada, aunque los resultados vienen referidos a muestra original.

Extracto libre de nitrógeno

Para calcular el extracto libre de nitrógeno se resta de 100 la suma de los porcentajes de agua, proteína, grasa, cenizas y fibra. Este valor representa aproximadamente el almidón, las

gomas, los azúcares y ácidos orgánicos que pueden extraerse con agua, de los productos secos y desengrasados. Se le ha dado también la denominación de Nifect (13), nombre que se utiliza frecuentemente en la literatura americana.

A continuación indicamos los valores obtenidos:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Extracto libre de nitrógeno	55,83	39,67	47,78	45,19

Dentro de este grupo de extracto libre de nitrógeno se incluyen varios constituyentes de índole química diversa, de los cuales hemos determinado en las semillas objeto de nuestro estudio, las pentosas y pentosanas, el almidón y los azúcares reductores en la forma que a continuación se indica.

Pentosas y pentosanas. En resumen, esta determinación se funda en que las pentosanas por hidrólisis dan pentosas, las cuales por acción de los ácidos concentrados se transforman en furfurool. Este último se precipita por floroglucina al estado de floroglúcido que se aísla y se pesa. El método es original de Tollens y Krüger (25), y fué más tarde modificado por Króber (26), habiendo utilizado nosotros esta modificación en la forma siguiente:

Se pesa una cantidad de muestra tal que vaya a producir de 0,03 a 0,3 grs. de furfurool y se coloca en matraz de fondo redondo; se añaden 100 c.c. de ClH al 12 % y unos trozos de piedra pomez, y se destila el líquido, al principio lentamente, habiendo adaptado antes al cuello del matraz un tapón con dos orificios, en los cuales se adapta tubo acodado que va al refrigerante y ampolla de separación: El líquido que destila se hace caer a través de un papel de filtro a una probeta graduada. Se repite la destilación agregando 30 c. c. de ClH al 12 % colocados previamente en la ampolla de separación. Se repiten las destilaciones hasta que pase completamente todo el furfurool. A los líquidos destilados reunidos se añade reactivo floroglucinol (11 grs. de este producto disueltos en 1,500 c. c. de ClH al 12%) en cantidad doble aproximadamente a la que se requiere. El color de la disolución pasa de amarillo a verde y luego se forma un

precipitado amorfo verdoso que rápidamente toma un color negro. Se diluye a 400 c. c. con CIH al 12 %, se deja en reposo una noche y se filtra por crisol de placa filtrante, previamente tarado, lavando luego con agua. Finalmente se deseca en estufa y se pesa. Del peso del precipitado se deduce el porcentaje en pentosas mediante la tabla de Krüger o por las fórmulas de Browne (13).

He aquí los resultados obtenidos:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Pentosanas y pentosas.	5,20 %	8,31 %	6,24 %	6,40 %

Azúcares reductores

Para esta determinación hemos seguido los métodos volumétricos por reducción de la sal cúpica que se describen en (27). Debemos indicar que esta determinación, así como la anterior, se han realizado sobre semilla previamente desengrasada.

Los resultados obtenidos han sido los que siguen:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Azúcares totales ...	2,10 %	4,20 %	5,34 %	4,41 %

Almidón

Se ha partido también en este caso de muestra previamente desengrasada y lavada con alcohol al 10 % hasta haber eliminado prácticamente los azúcares y otras sustancias reductoras solubles.

Se procede a la hidrólisis del producto para lo cual una cantidad pasada de la muestra desengrasada, lavada con alcohol y desecada, se coloca en un matraz aforado de 500 c. c., se añaden 200 c. c. de agua y 20 c. c. de CIH. $d=1,125$ y se calienta en baño de agua hirviendo durante tres horas, tiempo suficiente para conseguir la hidrólisis total del almidón. Se enfría la solución y se neutraliza con solución al 80 % de Na OH. Luego se completa hasta el enrase del matraz con agua destilada y se filtra por filtro seco. En una parte alícuota del filtrado se de-

termina el azúcar reductor por el método de Bertrand según indica (27).

Obtuvimos los siguientes resultados:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Almidón	1,80	2,20	2,71	3,42

Composición total de las semillas

Resumimos a continuación los resultados que hemos obtenido en la determinación de los seis componentes principales de las semillas estudiadas:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Agua %/o	8,41	5,84	6,01	12,13
Cenizas %/o	3,56	2,33	2,87	5,65
Lípidos %/o	8,73	29,30	18,82	11,31
Celulosa (fibra c) %/o	4,97	4,98	8,21	11,03
Proteínas %/o	18,50	17,88	16,31	14,69
Exto. no nitrogenado.	55,83	39,67	47,78	45,19
Total %/o	100,00	100,00	100,00	100,00

Como el valor del extracto no nitrogenado comprende a su vez varios componentes resinosos, a continuación el estudio más detallado de la composición de estas semillas.

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Agua %/o	8,41	5,84	6,01	12,13
Cenizas %/o	3,56	2,33	2,87	5,65
Lípidos %/o	8,73	29,30	18,82	11,31
Celulosa. [fibra cruda] %	4,97	4,98	8,21	11,03
Proteínas %/o	18,50	17,88	16,31	14,69
Pigmentos, gomas, etc. [calculado por diferencia entre extracto alcohólico y etéreo] %/o	40,64	15,35	25,07	23,78
Pentosas y pentosanas %/o ..	5,20	8,31	6,24	6,40
Azúcares totales %/o ..	2,10	4,20	5,34	4,41
Almidón %	1,80	2,20	2,71	3,42
Total %	93,91	90,39	91,58	92,82

La composición encontrada no llega en ningún caso al 100 por 100, ya que hemos dejado sin determinar algunos componentes de menor cuantía. Aunque no hemos encontrado en la bibliografía un estudio sobre la composición de estas semillas, los resultados que hemos hallado son análogos a los que se indican para semillas oleaginosas, ya que la característica más acusada de esta clase de semillas es su contenido elevado en proteínas y por el contrario una proporción pequeña de almidón.

La nota más saliente de los resultados que hemos obtenido es la relativa riqueza en lípidos que presentan las semillas estudiadas y que alcanzan su valor máximo en la *Phyllirea angustifolia*, con un contenido de 31,11 % sobre materia seca.

B) Estudio químico de los lípidos

La extracción del aceite se ha realizado sobre las semillas limpias, desprovistas de sus cubiertas exteriores y pulverizadas, tal como se indicó en la preparación de la muestra para el análisis.

Se ha efectuado la extracción de las semillas en Soxhlet de un litro de capacidad, sobre 200 grs. de muestra empleando éter de petróleo (fracción que destila entre 35° y 60°) como disolvente, vistas las ventajas que este reporta sobre el éter etílico. La extracción se prolonga durante doce horas. La solución etérea se deseca con sulfato sódico, se filtra y se destila el disolvente en baño de maría hirviente, eliminando las últimas porciones de aquél por destilación al vacío.

Los aceites que obtuvimos de esta forma, se guardan en frascos pequeños herméticamente cerrados para evitar la acción del oxígeno del aire.

Indicamos en primer lugar los valores que hemos obtenido en la determinación de las constantes físicas de los aceites.

Densidad.—Esta constante se ha determinado mediante un picnómetro de 10 c. c. de capacidad. Dado que los lípidos que estudiamos son todos líquidos a la temperatura ambiente, se ha operado a 20°. La forma de operar es la siguiente: El picnómetro lleno de aceite o agua se mantiene media hora en baño de agua que esté a 20° C., y pasado este tiempo, se efectúa el enrase. Se saca del baño, se limpia por su parte exterior y se deja estar

media hora para que adquiera la temperatura ambiente y se pesa.

En algún caso que no pudimos mantener a 20°, se ha hecho la corrección de la temperatura por la fórmula $M_{20} = M_t + 0.00069(20-t)$.

Los resultados obtenidos se indican a continuación:

ACEITE DE	Peso aceite grs.	Peso agua grs.	Densidad a 20 °
Fraxinus.....	9,2450	10,4796	0,8821
Phyllirea	9,1455	10,4796	0,8797
Jáminum	9,3510	10,4796	0,823
Ligustrum	9,3721	10,4796	0,8942

Índice de refracción

La determinación de esta constante en los aceites, tiene gran importancia porque nos dá una medida del grado de no saturación de los ácidos grasos que integran el aceite y en general sigue una variación paralela con el índice de yodo. De aquí que se hayan hecho intentos para sustituir el índice de yodo por el de refracción, mucho más sencilla (28), (29), (30). Aunque en algunos casos se haya conseguido, es indudable que a pesar de todo, el índice yodo sigue conservando un gran valor en la determinación del grado de insaturación de un aceite o grasa.

También esta constante es función lineal del peso molecular de los ácidos grasos, pudiendo variar con el contenido en el aceite de ácidos grasos hidroxilados (30).

La determinación se ha realizado en refractómetro de Abbe según se prescribe en los libros de análisis de grasas (31), (32), (16), (19). La medida se realizó a 20° temperatura aceptada internacionalmente. En el caso que no pueda operarse a 20° se hace la corrección de temperatura por la fórmula: $n_t = n'_t - (t-t')0,00035$.

Los valores obtenidos son:

	Fraxirux	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Índice de refracción..	1,4910	1,4705	1,4710	1,4780

Destaca de estos resultados, el valor obtenido para el índice de refracción del aceite de Fraxinus que cae dentro del asignado a los aceites secantes, mientras que los aceites de las demás semillas tienen un índice de refracción análogo al del aceite de oliva. El carácter secante del aceite de Fraxinus se confirmará posteriormente por su índice de yodo.

Punto de congelación

Al enfriar un aceite con lentitud, se produce un descenso paulatino de la temperatura y el aceite empieza a enturbiarse. Llega un momento en que se detiene el descenso de temperatura y por el contrario se produce un ligero aumento, en el cual se detiene para volver a descender de nuevo. Por su más fácil observación se toma como punto de congelación la temperatura máxima alcanzada en el aumento.

Son muy numerosos los dispositivos y técnicas propuestas para la determinación de esta constante, pero generalmente se utiliza el método de Wolffbauer (33) o el de Shukoff (34). Una forma sencilla de realizar tal determinación, es la siguiente:

Se coloca una muestra en un tubo de ensayo (diámetro aproximado de 3 centímetros) con una profundidad de cinco centímetros. Se sumerge el tubo en una mezcla frigorífica, agitando suavemente con el termómetro hasta conseguir que el producto se solidifique. Entonces se saca el tubo del baño frigorífico, se tiene al aire tranquilo, fuera de corrientes (convenientemente se mete en un vaso vacío) y se observa la temperatura a la cual las últimas trazas del sólido desaparecen.

A continuación se indican los resultados obtenidos:

	Aceite de Fraxinus	Aceite de Phyllirea	Aceite de Jazminum	Aceite de Ligustrum
Punto de congelación.	- 3 °	+ 2 °	+ 4 °	+ 5 °

Viscosidad relativa

Pocas veces la viscosidad da un criterio analítico útil, y solo interesa determinarla en aceite de ricino y aceites lubricantes. Los viscosímetros más utilizados para esta práctica son los de Redwood, Engler, y Saylolt, pero dada la pequeña can-

tividad de muestra de que disponíamos, hemos tenido que emplear un viscosímetro Ostwald.

La medida se ha efectuado a 40°, viniendo dada la viscosidad por la fórmula $R^t /_{20} = \frac{t}{t'} \cdot d$ siendo t y t' los tiempos de caída del aceite y del agua expresados en segundos y d la densidad del aceite.

Los resultados han sido:

	Aceite de Fraxinus	Aceite de Phyllirea	Aceite de Jazminum	Aceite de Ligustrum
Viscosidad relativa . .	23,1	20,51	25,30	32,84

Color

La medida del color de un aceite se hace habitualmente mediante el tintómetro de Soribund, pero al no disponer de este aparato hemos tenido que hacer la determinación del índice de color según Greiteman (35). Este índice expresa el número de miligramos de yodo libre, contenidos en 100 c. c. de una solución acuosa de yodo y yoduro potásico, que presenta la misma intensidad de color que la prueba cuando se observa, en capa de 25 m/m de espesor.

La solución tipo de comparación se prepara disolviendo un gramo de yodo y dos gramos de yoduro potásico en 100 c. c. de agua destilada (solución I), de la cual y por sucesivas diluciones se obtienen otras dos soluciones (II y III) que contienen 0,1 gr. y 0,01 gr. de yodo en 100 c. c.

La comparación de la coloración del lípido y de la solución yodada, la hemos realizado en colorímetro de Dubosch. El aceite se coloca en una cubeta que se fija en un espesor de capa de 25 m/m. En la otra cubeta se coloca la solución de comparación que se mueve hasta igualdad de color. Para calcular el índice de color se multiplica la altura de la solución tipo por 40,4 ó 0,4, según se emplea la solución I, II o III.

	Aceite de Fraxinus	Aceite de Phyllirea	Aceite de Jazminum	Aceite de Ligustrum
Índice de color.	54	28	92	124

Los aceites de Ligustrum y Fraxinus tienen una tonalidad amarilloverdosa, el de Jazminum amarillo-parduzca, mientras que el de Phyllirea es de color amarillo claro.

Indice de Crismer

Este índice marca la temperatura, a la cual comienza a enturbiarse una solución del aceite en alcohol absoluto (36). Su determinación la hemos efectuado en la siguiente forma:

En un tubo de 8 cm/ de largo y 1 cm/ de diámetro, se colocan 2 c. c. de aceite y 2 c. c. de alcohol absoluto y se calienta hasta disolución total del aceite. Se introduce en el tubo indicado un termómetro dividido en 1/5 de grado, y se calienta otra vez hasta que la disolución quede perfectamente clara. Luego se deja enfriar lentamente. Cuando comienza a observarse un enturbiamiento se anota la temperatura. Se repite la operación varias veces y se toma la media de temperaturas anotadas.

He aquí los resultados obtenidos en los aceites que estudiamos:

	Aceite de Fraxinus	Aceite de Phyllirea	Aceite de Jazminum	Aceite de Ligustrum
Indice de Crismer . .	38,2	72,5	75,1	73,0

Destaca el valor obtenido para el aceite de Fraxinus, que se separa notablemente de los demás aceites estudiados. Esto nos indica otra vez más, que el aceite de Fraxinus tiene unas características muy diferentes a los de Jazminum, Phyllirea, y Ligustrum. Por otra parte, estos últimos tienen un índice de Crismer análogo entre sí y a su vez muy parecido al que corresponde al aceite de olivas, pues hay que tener en cuenta que el valor que se obtiene para este aceite, depende de la acidez del mismo.

Constantes químicas

INDICE DE ACIDEZ

El índice de acidez se ha determinado disolviendo de 5 a 10 gr. de aceite, exactamente pesados y colocados en matraz de erlenmeyer de 250 c. c. en 40 c. c. de una mezcla de alcohol-éter (1:2) previamente neutralizada frente al mismo indicador que se

vaya a emplear en la valoración. Esta se ha efectuado con KOH 0,1N alcohólica en presencia de fenolftalina y en algún caso (Jazminum) en que el color obscuro del aceite, no permitía una observación exacta del viraje se ha utilizado como indicador, solución alcohólica de timolftaleína.

Los resultados que obtuvimos fueron los que siguen:

ACEITE DE	Pesado grs.	KOH o 1,N f=0 003	Indice de acidez	Valor medic	M % en áci- do oleico
Fraxinus.....	9,7120	24,0	13,7	13,6	6,84
»	9,1100	22,1	13,5		
Phyllirea.....	10,1661	2,5	1,37	1,33	0,67
»	12,6500	3,0	1,29		
Jazminum....	9,4335	3,0	1,70	1,65	0,83
»	8,2120	2,4	1,6		
Ligustrum....	11,7330	11,0	5,20	5,10	2,56
»	6,4231	5,7	5,00		

Como se observa de los números consignados, el aceite de Fraxinus tiene una acidez muy superior a los restantes a pesar de los cuidados que tuvimos en los tratamientos previos y en la extracción del aceite de la semilla para evitar una escisión hidrolítica del aceite.

Indice de saponificación

Esta constante se ha determinado en la forma usual (37) (38), que con pequeñas variantes viene a ser el antiguo procedimiento de Kottstorfer:

Se pesan 1 ó 2 grs. de aceite en un matraz de saponificación de 250 c. c. Este consiste en un matraz de fondo redondo, en cuyo cuello se ajusta a esmeril un refrigerante de aire de 75 cm. de alto y 1 cm. de ancho. Se añaden al matraz, 25 c. c. de KOH 0,5 N alcohólica, exactamente medidos mediante pipeta, se agregan también algunas perlas de vidrio para favorecer la ebullición y se mantiene el matraz con refrigerante en baño maría durante media hora. Pasado este tiempo, se retiran los matraces del baño, se dejan enfriar, se añade 1 c. c. de solución alcohólica de fenolftaleína y se valora con CIH N/2.

Se realizan simultáneamente dos pruebas en blanco con igual cantidad de KOH N/2 alcohólica.

La preparación alcohólica 0,5 N requiere partir de un alcohol bastante puro, pues, en caso contrario toma enseguida esta solución una coloración amarilla. Se han propuesto diversos procedimientos para la purificación del alcohol que se utilice. Así Villavechia (37) parte del alcohol de 95° al que deja en contacto con exceso de permanganato potásico durante cierto tiempo, y luego le destila sobre CO_3Ca en polvo fino. Las normas oficiales de la A. O. A. C. (38) recomiendan una técnica para la depuración del alcohol, que ha sido utilizada por nosotros, por obtener con ella los resultados más favorables, ya que operando de esta forma la solución alcohólica de potasa se mantiene inalterable durante dos meses como mínimo. El proceder es el siguiente: Se mantiene en ebullición durante 30 minutos 1,2 litros de alcohol colocados en matraz de destilación con refrigerante de reflujo y mezclados con 10 grs. de KOH y 6 grs. de aluminio granulado o en hojas. Luego se destila el alcohol recogiendo un litro, después de haber desechado los primeros cincuenta c. c. que hayan destilado.

Para la preparación de la potasa alcohólica se disuelven 40 grs. de KOH pura en este litro de alcohol purificado y se mantiene la solución en frascos bien cerrados y de color caramelo.

A continuación indicamos los valores obtenidos con la técnica reseñada, expresando los resultados en índice de saponificación y equivalente de saponificación. Este último representa los miligramos de muestra que se saponifican por 56,11 grs. de KOH y se calcula a partir del índice de saponificación por la fórmula:

$$\text{equivalente de saponificación:} = \frac{56,11}{\text{índice de saponificación}}$$

El equivalente de saponificación da una idea del peso molecular medio de los ésteres gicéridos que integran el aceite, puesto que: $\text{Peso molecular} = \text{equivalente de saponificación} \times \text{núm. de ligaduras éster por mol.}$

ACEITE DE	Pesado grs.	Prueba en blanco	C1H N/2 (f=0,9711)	Índice de saponificación	Valor medio	Equivalente de saponificación
Fraxinus.....	1,5495	28,0	20,25	135,9		41,32
»	1,7871	»	19,10	135,7	135,8	
Phyllirea	1,3556	25,6	16,0	192,8		29,22
»	1,4883	»	15,15	191,3	192,0	
Ligustrum	1,5227	24,7	16,40	167,26		33,47
»	1,1579	»	18,35	168,10	167,7	
Jazminum	1,2448	»	17,00	189,9		29,82
»	1,1350	»	17,8	186,6	188,21	

Como nos viene ocurriendo ya en otras constantes físicas y químicas, el índice de saponificación del aceite de Fraxinus se separa notablemente de los otros tres aceites. El valor que hemos obtenido para el índice de saponificación del aceite de fresno es inferior al que se cita en la bibliografía y que oscila entre 162-170 (16) o entre 162-168 (17).

Índice de ester

Este valor se calcula por diferencia entre el índice de saponificación y de acidez. Los valores encontrados son:

	Fraxinus	Phyllirea	Jazminum	Ligustrum
Índice de ester.....	122,2	190,7	186,56	162,6

Índice de yodo

Son muy numerosas las técnicas que han sido propuestas para la determinación de esta constante desde la primitiva, establecida por Hübl (39). En la actualidad se utiliza habitualmente el método de Wijs (40) y el de Hanus y en algunos casos concretos también el de Roenmund-Kuhnhen (41) (42). Además se emplean algunas veces los métodos de Kaufmann (43), Winkler (44). Margosches (45), etc.

Nosotros hemos empleado el método de Hanus, con la siguiente técnica: Se pesa en platillo de vidrio provisto de asa,

una cantidad de aceite, que varía según su índice de yodo supuesto y que se indica en la tabla siguiente:

Muestra a pesar (Grs.)	Índice de yodo supuesto
1.	0—30
0.6	30—35
0.3	50—100
0.2	100—150
0.15	150—200

Se introduce el platillito, con la muestra en un matraz erlemeyer de 250 c. c. provisto de tapón esmerilado, y se disuelve en 10 c. c. de cloroformo o tetracloruro de carbono. Es de mucha importancia que el disolvente que se utilice esté desprovisto de sustancias reductoras. Esto se reconoce tratando una pequeña toma del disolvente con dicromato potásico y ácido sulfúrico. En estas condiciones no debe aparecer coloración verde, ni al cabo de cierto tiempo. En el caso que el cloroformo contenga sustancias reductoras debe purificarse previamente. Para ello se coloca en ampolla de separación y se lava varias veces con agua, retirando las capas acuosas. Después se trata con 1/10 de su volumen de ácido sulfúrico concentrado, agitando bien y dejando algún tiempo en contacto el sulfúrico y el cloroformo. Si el sulfúrico se oscurece mucho, se substituye por una nueva porción y se repiten los tratamientos hasta que el sulfúrico ya no pardee. Se retira el ácido y se lava el cloroformo primero con agua y luego con solución de carbonato sódico. Finalmente se deseca la capa clorofórmica dejando 24 horas en contacto con cloruro cálcico en erlemeyer de tapón esmerilado y se destila.

Al erlemeyer que contenía la muestra de lípido disuelta en en cloroformo, se añade 25 c. c. de reactivo Hanus, perfectamente medidos con pipeta o bureta. Se deja estar la mezcla de aceite y cloroformo en contacto media hora, removiendo con frecuencia, y protegiendo de la acción de la luz por medio de un paño obscuro.

Pasado este tiempo, se añaden 15 c. c. de solución al 10% de yoduro potásico, se remueve bien, se agregan 50 c. c. de agua y

se valora el yodo liberado con $S_2O_3Na_2$ 0,1 N, en presencia de engrudo de almidón como indicador, y agitando vigorosamente al añadir las últimas gotas del tiosulfato.

Al mismo tiempo se realiza una prueba en blanco en iguales condiciones y con las mismas cantidades de reactivo.

El reactivo de Hanus se prepara disolviendo 20 grs. de monobromuro de yodo en un litro de ácido acético glacial. Como no es fácil encontrar en el mercado monobromuro de yodo, puede prepararse también el reactivo, disolviendo 13 grs. de yodo en 100 c. c. de acético glacial y añadiendo luego poco a poco 8 grs. de bromo. Se deja estar, removiendo de vez en cuando, en cierto tiempo, y se diluye con acético glacial en matraz aforado hasta 1 litro. Esta solución debe guardarse en frasco oscuro con tapón esmerilado.

El ácido acético glacial que se emplea para preparar el reactivo debe estar desprovisto de sustancias empireumáticas, y debe resistir la prueba del dicromato durante media hora como mínimo. Es importante que todo el material que se emplee esté bien limpio y seco.

Debe quedar en exceso un 80% de halógeno con relación a la cantidad que absorbe el aceite. Por lo tanto la cantidad de muestra a pesar, puede calcularse por la siguiente fórmula:

$$\text{Muestra a pesar} = \frac{25}{\text{índice de yodo}}$$

Los resultados que hemos obtenido son los que siguen:

Aceite de	Pesado grs	$S_2O_3Na_2$ 0,1N en blanco	$S_2O_3Na_2$ 0,1N en valoración	Índice de yodo	Valor medio
Fraxinus . . .	0,2265	49,7	25,10	139,4	139,7
»	0,2135	»	26,30	140,0	
Phyllirea . . .	0,2225	49,6	33,05	95,40	95,19
»	0,2080	»	34,20	94,99	
Jazminum .	0,2176	49,5	32,85	98,31	98,43
»	0,2998	»	26,50	98,56	
Ligustrum . .	0,2793	»	28,65	95,94	95,8
»	0,2973	»	27,35	95,74	

En esta constante ya se observan claramente las diferencias que presenta en su comportamiento químico el aceite de Fraxinus frente a los de Phyllirea, Jazminum y Ligustrum. Con arreglo a su índice de yodo, el aceite de Fraxinus hay que calificarlo como aceite secante, mientras que los aceites de las otras tres semillas pertenecen al grupo de los semi-secantes con un índice de yodo bastante análogo al del aceite de oliva. Estas mismas diferencias ya habían sido observadas con el índice de refracción y volverán a presentarse en otras constantes.

Índice de hidroxilo y acetilo

El índice de hidroxilo se expresa como miligramos de KOH sobre grasa pesada al principio de la operación, mientras que el índice de acetilo viene referido a producto acetilado. Dada la tendencia actual en la bibliografía nacional y extranjera hemos preferido hacer la determinación del índice de hidroxilo. Los métodos primitivamente empleados, determinaban en realidad el índice de acetilo, tales son los de Benedikt-Ulzer (46); el de Lewkowitch (47); de Frendenberg y Harder (48), y los españoles de Santos Ruiz y Sanz Muñoz (49) y Mingo (50). Dentro del grupo de métodos para la determinación del índice de hidroxilo, los dos que han alcanzado una mayor difusión son: el de André (51) y el de Verley-Bolsing (52).

Nosotros hemos empleado la técnica de André operando en la siguiente forma:

Se pesan exactamente de 1 a 2 grs. de aceite en un matraz de los denominados de acetilación (matraz de 150 c. c. en forma de pera y con refrigerante de aire a esmeril). Se agregan 4 centímetros cúbicos de anhídrido acético y 15 c. c. de xilol, y se hierva con poca llama durante media hora. Pasado este tiempo se quita el refrigerante de aire y se adapta a la boca del matraz un corcho atravesado por un tubo acodado de destilación y una ampolla pequeña de bromo. Se destila el xilol en el mismo matraz de acetilación, se añade algo más de xilol y se vuelve a destilar, repitiendo esta operación hasta que el xilol destilado no enrojezca el papel de tornasol. Para ello es suficiente unos cinco lavados con unos 30 c. c. de xilol cada vez. Terminada la última destilación se determina el índice de saponificación del

producto acetilado en la forma habitual con 25 c. c. de NaOH N/2.

Al mismo tiempo se determina también el índice de saponificación del aceite. El índice de hidroxilo viene dado por la diferencia entre ambos índices de saponificación. Simultáneamente se realiza una prueba en blanco en idénticas condiciones con iguales cantidades de reactivo.

Los resultados que hemos obtenido vienen indicados en la tabla siguiente:

ACEITE DE	Grasa pesada grs.	KOH N/2	Índice de hidroxilo	Valor medio
Fraxinus	1,4325	9,50	5,60	5,19
»	1,5234	10,00	4,79	
Phyllirea	1,6723	11,20	6,40	6,60
»	1,6532	11,00	6,80	
Jazminum	1,8210	10,15	6,00	6,20
»	1,6420	9,90	6,40	
Ligustrum	1,5031	8,90	5,30	5,50
»	1,6020	9,50	5,70	

Insaponificable

Para esta determinación se ha seguido la técnica que se describe en los métodos oficiales de la A. O. A. C (38) con arreglo al siguiente proceder.

Se pesan exactamente 2 a 2,5 grs. de grasa en un matraz de saponificación de 200 c. c. y se añaden 25 c. c. de alcohol y 1,5 c. c. de solución de KOH (3+2). Se hierve sobre baño de vapor poniendo refrigerante de reflujo (no deben producirse pérdidas de alcohol durante la saponificación), hasta saponificación completa removiendo ocasionalmente. Se transfiere la solución jabonosa aún caliente a una ampolla de separación de 250 c. c. lavando el matraz con un total de 50 c. c. de agua en pequeñas porciones y luego con 50 c. c. de éter que se incorpora también a la ampolla. Se agita vigorosamente y se dejan sedimentar y clarificar las dos capas. Se retira la capa inferior y se pasa la capa etérea a un segundo embudo de separación que contiene 20 c. c. de agua, lavando con algo de éter. Se hacen

otras dos extracciones más de la solución jabonosa con porciones de 50 c. c. de éter en la forma indicada.

Se mezclan los extractos etéreos con 20 c. c. de agua mediante una rotación suave, se dejan separar ambas capas y se retira la acuosa. Se lava dos veces más el extracto etéreo con porciones de 20 c. c. de agua agitando fuertemente, y luego tres veces con porciones de 20 c. c. de KOH 0'5/N con agitación fuerte, siguiendo a cada lavado con KOH, otro lavado con agua. Al final se lava con agua hasta que ésta no dé reacción alcalina con la fenolftaleína.

Se transfiere la solución etérea a un vaso de 250 c. c. y se lava la ampolla con éter, que se incorpora a éste. Se evapora hasta reducirlo a unos 5 c. c. y se pasa cuantitativamente a un Erlenmeyer de 50 c. c. previamente tarado. Evaporar el éter y agregar luego 2 ó 3 c. c. de acetona, calentado en baño de agua con corriente suave de aire para eliminar las últimas trazas de disolvente. Luego se deseca en estufa a 100° por períodos de 30 minutos hasta peso constante.

Para hacer la corrección de los ácidos grasos que pudiera haber presentes, se disuelve el contenido del matraz en 10 c. c. de alcohol neutro y se valora con NaOH 0'1000 (1 c. c. de NaOH 0'100—0'0282 gr. de ácido oleico). Debe hacerse también una prueba en blanco.

A continuación se indican los resultados obtenidos:

ACEITE DE	Peso aceite grs.	Peso del residuo grs.	Residuo insaponificable
Phillirea	2,0278	0,0363	1,79 %
Fraxinus	2,1342	0,0320	1,50 %
Jazminum	2,2421	0,0318	1,42 %
Ligustrum	2,4213	0,0436	1,80 %

Acidos grasos totales

Esta determinación se ha efectuado en las soluciones acuosas jabonosas obtenidas en el residuo insaponificable.

Las soluciones jabonosas se colocan en cápsula de porcelana espaciosa y se evaporan en baño de maría hasta eliminación del alcohol y el éter. El residuo se pasa a una ampolla de se-

paración, lavando la cápsula varias veces con agua que se incorpora al embudo. Se añaden 15 c. c. de sulfúrico 2/N y se agita. Se deja enfriar y se extraen los ácidos grasos aislados con otros 20 c. c. de éter cada vez. Los extractos etéreos reunidos se lavan dos veces con agua y se pasan a un Erlenmeyer de tapón esmerilado. Se agregan 2 ó 4 gramos de sulfato sódico anhidro y se deja estar 24 horas removiendo con frecuencia. Se filtra por filtro seco, recogiendo el filtrado en un matraz tarado y lavando con un poco de éter. Se destila el éter con paso de carbónico, se deja enfriar y se pesa.

ACEITE DE	Peso aceite grs.	Peso ácidos grasos grs.	% ácidos grasos
Phyllirea	2,0278	1,7812	87,9
Fraxinus	2,1342	1,9016	89,1
Jazminum	2,2421	1,9842	88,5
Ligustrum	2,2413	2,1331	88,4

A continuación exponemos un cuadro-resumen, con las constantes obtenidas para los aceites objeto de nuestro estudio.

	Phillyrea	Fraxinus	Jazminum	Ligustrum
Densidad a 20°	0,8797	0,8821	0,8230	0,8942
Indice de refracción a 20° . .	1,4705	1,4910	1,4710	1,4780
Punto de congelación	+ 2°	- 3'	+ 4°	+ 5°
Viscosidad relativa	20,51	23,10	25,30	32,84
Indice de color	28	54	92	124
Indice de Crismer	72,5	38,2	75,1	73,0
Indice de acidez	1,33	13,6	1,65	5,10
Acidos grasos libres %	0,67	6,84	0,83	2,56
Indice de saponificación	192,05	135,8	188,21	163,7
Indice de yodo	95,19	139,7	98,43	95,84
Indice de Hidroxilo	6,60	5,19	6,20	5,50
Insaponificable %	1,79	1,50	1,42	1,80
Acidos grasos totales %	89,1	89,1	88,5	88,1

III.—DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Como se observa, de los resultados que se indican, el aceite de *Fraxinus* presenta unas constantes físicas y químicas que difieren de las que hemos encontrado para los otros aceites. En especial se marcan las diferencias con respecto a los índices de yodo, refracción y saponificación, ya que por sus características se trata de un aceite de tipo secante. Los aceites de las otras especies presentan características análogas al aceite de oliva. Como ya se indicó previamente, sólo hemos encontrado en la bibliografía datos referentes al aceite de *Fraxinus*, que según Mangrané (16) presenta estas características:

Índice de saponificación.....	: 162	— 170
Índice de yodo	: 140	— 144
Insaponificable	: 1,5 %.	— 6 %.
Color	: Amarillo obscuro	

En el libro de Martineufhi (17) se citan los siguientes valores para este aceite:

Índice de saponificación.....	: 162,8	— 168,3
Índice de yodo	: 125,8	
Insaponificable	: 5,5 %.	— 9,4 %.
Color	: Amarillo obscuro	

El valor que hemos hallado para el índice de yodo de la especie que estudiamos es análogo al que citan estos autores, cosa que no ocurre con respecto al índice de saponificación para el cual hemos encontrado un valor algo más bajo. Por lo que respecta al contenido en aceite de la semilla de *Fraxinus*, los autores indicados citan un rendimiento de 7% (16) y 10% (17) siendo el valor encontrado por nosotros de 8'73%.

Los lípidos de las semillas de *Phyllirea*, *Jazminun* y *Ligustrun*, poseen unas características físicas y químicas análogas a las del aceite de oliva, si bien la comparación debe establecerse más bien con el lípido que se obtiene del hueso de la aceituna y no con el del fruto, por tratarse los anteriores de aceites de semillas. Según Jamieson (19) el hueso de la aceituna contiene

un 25% a 28% de un aceite muy parecido al que se obtiene del fruto y da las siguientes características para aquel aceite:

Densidad a 15° c.....	:	0,9184	—	0,9194
Indice de refracción a 25 ° ...	:	1,4682	—	1,4690
Indice de saponificación.....	:	182,3	—	183,8
Indice de yodo.....	:	86	—	87

Mangrané (16) indica estos valores para el aceite de hueso de aceituna:

Densidad a 20.°.....	:	0,909	—	0,934
Indice de refracción a 25 ° ...	:	1,463	—	1,475
Indice de saponificación.....	:	179	—	198
Indice de yodo	:	68	—	86

Como puede observarse, existe una gran analogía entre las características físicas y químicas de los aceites de Phyllirea, Jazminun y Ligustrun con los del aceite procedente del hueso de la aceituna y con el aceite de oliva, para el cual da por ejemplo Mangrané estas características:

Densidad a 15°.....	:	0,914	—	0,919
Indice de refracción a 25 ° ...	:	1,465	—	1,469
Indice de saponificación	:	185	—	196
Indice de yodo.....	:	78	—	86
Indice de hidroxilo.....	:	menor de 5		

Esta similitud entre estas semillas que pertenecen todas a una misma familia (Ligustrales) era de esperar puesto que en general se acepta que los lípidos de semillas de plantas incluidas en el mismo orden botánico tienen a menudo los mismos ácidos grasos. Y es característico de ciertas familias botánicas la presencia de un determinado ácido graso. Ejemplo de ello es el ácido laúrico en el aceite del hueso de las Palmáceas, el ácido mirístico en las Miristicáceas, el erúcido en las Crucíferas, el petroselinico en las Umbelíferas, el chaulmógrico en el grupo de las Flacurtáceas y el oleico en las Ligustrales.

Los trabajos de Hilditch han permitido demostrar esta similitud indudable que existe en las mezclas de glicéridos componentes de los lípidos de semillas en plantas que pertenecen a un mismo orden botánico.

Aceptando estos razonamientos podemos ver, en el caso estudiado por nosotros una similitud tan grande en la composición de los lípidos de los géneros de *Phyllirea*, *Ligustrum*, *Jasminum* y *Olea* que nos indica que pertenecen estas cuatro especies a un mismo orden botánico natural. No ocurre lo mismo con el aceite de *Fraxinus*, cuyas características se separan tanto de las anteriores que podemos considerar a este género algo separado de aquellas especies.

Sin embargo no faltan autores que se muestran disconformes con establecer un paralelismo entre la composición de los lípidos y el agrupamiento botánico de las especies de que se extraen y citan como excepción a la regla general que habíamos enunciado el que dentro de la familia de las Euforbiáceas existen aceites tan diferentes entre sí como el aceite de Ricino y el de Madera de China. Sin embargo, hemos de indicar que las diferencias entre estos dos aceites no son tan grandes, ya que sometido el aceite de ricino a un proceso de deshidratación produce un aceite de características muy análogas al de Madera de China. Por ello el aceite de ricino deshidratado ha adquirido en estos últimos años una importancia técnica creciente como el mejor sustitutivo del aceite de Madera de China, en la industria de revestimientos protectores.

Por otra parte, queremos indicar que al establecer una comparación entre composición de lípidos y características botánicas de las especies de que se obtienen debe tenerse en cuenta, como nosotros hemos hecho que el aceite se extraiga de las mismas partes de la planta. No puede compararse por ejemplo aceites extraídos de semillas con aceite de la parte carnosa del fruto. Así en el caso de la *Olea* europea el aceite obtenido del hueso de la aceituna contiene algo más de ácidos sólidos (especialmente esteárico y palmítico) que el procedente de la parte carnosa del fruto, hecho que se traduce en el índice de yodo de ambos aceites que para el primer caso (aceite de hueso) oscila entre 68-86. Mangrané (16) da la siguiente composición en ácidos grasos para ambos aceites que nos hace ver la diferencia que habíamos indicado:

	C ₁₄ mirístico	C ₁₆ palmítico	C ₁₈ esteárico	C ₂₁ aráquico	C ₁₈ oleico	C ₁₈ linólico
Aceite de oliva	< 1	7-15	1-2	< 1	70-85	4-12
Id. de hueso . . .	-	4- 6	2-4	< 1	75-85	4-10

Una relación análoga a la indicada existe también entre la composición del aceite y el medio ambiente en que se desarrollan las especies de que se extraen, según se deduce de los estudios realizados por S. Ivanov. En general los aceites no secantes predominan en los climas tropicales y los secantes y semisecantes en los climas templados. Estos últimos favorecen la formación del ácido oléico mientras que en los climas nórdicos ocurre lo mismo con el ácido linólico.

IV.—CONCLUSIONES

1.^a—Se estudia la composición química de las semillas de *Fraxinus angustifolia*, *Phyllirea angustifolia*, *Ligustrum vulgare*, y *Jasminum fruticans*. Se han determinado los siguientes componentes: Humedad, cenizas, lípidos, celulosa (fibra cruda), proteínas, pigmentos, gomas, pentosas, azúcares totales, y almidón.

2.^a—La proporción de lípidos que contienen estas semillas es bastante elevada, en especial en los géneros *Phyllirea* (29,30%) y *Jasminum* (18,82%), y con respecto al resto de su composición se observa un contenido muy apreciable de proteínas, junto a una pequeña proporción de almidón, características ambas típicas de las semillas oleaginosas. Cabe destacar también con respecto a la composición de estas semillas el elevado contenido en pigmentos, gomas, etc. de la semilla de *Fraxinus angustifolia*.

3.^a—Se hace un estudio de los rendimientos en lípidos de estas semillas empleando éter sulfúrico y éter de petróleo. Si bien el primer disolvente produce una mayor proporción de extracto que el segundo, éste último lo consideramos como más conveniente para efectuar la extracción ya que produce un aceite de mejores características organolépticas y de menor acidez, y en general más puro puesto que el éter sulfúrico extrae de las semillas mayor proporción de componentes no grasos (pigmentos, gomas, resinas, etc.) dado su carácter ligeramente polar.

4.^a—Se determinan las constantes físicas y químicas siguientes en los cuatro aceites extraídos: Densidad, índice de refracción, punto de congelación, viscosidad relativa, índice de color, índice de Crismer, índice de acidez, índice de saponificación, índice de yodo, índice de hidroxilo, insaponificables, y ácidos grasos totales.

Estas características de los aceites se indican por primera vez en la bibliografía, con respecto a las especies *Phyllirea angustifolia*, *Ligustrum vulgare* y *Jasminum fruticans*.

5.^a—El aceite de *Fraxinus angustifolia* presenta unas características diferentes a los de las otras tres especies estudiadas. Con un índice de yodo de 139,7 y de refracción de 1.4910 cae este aceite dentro del grupo de aceites secantes.

6.^a—Los aceites de *Phyllirea angustifolia*, *Jasminum fruticans* y *Ligustrum vulgare* poseen unas características físicas y químicas muy análogas entre sí, y a su vez muy próximas a las del aceite de la *Olea* europea. Esta similitud se observa sobre todo con respecto al índice de yodo y de saponificación.

8.^a—Conclusión fundamental.

Estas analogías entre los lípidos de los géneros *Phyllirea*, *Jasminum*, *Ligustrum* y *Olea*, están acordes con sus analogías botánicas e igualmente las diferentes características que presenta el aceite de *Fraxinus* en relación a las anteriores, coincide también con un alejamiento sistemático en este género.

En el caso que ha sido objeto de estudio en este trabajo se observa una estrecha relación entre la composición de los lípidos y las analogías botánicas de los géneros *Phyllirea*, *Ligustrum* y *Jasminum* con el género tipo de la familia: *Olea*.

V.—BIBLIOGRAFIA

- (1).—S. Ivanov.—Jahrb. wiss. Bot.—50,375 (1912).
- (1).—Policarnd y Manguenot.—Crupt. Rend. 177,346 (1923).
- (3).—S. Ivanov.—Ber dent. Bot. gen. 29,595 (1911).
- (4).—J. B. Mc. Nain.—Am. J. Bot. 16,832-41 (1929).
- (5).—S. Ivanov.—Chem. Abst. **21**,3382 (1927); **24**,1885 (1930).
- (6).—T. P. Hilditch “The Chemical Constitutio of the Natural Fato” 1949.
Chafman Hall.
- (7).—Jahne.—Centralbl. Agriculturchemie 1881,106.
- (8).—Bach.—Chem Ztg—**35**,478 (1911).
- (9).—Konig-Bohmer.—Nahrungomittehe-Chemie.
- (10).—C. Wehner—Die Pflanzenstoffe 2.^a ed. Tomo II. pág. 949. 1931. Jena.
- (11).—Vintilescu—J. Pharm. Chim. 1906 (6) **24**,529, **25**,373.
- (12).—Meeting of Internacional Commission of Fats and Oils. London.
- (13).—A. L. Winton y K. B. Winton.—Análisis de Alimentos. Buenos Aires 1947.
- (14).—Bomer.—Sebensmittel Untersuchugsmethoden, tomo II, pág. 827.
- (15).—J. Govantes.—Anales sociedad española de Bromatología. 1.353 (1949).
- (16).—D. Mangrané.—Progresos en la química de los aceites, grasas y sus derivados industriales. Barcelona 1945.
- (17).—Martineughi.—Aceites, grasas y sus derivados. Barcelona 1951.
- (18).—J. R. Clopton y A. Roberts.—J. Amen. Oil. Chem. soc. **26**.
- (19).—G. S. Jamiesen.—Vegetable Oils and Fats. New York 1943. 2.^a edición.
- (20).—F. P. Treadwell. Tratado de química analítica. t. II. Barcelona 1945.
- (21).—Winton.—J. Anal. Chem. soc. **17**,453 (1895).
- (22).—Konig.—Z. Anal. Chem. **4**,451 (1865).
- (23).—U. S. Dent. Agrs. Bur. Chem. 1901, Bull. **62**,98.
- (24).—Radu Uladescu.—Annales des Fermentatines **5**,546-9 (1950)
- (25).—Tollens y Krüger.—Z. Angerv. Chem. **49**,36 (1896).
- (26).—Krober M. S. Dep. Agr. Bur. Chem. 1902. Brell **67**,49.
- (27).—J. Casares. Análisis Químico. Madrid 1935. Tomo II.
- (28).—Coleman.—Oild and Soap **12**,253 (1936).
- (29).—Hopper y Neshrt.—Oil and Soap **14**,34 (1937).
- (30).—S. Fachini u S. Dosta—Olii minerale, grasi, saponi, colori e vernici.
21,211 (1941).
- (31).—E. Otero “Análisis de grasas, ceras, y sus mezclas comerciales”.
- (32).—Davidsolm.—Untersuchungs methoden der Ole, Fette und Leipen Ber-
lín, 1929.
- (33).—Wolffbaner.—Milt. Zechn. Geberwe Musseum Wien. 57 (1894).
- (34).—Shukoff.—Z. Angew. Chem. 563 (1899).
- (35).—Greitemann.—Chem. Umschan. Fette, Ole, Wachsuaad Harze,**36**,188
(1929).

- (36).—Crismer.—Bull. Assoc. Belg. Chem. **9**,145 (1895) y d.º 312 (1896).
(37).—V. Villavechia.—Química analítica aplicada, t. II, pág. 498.
(38).—Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural chemists. Wáshington 1950.
(39).—R. Montequi y A. Doadrio.—Farmacia Nueva VII, 96 (1942).
(40).—Z. Angew. Chem, 11,291 (1898); Z. Nahr, Genussm. **56**,488 (1928).
(41).—Z. Nuters. Nahrnugs. n. genuss. **46**,154 (1923).
(42).—R. Montequi y A. Alvarez. An. soc. esp. F. y Q. **43**,1159 (1947).
(43).—P. Kaufmann.—Studien auf dem Fettgebiet. Berlín 1935.
(44).—Winkler.—Z. anal. Chem. 93,172 (1933); Z. metrs. Nahrump. n. genuss. **32**,358 (1916); **43**,201 (1922).
(45).—Margosches.—Z. Angew. Chem. **37**,202, 334 (1924); **40**,778 (1927).
(46).—Benedikt.—Numantshefete für Chemie **8**,41 (1887).
(47).—Lewkowitsch.—Journ. soc. chem. Ind. 9,846 (1890); 16,503 (1897).
(48).—Frendenberg y Hader.—Sichgs Anm. 433,230 (1923).
(49).—Santos Ruiz y Sanz Muñoz.—Anal. Fis. y Quím. **37**,213 (1941).
(50).—Tanfel, Thaler y Mingo.—Anal. Soc. esp. Fis. y Quím. 33,90 (1935).
Mingo.—Anal. Fis. y Quím. 37,609 (1941).
(51).—André.—Bull Soc. Chim. France. 37,535 (1925).
(52).—Verley y Bolsing.— Z. anal. chem. 117,280 (1939).

