

INVESTIGACION

Transesterificación de ésteres grasos con arilaminoalcoholes. Síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

Por R. Gómez Gómez (1) y A. Vázquez Roncero (2).

- (1) Departamento de Química. Universidad de Castilla-La Mancha.
Escuela de Ingeniería Técnica Agrícola de Ciudad Real.
(2) Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.). 41012-Sevilla.

RESUMEN

Transesterificación de ésteres grasos con arilaminoalcoholes. Síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

En el presente trabajo se ha abordado la síntesis de los acilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con 3-fenilamino-1,2-propanodiol utilizando metóxido sódico como catalizador. La reacción se lleva a cabo bajo presión reducida y agitación mecánica.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura, relación molar de los reactivos, tiempo y concentración de catalizador sobre el rendimiento de la reacción. El rendimiento aumenta con la temperatura y la concentración de éster hasta alcanzar la temperatura óptima de reacción. Esta temperatura depende de la relación molar y es de 140 °C para las relaciones molares éster: 3-fenilamino-1,2-propanodiol (1:1) y (2:1) y de 120 °C para (4:1).

La composición de la mezcla de reacción se evalúa mediante la relación mono-/di-. Esta relación disminuye conforme aumenta la temperatura y la relación molar.

PALABRAS-CLAVE: *Esteres grasos de 3-fenilamino-1,2-propanodiol (síntesis) - Transesterificación - 3-Fenilamino-1,2-propanodiol.*

SUMMARY

Transesterification of fatty acid esters with arylaminoalcohols. Synthesis of mono- and diacyl derivatives of 3-phenylamino-1,2-propanediol.

In this paper the synthesis of acyl derivatives of 3-phenylamino-1,2-propanediol has been studied. These compounds are prepared by transesterification of fatty acids methyl esters with the amino-alcohol and sodium methoxide as catalyst. The reaction was carried out with mechanical stirring under vacuum.

The effect of temperature, molar relation of reactivities, time and concentration of catalyst on the reaction yield has been investigated. Yield increases with temperature and ester concentration until the optimum reaction temperature is reached. This temperature depends on molar relation ester/aminoalcohol (140 °C for 1/1 and 2/1 values and 120 °C for 4/1 value).

The composition of reaction mixture was evaluated from the mono/di relation. This relation decreases when temperature and molar relation increase.

KEY-WORDS: *Fatty acid esters of 3-phenylamino-1,2-pro-*

panediol (synthesis) - 3-Phenylamino-1,2-propanediol - Transesterification.

1. INTRODUCCION

La transesterificación de ésteres con alcoholes, o alcoholisis, es una reacción frecuentemente utilizada tanto para la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos, por metanolisis de los triglicéridos, como para la preparación de mezclas de glicéridos parciales (mono- y diglicéridos) por transesterificación de las grasas con glicerina. También la transesterificación de ésteres metílicos o de triglicéridos con polialcoholes superiores (pentaeritrol, azúcares) ha resultado ser un método muy conveniente para la síntesis de ácidos grasos con alcoholes polivalentes.

Por ello, estas reacciones de transesterificación han sido ampliamente estudiadas desde un punto de vista tanto práctico como teórico. Así, uno de los trabajos más recientes, de Bannon et al. (1), se ocupa de la discusión del mecanismo de la transesterificación de los triglicéridos con metanol, con el fin de establecer las condiciones óptimas de preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos para su posterior análisis por cromatografía gaseosa. Igualmente existen numerosas publicaciones sobre la producción industrial por alcoholisis de numerosos derivados de ácidos grasos de gran importancia práctica, sobre todo en la industria alimentaria (2).

En este trabajo hemos estudiado la síntesis de los mono- y diacilderivados de 3-fenilamino-1,2-propanodiol por transesterificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos con el aminoalcohol. El 3-fenilamino-1,2-propanodiol puede considerarse como un arilaminoalcohol de estructura similar a la glicerina, pero que tiene substituido el hidroxilo del carbono 3 por un resto de anilina.

Nuestro interés por esta síntesis tiene su origen en el descubrimiento de la presencia de mono- y diésteres de ácidos grasos del fenilamino-propanodiol en numerosas muestras de aceites relacionadas con el llamado "síndrome del aceite tóxico" (3). Ello nos movió a tratar de obtener por síntesis estos insólitos derivados de la anilina, con el fin de comprobar su estructura y de disponer de cantidades suficientes para ensayar su toxicidad. Esta síntesis se consiguió de forma eficaz y en condiciones suaves, por transesterificación de ésteres grasos con el aminoalcohol, en presencia de cantidades catalíticas de metóxido sódico (4) (5).

Dentro de la bibliografía consultada, los trabajos que más se aproximan a nuestro caso y que, por lo tanto, pueden servirnos de referencia, son los relativos a la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con la glicerina, con objeto de preparar monoglicéridos para la industria alimentaria. Esta glicerolisis de los ésteres metílicos es la reacción inversa de la conocida metanolisis de las grasas aunque transcurre con alguna mayor dificultad; sin embargo, su desarrollo se facilita operando a presión reducida con lo que se favorece la eliminación del metanol producido y se evita, además, una metanolisis de los productos formados.

Las primeras referencias a esta reacción son los trabajos de Feuge y Gros (6) y Gros y Feuge (7), en los que se estudia el efecto de la temperatura, la presión, la concentración inicial de

los reactivos y el tipo de catalizador (fundamentalmente básicos) sobre los resultados finales. El efecto más significativo es el de la temperatura ya que, según estos autores, el rendimiento de la reacción aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo ("temperatura óptima de reacción"), a partir del cual el rendimiento disminuye. Posteriormente, Schmulinzon et al. (8), basándose en el trabajo anterior, estudian la glicerolisis de ésteres metílicos de ácidos grasos catalizada por metóxido sódico. Estos autores centran su trabajo en el estudio comparativo de los rendimientos y velocidades de reacción de los distintos ésteres, en función de la temperatura y de las relaciones molares empleadas.

El presente trabajo tiene por objeto estudiar la influencia de diversos factores (temperatura, tiempo, relación molar de los reactivos y concentración del catalizador), sobre la transesterificación de los ésteres metílicos con arilaminoalcoholes, en el caso concreto del oleato de metilo con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

En esta reacción (ver figura 1), el fenilamino-propanodiol (I), origina en primer lugar una mezcla de 1-monoacilderivado (II) y 2-monoacilderivado (III) que, en presencia de más éster, se convierten parcialmente en el 1,2-diacilderivado del 3-fenilamino-1,2-propanodiol (IV). El producto final consiste en una mezcla en equilibrio de estos cuatro compuestos junto con el éster metílico que ha quedado sin reaccionar.

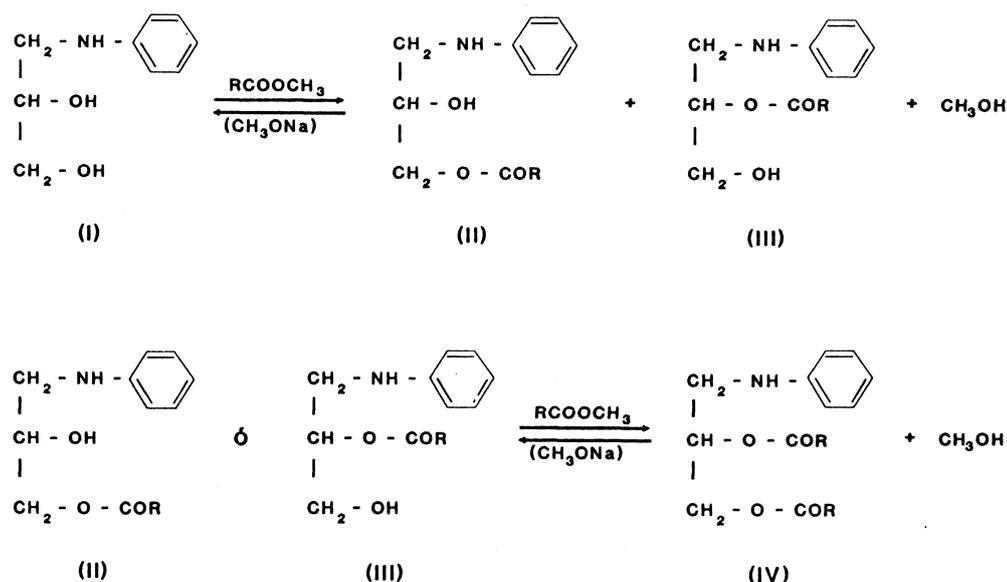


Figura 1

Transesterificación del 3-fenilamino-1,2-propanodiol con ésteres metílicos de ácidos grasos.

El proceso representado en la figura 1 es el primer ejemplo que conocemos de una transesterificación de ésteres con aminoalcoholes. Esta reacción puede tener una validez más general ya que, según hemos podido comprobar, también tiene lugar con el aminoalcohol correspondiente a la p-toluidina (5). En nuestra opinión, se abre así un camino fácil para la preparación de toda una serie de ésteres de ácidos grasos con arilaminoalcoholes que por su carácter anfífilo pueden presentar interesantes propiedades.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Material y reactivos.

- Espectrofotómetro UV/Visible, Hewlett-Packard Mod. 8450 A.
- Oleato de metilo, obtenido por esterificación de ácido oleico con metanol en medio ácido y purificado por destilación a 5 mm de Hg (9).
- Metóxido sódico, obtenido con sodio metálico y metanol absoluto, según se describe en Organic Synthesis (10).
- 3-Fenilamino-1,2-propanodiol, obtenido por reacción del 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol) con anilina recién destilada y purificado por cromatografía líquida en columna y recristalización en benceno (4) (5).
- Eter etílico, etanol absoluto, diclorometano y ácido clorhídrico de calidad analítica o espectrofotométrica.
- p-Dimetilamino-cinamaldehído (p-DMACA), de Merck, reactivo específico de aminas aromáticas primarias y secundarias.
- Silicagel 60 GF-254 (Merck), para cromatografía en capa fina (CCF).
- Equipo para cromatografía en columna y CCF.

2.2. Reacción de transesterificación. Técnica Experimental.

La transesterificación del oleato de metilo con el aminoalcohol se realiza en presencia del metóxido sódico como catalizador. Para ello se utiliza un matraz de dos bocas, una de ellas conectada a una línea de vacío y la otra provista de un adaptador con un septum, con el fin de poder tomar muestras a diversos tiempos, mediante una jeringuilla, sin tener que modificar la presión del sis-

tema. La reacción se lleva a cabo con agitación magnética y a presión reducida (10 a 15 mm de Hg), con el fin de asegurar la completa eliminación del metanol formado durante el proceso. La temperatura de reacción se mantiene constante mediante un baño termostático de silicona.

Los reactivos, en las cantidades adecuadas, se pesan por separado y se introducen en el matraz de reacción, previamente calentado en el baño de silicona a la temperatura deseada. Inmediatamente después de introducir la muestra se conecta el sistema a la línea de vacío y se toma este tiempo como t_0 . Es importante que el tiempo empleado en esta operación sea lo más corto posible e igual en todos los ensayos, con el fin de reducir al mínimo los errores del método.

Periódicamente, a través del septum, se toman muestras de la mezcla de reacción, conservándolas a baja temperatura (- 20°C), hasta el momento del análisis.

El rendimiento se determina a partir de las cantidades formadas de mono- y diácilderrivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol y se expresa como porcentaje del aminoalcohol combinado. El método analítico utilizado para cuantificar los productos formados, consiste en medir la absorbancia de los compuestos coloreados que forman con el p-DMACA (11). Como paso previo es preciso separar los componentes de la mezcla de reacción por CCF sobre gel de sílice, desarrollando con diclorometano.

2.3. Parámetros que influyen sobre el rendimiento de la reacción.

Los parámetros que influyen sobre el rendimiento de la transesterificación y que son, por lo tanto, objeto de este estudio son: la relación molar de los reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración del catalizador.

Los valores elegidos para el estudio de cada uno de estos factores son:

- Relación molar ésteres metílicos/aminoalcohol: (1:1), (2:1) y (4:1).
- Temperatura: 80, 120, 140 y 160 °C.
- Tiempo de reacción: 20, 40, 60, 90, 120 y 300 minutos.
- Concentración del catalizador: 0.034 y 0.068 moles de metóxido sódico por mol de éster.

Los resultados de los ensayos pueden verse en la Tabla I, donde se especifica el rendimiento de la reacción en función de los diversos factores.

Además del rendimiento es importante determinar las cantidades de mono- y de diacilderivado formadas en cada caso. En la Tabla II podemos ver los valores de la relación molar mono-/di-, en función de las condiciones de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Rendimiento de la reacción.

Como se ha dicho, la síntesis de acilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol se consigue por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con el aminoalcohol. Esta reacción, catalizada por el metóxido sódico, es reversible, por lo que puede favorecerse el desplazamiento del equilibrio, en el sentido deseado, actuando sobre diversos parámetros.

En nuestro caso (ver Figura 1), la acilación del aminoalcohol, conlleva la producción de metanol, que es conveniente eliminar lo mejor posible, por lo que hemos trabajado con un ligero vacío (10-15 mm de Hg) y a temperaturas siempre superiores a su punto de ebullición.

Puesto que en la reacción se forman tres tipos de derivados acilados (1-monoacil-, 2-monoacil- y el diacilderivado), hemos considerado conveniente expresar el rendimiento de la reacción como el porcentaje total de arilaminoalcohol acilado, en cualquiera de estas tres formas. Esta relación se calcula a partir de los moles iniciales del aminoalcohol y del contenido en mono- y diacilderivados de las muestras, determinadas según el método analítico

Tabla I
Rendimiento de la reacción. (*)

Relación molar	Tiempo de reacción (minutos).					
	20	40	60	90	120	160
(1:1) _{80°C.}	12,52	20,95	25,97	27,60	28,09	27,27
(2:1) _{80°C.}	29,70	32,75	33,19	33,20	33,68	34,43
(4:1) _{80°C.}	31,05	32,32	33,78	34,70	35,27	38,22
(1:1) _{120°C.}	26,95	28,29	27,52	30,56	31,53	30,26
(2:1) _{120°C.}	31,31	34,62	35,36	35,40	35,51	37,93
(4:1) _{120°C.}	33,08	33,09	35,98	37,05	39,33	41,37
(1:1) _{140°C.}	34,30	38,59	41,18	42,90	44,13	47,44
(2:1) _{140°C.}	66,94	70,56	71,23	72,12	74,38	76,42
(4:1) _{140°C.}	32,24	36,69	37,36	37,77	39,05	39,03
(1:1) _{160°C.}	21,99	27,23	30,44	34,83	36,75	39,77
(2:1) _{160°C.}	26,20	32,85	32,87	33,58	33,68	34,97
(4:1) _{160°C.}	13,89	25,96	29,21	29,75	29,59	29,70

(*) Expresado en % de fenilaminopropanodiol acilado.
NB: Concentración de catalizador, 0,034 moles de CH₃ONa por mol de éster.

que hemos propuesto en un trabajo anterior (11). Previamente, en ensayos en blanco realizados con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol (160 °C / 6 horas), hemos comprobado que este compuesto, sólo interviene en la reacción para dar sus correspondientes derivados acilados.

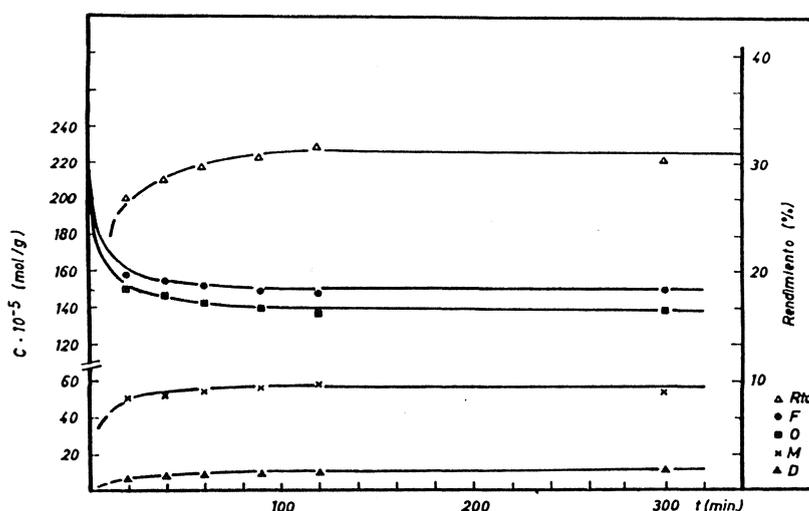


Figura 2

Rendimiento y composición total de la mezcla de reacción. Relación molar (1:1). Temperatura: 120°C.
(Rto: Rendimiento; F: Fenilaminopropanodiol; O: Oleato de metilo; M: Monoacilderivados; D: Diacilderivado).

Los resultados obtenidos (ver Tabla I), indican que la transesterificación transcurre con una velocidad de reacción relativamente alta en el período inicial (primeros 20-40 minutos), alcanzando posteriormente un grado de conversión medio alrededor del 40% que, ni en el caso óptimo, llega a alcanzar el 80%.

Un ejemplo de la evolución de todos los productos, así como del rendimiento, en función del tiempo, puede verse en la Figura 2.

3.2. Influencia de la temperatura.

La temperatura es uno de los factores que más influyen sobre las reacciones químicas y, en el caso concreto de la transesterificación entre ésteres y alcoholes, un aumento de la temperatura supone casi siempre un mayor rendimiento de la reacción. Sin embargo, si nos ceñimos a la transesterificación de ésteres de ácidos grasos con un alcohol o polialcohol, nos encontramos con que, en determinadas condiciones, aparece una "temperatura óptima de reacción", por encima de la cual el rendimiento disminuye en lugar de seguir creciendo (6) (7).

Esta anomalía también se produce en la transesterificación con aminoalcoholes, según se desprende de los resultados de nuestros ensayos que resumimos en la tabla I.

Como puede verse en esta tabla, para una relación molar de (1:1), y en los ensayos realizados a 80, 120 y 140°C, el rendimiento aumenta con la temperatura (27,27%, 30,26% y 47,44%, respectivamente). Sin embargo, al pasar de 140 a 160°C, el rendimiento baja hasta el 39,57%.

Un comportamiento similar se observa en los ensayos efectuados con una relación molar de (2:1). En este caso, el exceso de éster da lugar a una mayor velocidad inicial de la reacción, ya que el rendimiento máximo se alcanza en los primeros 20-40 minutos. El rendimiento aumenta con la temperatura hasta los 140°C (76,72%), para disminuir considerablemente a los 160°C (34,97%).

Por último, en los ensayos correspondientes a una relación molar de (4:1), se observa un aumento al pasar de 80 a 120°C (38,22% y 41,37%), pero estos rendimientos disminuyen a temperaturas superiores (39,03% y 29,70% a 140 y 160°C, respectivamente).

De estos resultados se deduce que en todos los casos estudiados se observa la existencia de una temperatura óptima de reacción, tal y como se apunta en la bibliografía para la reacción entre

ésteres y alcoholes. En nuestro caso, sin embargo, este valor óptimo no es constante, sino que depende de la relación molar de los reactivos utilizada, disminuyendo al aumentar la concentración de éster en el medio. Así, para relaciones molares iniciales de (1:1) y (2:1), esta temperatura óptima es de 140°C, y de 120°C, con una relación molar de (4:1).

3.3. Influencia de la relación molar inicial de los reactivos.

Ya nos hemos referido al carácter reversible de la transesterificación y, por consiguiente, la influencia que pueden tener las cantidades relativas de los reactivos iniciales sobre el desplazamiento de la reacción en uno u otro sentido. En nuestro caso hemos trabajado con cantidades crecientes de éster ya que, estequiométricamente, es el reactivo que interviene en mayor proporción. Además, en las condiciones de temperatura y vacío empleadas, es prácticamente completa la eliminación del metanol producido, por lo que pensamos que se ha trabajado en condiciones experimentales muy favorables para conseguir un buen rendimiento.

En primer lugar, vamos a analizar los resultados obtenidos a las temperaturas inferiores (ver Tabla I). En los ensayos realizados a 80°C, un aumento de la concentración del éster origina un aumento en los rendimientos: 27,27%, 34,43% y 38,22%, para las relaciones molares (1:1), (2:1) y (4:1), respectivamente. Resultados similares se obtienen en los ensayos a 120°C con los que se alcanzan rendimientos del 30,26%, 37,93% y 41,37%, para las correspondientes concentraciones.

Por lo tanto, para ambas temperaturas se consigue mejorar los rendimientos al aumentar la proporción de éster. Sin embargo puede observarse que, si bien se produce un aumento aceptable al pasar de la relación molar (1:1) a (2:1) -además de un notable aumento de la velocidad de reacción- al trabajar con la relación molar (4:1), con un notable aumento de la cantidad de éster, el incremento del rendimiento obtenido ya no es tan significativo.

En los ensayos a temperaturas superiores, el aumento de la concentración del éster tiene un efecto distinto. Los resultados conseguidos a 140°C, muestran que al duplicar la concentración el rendimiento aumenta considerablemente, pasando del 47,44% al 76,72%. Sin embargo, con la relación molar superior, de (4:1), el rendimiento dis-

minuye hasta el 39,03%. Este efecto negativo se potencia aún más al elevar la temperatura a 160°C. En este caso, los rendimientos obtenidos para las relaciones molares (1:1), (2:1) y (4:1) son todos mas bajos, del 39,77%, 34,97% y 29,70%, respectivamente.

3.4. Influencia de los distintos parámetros sobre la composición final de la mezcla de reacción.

La síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol tiene lugar en dos etapas, como puede verse en la Figura 1. En primer lugar, se forman los monoacilderivados por reacción del alcóxido del aminoalcohol sobre el éster (1) y, posteriormente, ha de formarse el alcóxido del monoacilderivado que será el que reaccione con una nueva molécula de éster para dar el derivado diacilado. De acuerdo con este mecanismo de reacción, es previsible que la cantidad formada de monoéster (ambos isómeros), sea siempre superior a la del diacilderivado.

Para evaluar el efecto de las condiciones de reacción sobre las cantidades formadas de cada uno de los acilderivados se ha utilizado el cociente entre los moles de mono- y diacilderivados contenidos en la mezcla de reacción de cada ensayo, a tiempo final (300 minutos). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla II.

Tabla II
Relación monoacil/diacil (en moles) a tiempo final.

Relación molar	Temperatura (°C.)			
	80	120	140	160
(1:1)	7,10	4,90	5,08	3,45
(2:1)	3,86	2,19	2,35	1,35
(4:1)	2,41	1,93	0,86	1,90

Como puede verse, prácticamente en todos los casos, este cociente es superior a la unidad, lo que indica que siempre se forma el monoéster en mayor proporción. Del examen de esta tabla se deduce que la relación mono-/di-, disminuye, tanto al aumentar la temperatura como la concentración de éster en el medio, aunque difícilmente se consigue obtener el diéster en forma mayoritaria. En realidad, podemos decir que no nos ha sido posible establecer unas condiciones experimentales en las que se forme mayoritariamente uno sólo de los derivados, en un estado de relativa pureza; al final, siempre nos encontramos con una compleja mezcla

de los distintos acilderivados, junto con cantidades importantes de éster graso y de aminoalcohol sin reaccionar.

3.5. Discusión general de los resultados.

Una vez que se ha expuesto por separado el efecto que ejercen los diversos factores estudiados, hemos creído oportuno hacer un resumen de todos los resultados obtenidos con el fin de proporcionar una visión más general de esta reacción de transesterificación de ésteres metílicos con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

El rendimiento de la reacción aumenta paulatinamente con la temperatura hasta que se llega a un valor, "temperatura óptima de reacción", a partir del cual, el rendimiento empieza a disminuir. Este valor óptimo de la temperatura no es un valor fijo sino que depende de otras condiciones de la reacción, especialmente de la concentración de éster en el medio, de tal forma que esta temperatura óptima de reacción disminuye al aumentar la concentración del éster.

Esta pérdida de rendimiento cuando se trabaja a temperaturas elevadas y con un exceso considerable de éster, es debida al efecto de una reacción secundaria que compite con la de transesterificación y en la que interviene exclusivamente el éster metílico. A partir del estudio que hemos realizado sobre esta reacción secundaria, hemos podido comprobar que se trata de la conocida condensación de Claisen, entre dos moléculas del oleato de metilo, para formar el correspondiente β -cetoéster. Esta reacción precisa de un catalizador alcalino, como es el metóxido sódico, y altas temperaturas. Por lo tanto, en las condiciones más drásticas (temperatura y concentración de éster elevadas), la reacción de condensación adquiere gran importancia llegando incluso a afectar a la de transesterificación, debido al gran consumo de oleato de metilo; ello provoca la disminución del rendimiento de la alcoholisis a la que nos hemos referido varias veces en este trabajo. En una publicación posterior nos ocuparemos con más detalle de esta reacción de condensación.

El efecto de esta reacción secundaria se pone también de manifiesto en los ensayos realizados con una mayor concentración del catalizador, en los que el rendimiento de la transesterificación disminuye notablemente. Así, en dos ensayos con el doble de catalizador (0,064 mol de metóxido sódico por mol de éster) y una relación molar de reactivos de (2:1), el rendimiento mejora cuando se trabaja a 80°C (40,91% frente a 34,43%, con

la concentración normal de catalizador), pero descendiendo notablemente al operar a mayor temperatura (140°C), obteniéndose sólo un 33,29%, frente al 76,72% obtenido en esas condiciones con la mitad de catalizador.

Finalmente, el hecho de que la relación molar monoacil/diacil tenga casi siempre un valor superior a la unidad puede explicarse por el mismo motivo: la síntesis del diacil derivado requiere una mayor concentración de éster en el medio y, por lo tanto, es este producto el más afectado por la reacción de condensación.

BIBLIOGRAFIA

- Bannon, C.D.; Breen, G.J.; Craske, J. D.; Hai, N.T.; Harper, N.L. y O'Rourke, K.L.- "Analysis of fatty acids esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide-catalyzed methanolysis of fats and oils".- *J. Chromatogr.* **247** (1982) 71-89.
- Sonntag, N.O.V.- "Fat splitting, esterification and interesterification".- En "Bailey's Industrial oils and fats products".- (Ed. D.Swern).- 4.^a Ed.- Vol. 2.- John Wiley and Sons, 1982.
- Vázquez Roncero, A.; Maestro Durán, R.; Graciani Constante, E. y Janer del Valle, C.- "Nuevos derivados de la anilina en aceites asociados al "síndrome tóxico". I. Esteres grasos del 1,2-propanodiol-3-aminofenilo".- *Grasas y Aceites* **35** (1984) 15-21.
- Vázquez Roncero, A.; Maestro Durán, R.; Janer del Valle, C.; Graciani Constante, E. y Gómez Gómez, R.- "Nuevos derivados de la anilina en aceites asociados al "síndrome tóxico". II. Síntesis de mono- y diésteres de ácidos grasos del 3-fenilamino-1,2-propanodiol".- *Grasas y Aceites* **36** (1985) 382-389.
- Vázquez Roncero, A. y Gómez Gómez, R.- "Esteres grasos de 3-amilamino-1,2-propanodiol".- *Grasas y Aceites* **38** (1987) 87-92.
- Feuge, R. O., y Gros, A. T.- "Modifications of vegetable oils. VII. Alkali-catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol".- *J. Am Oil Chemists'Soc.* **26** (1949) 97-102.
- Gros, A. T. y Feuge, R. O.- "Modification of vegetable oils. VIII. Conversion of monoesters of peanuts oil fatty acids to triglycerides".- *J. Am. Oil Chemists'Soc* **26** (1949) 704-709.
- Schmulinzon, C.; Yaron, A. y Letan, A.- "Directed glycerolysis of fatty acids methyl esters".- *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **48** (1971) 168-169.
- Gunstone, F. D.; McLaughlan, J.; Scrimgeour, Ch. M. y Watson, A. P.- "Improved procedures for the isolation of pure oleic, linoleic and linolenic acids or their methyl esters from natural sources".- *J. Sci. Food Agric.* **27** (1976) 675-680.
- Organic Synthesis* **39** (1951) 51.
- Gómez Gómez, R. y Vázquez Roncero, A.- "Determinación cuantitativa de ésteres grasos del 3-fenilamino-1,2-propanodiol, por espectrofotometría de absorción".- *Grasas y Aceites* **42** (1991) 281-285.

(Recibido: Octubre 1990)