

Tesis de Posgrado

Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Buenos Aires

Marey, Adolfo F.

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marey, Adolfo F.. (1949). Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0586_Marey.pdf

Cita tipo Chicago:

Marey, Adolfo F.. "Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Buenos Aires". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0586_Marey.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

COMPOSICION DEL ACEITE DE LAVANDULA VERA DE LA PROVINCIA
DE BUENOS AIRES

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

por ADOLFO F. MAREY

F. M. M.: 586

Abril 1949

Padrino de tesis:

Profesor Dr. ADOLFO MOELLER

A MIS QUERIDOS PADRES

P R O L O G O

Este trabajo es el primero de una serie que tiene por objeto poner en conocimiento la composición de los aceites esenciales obtenidos de plantas autóctonas o aclimatadas que se cultivan en nuestro país.

Esta feliz idea, como así también la dirección de este trabajo ha sido obra del profesor Dr. ADOLFO MONTES, a quién mucho agradezco sus amables consejos y buena voluntad.

Gran parte de este trabajo fué realizado en los Laboratorios de la Armada, cuya dirección ejerce el profesor Dr. ARTURO J. SOLARI, a quién quedo reconocido, de igual manera aprecio la colaboración del Sr. CARLOS RUTT, jefe de la sección Bromatología.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
I Antecedentes: Descripción botánica.	1
II Características y composición de los aceites esenciales de lavanda.	7
III Propiedades físicas y características mas importantes de los componentes hallados en aceites esenciales de lavanda.	15
IV Métodos usados para la extracción de los aceites esenciales.	21
V Antecedentes del vegetal empleado y métodos de extracción aplicados. Rendimientos.	30
VI Determinaciones físicas.	32
VII Propiedades químicas.	39
VIII Determinaciones especiales. Aislamiento y do- saje de los componentes principales.	45
IX Resumen de las características y composición del aceite de lavanda extraído en el labora- torio.	57
X Comparación de la esencia estudiada con las de otros países.	60
XI Comentario final	61

ANTECEDENTES

Descripción botánica:

El aceite esencial de lavanda se obtiene a partir de las flores o sumidades floridas de las plantas que pertenecen al género *Lavandula*. Las especies del género *Lavandula*⁽¹⁾ son hierbas perennes, sub-arbustivas o arbustivas con hojas mas numerosas en la base. Las flores se encuentran en espigas de cimas y cada cima tiene de una a cinco flores, las espigas son cilíndricas ligeramente pedunculadas, con brácteas frecuentemente imbricadas y a veces apenas superando el cáliz de forma tubuloso ovoideo, es dentado presentando cuatro dientes más o menos iguales, o dos anteriores más angostos.

La corola es tubulosa de color violáceo, labiada con cuatro estambres incluidos, de filamentos libres y anteras confluentes, posee cuatro ovarios lobados y el fruto es una núcula pequeña.

De acuerdo a Lamothe (2) las especies de la *Lavandula* se dividen en la siguiente forma:

- 1) *Lavandula latifolia* Vill., *Lavandula spica* var. β L. (l.grande, l.macho, l.frondosa, espliego).
- 2) *Lavandula officinalis* Chaise, *Lavandula vera* D.C., *Lavandula spica* var. α L. (l.verdadera, l.hembra).

La *officinalis* tiene tallo no ramificado, las flores son de color azul violado, los sépalos ojivales son más cortos que el cáliz de color azulado. La *spica* es más grande que la anterior, su tallo es ramificado, los sépalos son lineales y de igual largo que el cáliz pero no son de color azulado sino blanquecino.

Jordan clasifica a la *Lavandula officinalis* en dos divisiones:

- a) *Lavandula fragrans* (l.mediana).
- b) *Lavandula delphinensis* Jordan (l.pequeña).

La primera desarrolla en regiones bajas mientras que la segunda es característica de los lugares altos.

La planta obtenida por cruce entre la *Lavandula latifolia* y *Lavandula fragrans* es llamada por Reverchon *Lavandula híbrida* y Chatenier la denomina Lavanda bastarda, lavandino o spirouge.

Este híbrido se presenta bajo dos formas que recuerda a cada uno de los anteriores, y se distingue morfológicamente, por el carácter y forma de sus brácteas, las cuales son intermedias con las anteriores. Es una planta dura y resistente que se extiende con facilidad hasta constituir un peligro para el desarrollo de la lavanda verdadera, su época de floración es intermedia entre la lavanda verdadera y la latifolia.

La lavanda crece en terrenos ricos en cretas y arcillas en las laderas de las montañas y en alturas que oscilan entre 700 y 1.500 metros, también desarrolla a menores alturas que pueden alcanzar a 400 metros pero el contenido en ésteres disminuye y degenera en *Lavandula latifolia*.

Las plantas de lavanda son de origen europeo, de la región mediterránea, crecen en forma abundante en los Alpes Bajos de Dauphiné y Cevennes, en las montañas de Liguria y Etruria y varios otros lugares. De estas regiones fué llevada a Inglaterra desarrollándose grandes cultivos en Mitchan, Amphill y Canterbury.

En América su cultivo no es intenso pero es posible en regiones templadas y de buena altura, en la República Argentina se cultiva con fines industriales desde el año 1939 en San Rafael y Tunuyán (Mendoza), en Rio Negro y en la provincia de Buenos Aires. Existen plantaciones extensas (3) en la región del sur especialmente en Rio Negro, de una notable riqueza alcohólica, aunque comparada con el aceite europeo es baja la proporción de ésteres.

El rendimiento en aceite esencial es de 0,8 a 0,9 % con respecto a las flores, pero a mayores altitudes el rendimiento es menor, además hay que tener en cuenta la naturaleza del suelo, la madurez de las flores, la estación, el momento de la recolección etc. No solamente el rendimiento varía de acuerdo a estas condiciones, sino que la composición del aceite es afectada, la experiencia demuestra que el rendimiento es mayor cuando se destilan flores frescas, que cuando se hace lo propio con flores secas, pero en este caso el rendimiento en ésteres es ligeramente superior.

Material	Pérdida p/secado	Rendim. flor.fresc.	Contenido en ésteres	Solub. alc.70°
1) Flores frescas	-	0,84	50,3	6 v.opal.
Después de 1½ d.sec.	35	0,79	51,3	6 v.opal.
2) Flores frescas	-	0,87	46,9	4,5 vol .
Después de 4 d.sec.	47	0,79	49,2	4,5 vol .
3) Flores frescas	-	0,80	47,1	3,0 vol .
Después de 5 d.sec.	47	0,72	51,1	4,2 vol .

Un mayor contenido en ésteres para aceites de una misma zona no indica precisamente una mejor calidad pues hay que tener en cuenta el tiempo transcurrido desde la recolección hasta el de la destilación. Para demostrarlo Lautier destiló a 7 Kg. de presión durante 45 minutos: 1) lavanda seca salvaje 15 días después de cor-

tada 2) lavanda seca salvaje inmediatamente después de cortada 3) lavanda fresca cultivada inmediatamente después de cortada, los resultados son los siguientes:

	Peso específico	Poder rotatorio	Cont.ésteres %	Sol.alcoh.70°
1)	0,894	-5°45'	56,4	1:5 con dific.
2)	0,889	-7°20'	50,8	1:3
3)	0,887	-7°50'	52,1	1:3

Cuando estos aceites se destilan con vapor y presión reducida se obtienen los siguientes resultados:

	Aceite %	Resina %	Ester % en Resina	Ester verdad.%
1)	79	21	65,4	42,7
2)	92	8	62,3	45,8
3)	96	4	62,6	49,6

De esta manera se comprueba que el mayor contenido en ésteres de la lavanda destilada después de 15 días de cortada, se debe a las resinas que probablemente se forman por oxidación, estos aceites no poseen aroma agradable y son de calidad inferior.

A pesar de la presencia de glándulas de aceite en las hojas y los peciolo, es de opinión general que estos disminuyen el rendimiento cuando se destilan junto con las flores, Autran y Fondard encontraron el siguiente resultado:

Material destilado	Gramos destilados	Grams de aceite
Flores frescas solamente	1.040	20,2
Pedúnculos de flores solamen.	527	-
Ramas y hojas	1.500	-

Las plantas que en condiciones similares crecen en regiones altas tienen una mayor función clorofiliana que las desa-

rrolladas en terrenos bajos, y a mayor función clorofiliana es mayor el poder de deshidratación sobre los alcoholes y por lo tanto se observa un aumento en el contenido de ésteres. La influencia de la altitud se explica por: a) mayor luz b) atmósfera seca c) baja temperatura. Las dos primeras influencias favorecen la esterificación mientras que la tercera actúa en sentido inverso y puede llegar a neutralizar las otras dos.

Charabot y Laloue efectuaron un estudio del desarrollo progresivo del linalol en los tejidos de la lavanda, se tomaron tres muestras las cuales fueron destiladas a intervalos de dos semanas, la 1a. en estado de brotación, la 2a. en floración y la 3a. con flores marchitas. Los aceites obtenidos presentan los siguientes caracteres:

Características	Capullos	Flores	Flores marchitas
Peso específico	0,8849	0,8854	0,8821
Poder rotatorio	-6232'	-6248'	-6250'
Acidez(en ácido acet.p/lt. de agua recog.dur.la dest.)	0,5241 g	0,4716 g	0,3846 g
Esteres %	36,6	40,4	39,75
Linalol libre %	21,0	16,7	18,9
Linalol total %	49,8	48,4	50,3

La acidez disminuye en el curso del desarrollo, la proporción de alcohol libre y de linalol total disminuye en la esencia hasta el completo desarrollo de la flor mientras que la proporción en éster aumenta, luego cuando las flores están marchitas el aceite se enriquece en linalol y decrece el contenido en éster. Esto prueba que los ésteres se originan por acción directa del ácido sobre el alcohol; durante el desarrollo parte del linalol es esterificado

y parte es deshidratado formándose terpenos.

II

CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LOS ACEITES ESENCIALES DE LAVANDA

Si bien la composición química de un aceite depende fundamentalmente de la planta que le da origen, hay que tener en cuenta otros factores que influyen en su composición como ser: característica del suelo, altura, luz, humedad, método de extracción y variedad o especie empleada. Es por esta causa que se encuentran no solo variación en los distintos componentes del aceite de lavanda, sino que ciertos componentes son característicos de algunos aceites obtenidos en determinados lugares. Además tiene importancia la cantidad de aceite y los métodos de análisis empleados. A continuación se transcriben los componentes hallados por diversos investigadores.

Los químicos de la casa Schimmel encontraron sobre 4 Kg. de aceite de lavanda en la primera fracción reacción positiva de aldehidos, y olor característico del aldehido valerianico, sobre la fracción que destila a 125-140° se aísla como éster ftálico un alcohol con las características odoríferas del alcohol amílico, también se confirmó la presencia de pineno y cineol. Una cetona de olor a frutas frescas con un rendimiento en 0,2 fué reconocida como la etil-amilcetona (semi-carbazona P.F.116 - 117), el borneol fué encontrado en la fracción que destila entre 85° y 92° a 7-8 mmHg., las fracciones superiores poseen olor a terpineol pero este no pudo ser aislado. La fracción que hierve entre 89-93° a 6-7 mmHg., se calentó con anhídrido ftálico y luego se obtuvo un alcohol que hierve entre 225-232° con el olor característico del geraniol.

La cumarina está contenida en la fracción que hierve entre 103-126° a 5 mmHg. Los ácidos combinados están constituidos en su mayor parte por ácido acético y pequeñas cantidades de ácidos butírico, valeriánico y caproico.

Semmler y Tiemann encuentran el cineol en proporciones que varían del 23 al 32% y fraccionando el aceite a presión reducida encuentran en la fracción que hierve entre 85-91° una pequeña cantidad de terpeno que se identifica mediante su tetrabromuro como limoneno. En el aceite proveniente de la *Lavandula latifolia*, Bouchardat confirmó la presencia de alcanfor y borneol, sospechó la presencia de geraniol e identificó además: canfeno, ácido fórmico y acético. Birckenstock observó en el curso de sus investigaciones que la proporción de borneol aumenta para los aceites del tipo spica y disminuye en los de lavanda. Bertram y Walbaum encontraron en el aceite francés acetato de linalilo como constituyente principal y ésteres de linalol con ácido butírico, valeriánico y caproico y además pequeñas cantidades de linalol libre.

La característica del aceite español es su contenido en borneol, el aceite proveniente de Sicilia posee 21% de cineol que recuerda al inglés pero posee d-borneol igual que el aceite español.

Roure y Bertrand encuentran en la *Lavandula stoechas*, como principales constituyentes d-alcanfor y d-fencona 80%, alcohol fenúlico y terpineol.

Características de diversos aceites de lavanda cultivados
en Inglaterra.

Aceites obtenidos a partir de la *Lavandula officinalis*: (2)

Peso específico 15/15°	0,8915	0,8855	0,8879	0,8864	0,8859	0,8859
Poder rotatorio	-925'	-9208	-924'	-825'	-924'	-825'
Indice de refrac. n_D^{25}	1,4667	1,4638	1,4672	1,4655	1,4658	1,4638
Acetato de linalilo %	10,48	8,76	8,34	7,20	7,37	7,96

Características de aceite de lavanda (4)(5)

	(4)		(5)	
Peso específico	0,883	a 0,896	0,881	a 0,904
Poder rotatorio	-6°	a -10°	-1°	a -10°
Contenido en ésteres %	6	a 10	5	a 10
Solub.alc.de 70°	1:2	a 1:3	1:2	a 1:3
Indice de refracción	-	-	1,465	a 1,470

Característica del aceite de lavandino

Peso específico 15/15°	0,9027	0,8995
Poder rotatorio	-0243'	1235'
Contenido en ésteres %	6,23	9,12
Alcoholes $C_{10}H_{18}O$	34,8	36,5
Solub.alcoh.de 65°	1:3	1:3

Características de aceites de lavanda franceses.-

Aceite de espliego francés obtenido de la planta Lavandula latifolia, Vill.(L.Spica, var. L.) (4)

Peso específico 15/15º	0,900	-	0,920
Poder rotatorio	-2º	-	+6º
Indice de refracción	1,4640	-	1,4680
Indice de ésteres %	2	-	20
Indice de éster después de acet. 84		-	112
Solub.alcohol de 70º	1:1,5	-	1:3

Aceites de lavanda officinalis según Gandini y Vignola (5)

Peso específico 15/15º	0,882	-	0,896
Poder rotatorio	-3º	-	-9º
Indice de refracción	1,460	-	1,464
Solub.alcohol de 70º	1:2	-	1:3
Indice de éster	80	-	170
Esteres %	30	-	50

Aceite de Lavandula Stoechas de Grasse - Lavandula offic.de Barreme

	(2)		(2)
Peso específico	0,945	- 0,962	0,886 - 0,896
Poder rotatorio	+35º,3'	- +47º	-7º - -9º33'
Indice de éster	13,1	- 17,7	47 - 56

Composición química del aceite de lavandino francés (6):

Alcoholes libres: linalol 43-44%, borneol 3-5%, geraniol 0-3%; Esteres: acetato de linalilo 20%; Cetonas: n-octanona 1,6%, d-alcanfor 6,5%; Oxidos: sineol 4,8%; Hidrocarburos: d-pineno 0,5%, bisaboleno 4,5%; Aldehidos: n-exanal, n-octanal, aldh cumínico furfurol-trazas-; Fenoles: Eugenol -trazas-; Lactonas: Cumarina -trazas-; Acidos libres: acético, butírico, caproico, no saturados -trazas-.

Características de los aceites cultivados en Italia.

Aceites de lavanda de la provincia de Savona(5):

Esencia	Lavanda	Espliego	Salvaje
Peso específico 15/15°	0,8964	0,945	0,8848
Poder rotatorio	-5258'	-1275'	-7242'
Indice de refracción	1,4663	1,4704	1,4673
Temperatura de ebullición	170-214°	170-214°	170-215°
Solub.alcohol de 70°	1:2,5	1:2,5	1:3
Indice de ácido	0,97	1,34	0,70
Indice de saponificación	94,37	11,16	76,30
Indice de éster	93,40	9,82	75,60
Ind.éster desp.de acetil.	141,60	108,80	149,25
Ester %	32,69	3,44	26,48
Alcoholes combinados %	25,68	2,70	20,80
Alcoholes libres %	13,29	27,25	20,28

Características de otros aceites italianos(4):

	Sicilia		Establ. A.Chiris			
Peso específico	0,884	- 0,891	0,879	0,8882	-	0,897
Poder rotatorio	-4254'	- -5243'	-82	-62	-	-9230'
Esteres %	6,5	- 13,1	25,48	20	-	29
Solub.alcohol 65°	1:2	- 1:4	1:2,5	1:2	-	1:4

Características de aceite de lavanda español analizado por Charabot(4).

Peso específico	0,916	0,912
Poder rotatorio	+16,25	+13,20
Esteres %	3,15	3,40
Alcoholes %	44,5	50,0

Aceite de espliego español obtenido de la *Lavandula latifolia*, Vill.(*L.spica*, var. β L.)

Peso específico	0,903	0,920
Poder rotatorio	-5°	+10°
Indice de refracción	1,4630	1,4718
Indice de éster	4,0	25,0
Ind.éster desp.acetilación	84	112
Solub.alcohol 70°	1:1,5	1:3,5

Aceite de lavanda portugués proveniente de *L.pedunculata*, Cav.

Peso específico	0,939
Poder rotatorio	-44°54'
Esteres %	39
Solub.alcohol 80°	1:1

Característica del aceite de lavanda cultivado en la India(7)(8)

Peso específico	hjs.0,9131	Flrs.0,9309	hjs.0,895	Flrs.0,921
Poder rotatorio	" -0940'	" +1940'	" -	" -
Índice de refrac.	" -	" -	" 1,4830	" 1,4683
Número de ácido	" 9,9	" 1,9	" -	" -
Número de éster	" 36,3	" 115,7	" 44,25	" 149,5
Núm.éster desp.acet."	-	" -	" 141,5	" 199,0

Aceite esencial de lavanda cultivado en Rusia(9)

Región	Distrito de Ssuchum	Ssotchi(Cáucaso)
Rendimiento	1,98	0,76
Peso específico	0,9111	0,9197
Poder rotatorio	2902'	7935'
Índice de refracción	1,4675	1,4695
Número de ácido	1,91	0,8
Número de éster	11,28	4,21
Número éster d/acetil.	111,86	87,84
Solub.alcoh.90°	1:0,4	1:0,4

Composición de la esencia de Lavandula vera D.C.de Crimea(10)

Hidrocarburos: pineno y probablemente felandreno en proporción 8%.

Alcoholes: alcohol isoamílico y linalol aproximadamente 1,8%.

Cetonas: etil-amilcetona 10%.

Esteres complejos: de alcoholes isobutílico, isoamílico, linalol, geraniol, y de ácidos acético, propiónico, isovaleriánico y probablemente oleico, que suman 55%.

Especificaciones de las distintas farmacopeas

Farmacopea	(11) Argentina	(12) Británica	(13) Francesa	(14) Norteamericana
Peso esp.	0,880-0,896	0,879-0,897	0,882-0,897	0,875 - 0,888
Poder rot.	-3° - -11°	-3° - -10°	-4° - -11°	-3° - -10°
Ind.refrac.	1,458-1,464	1,459-1,470	1,470	1,459 - 1,470
Esteres %	35 - 62	7 - 12	35 - 55	más de 30
Sol.alc.70°	1:4	1:4	1:3	1:4

III

PROPIEDADES FISICAS Y CARACTERISTICAS MAS IMPORTANTES DE LOS COMPONENTES HALLADOS EN ACEITES ESENCIALES DE LAVANDA.-

(15)	Indice refracción	Peso específico	Poder rotatorio	Punto ebul. °C
Geraniol	1,4798	0,8812 $\frac{16}{4}$	0°	229
Lavandunol	1,4683	0,8785	-10°2'	94-95 (10 mmHg)
Citronelol	1,4566	0,8565 $\frac{17}{4}$	4°	222
(d-1)Borneol	-	1,011	-44°2'	Subl.
(d) Borneol	-	1,011	37°4'	212
(1) Borneol	-	1,011	-37°7'	210 (799 mmHg)
(d)Linalol	1,4623	0,8622	-	198,3
(d-1)Terpineol	1,4827	0,9357	-	219,8
(1)Linalol acet.	1,4460	0,895	-	220
Metil amilcetona	-	0,822 $\frac{15}{4}$	-	150
Etil amilcetona	-	0,850 $\frac{0}{4}$	-	168
(d) Alcanfor	1,5462	1,000 $\frac{0}{0}$	44°3'	204 Subl.
Cineol	1,4584	0,9234	-	176
Cumarina	-	0,935	-	301
(d-1)Pineno	1,4658	0,858	-	154
(d-1)Limoneno	1,473	0,845	-	178-80
(d) Limoneno	1,4749	0,842	-	177
(d) Canfeno	1,4551	-	103°9'	158
(1) Canfeno	-	-	-52°	160

Los pesos específicos sin indicación de temperatura corresponden a $\frac{20}{4}$.-

(16)Alcoholes terpénicos. a) primarios: Geraniol $C_{10}H_{18}O$ se encuentra en estado libre y combinado, es el componente principal del aceite de palmarosa (76-93%), del aceite de geranio (92%), del aceite de citronela (30-40%). Va acompañado generalmente con el citronelol y se les dió a ambos el nombre de rodinol, tiene olor dulce parecido al de las rosas se emplea como perfume mezclado con otros aceites. Con ácido crómico el geraniol pasa a citral de aroma característico, con permanganato de potasio se oxida produciendo principalmente ácido valerianico, los agentes deshidratantes transforman al geraniol en terpenos inactivos, forma compuestos cristalinos con el cloruro de calcio pero se obtienen buenos resultados cuando está en una proporción superior al 25 %. Por calentamiento se transforma en su isómero el linalol.

Citronelol $C_{10}H_{20}O$ se encuentra en el aceite de rosa con poder rotatorio a la izquierda en el de geranio con poder rotatorio dextrógiro y levógiro, en el aceite de citronela presentan desviación a la derecha, se encuentra siempre simultáneamente con el geraniol. El citronelol es más estable a los agentes químicos que el geraniol y en esto se basan los métodos de separación, su aroma es muy fino parecido al de las rosas y es de mayor valor que el geraniol.

Lavandulol $C_{10}H_{18}O$ (17)(18) es un alcohol primario recientemente descubierto que muestra semejanza con el geraniol, la densidad y la refracción son muy semejantes, los derivados más fácilmente preparables de los dos compuestos, el 3,5 dinitrobenzoato y alofanato, tienen el mismo punto de fusión (59-60° y 117-118°). Difiere del geraniol por su punto de ebullición que es 15° más bajo, por su actividad óptica y por el hecho que no da compuestos cristalinos con cloruro de calcio. Expuesto al aire resinifica más lenta-

mente, es estable frente al anhídrido ftálico a 200° mientras que el geraniol, tratado de igual forma pierde agua y sufre una completa transformación. Por hidrogenación con óxido de platino en ácido acético glacial, adiciona dos moléculas de hidrógeno saturándose las dos dobles ligaduras, mientras que el geraniol tratado en forma similar no solamente satura sus ligaduras sino que produce cerca de un tercio de hidrocarburo.

El lavandulol se encuentra libre y esterificado en el aceite de lavanda, su preparación a partir de la mezcla de alcoholes libres es difícil, a causa de la presencia simultánea de borneol que tiene un punto de ebullición algo más alto. En cambio puede ser obtenido de los alcoholes que formaban los ésteres que no contienen borneol. El lavandulol se puede aislar de la siguiente manera: la mezcla de alcoholes es calentada con anhídrido ftálico, y la mezcla de alcoholes primarios y secundarios obtenidos por saponificación es destilada fraccionadamente al vacío, el lavandulol se encuentra en las primeras fracciones de los alcoholes terpénicos de los cuales pueden ser aislado al estado puro por medio de su alfanato. El aceite utilizado para la separación del lavandulol es de origen francés y se empleó en una determinación 38,5 Kg. y en otra 4,5 Kg.

b) secundarios: Borneol $C_{10}H_{18}O$ se encuentra en la naturaleza al estado libre, en ambas modificaciones ópticas, así como en muchos aceites etéreos como alcohol libre y esterificado con distintos ácidos grasos. Los ésteres del borneol son estables a la solución de permanganato de potasio en medio neutro o ácido mientras que los otros alcoholes sufren fuertes modificaciones. Su empleo se reparte en la fabricación de alcanfor y perfumería.

c) terciarios: Linalol $C_{10}H_{18}O$ se encuentra en el a-

////

ceite de linaloe y cilantro (70%) y además en los aceites de azahar, petigrain y bergamota, en parte libre y en parte esterificado. Es indiferente a los álcalis en frío, los ácidos orgánicos lo transforman en nerol, terpineol o geraniol, los ácidos minerales producen transformaciones y condensaciones con formación de hidrato de terpina. El linalol tiene un aroma muy fino que recuerda al muguete, junto con su acetato son de gran valor en perfumería. El linalol es difícil de obtener al estado puro y sus compuestos cristalinos se obtienen con mucha dificultad. El gráfico muestra las propiedades del linalol obtenido a partir de diversas esencias:

	Lavanda	Bergamota	Linaloe	Lima
Punto de ebullición	197-199°	197-199°	197-200°	198-199°
Peso específico	0,8725	0,8720	0,877	0,870
Índice de refracción	1,4640	1,4629	1,4630	1,4663
Poder rotatorio	-10°35'	-16°0'	-2°0'	-17°37'

Oxidos: Cineol $C_{10}H_{18}O$ es el componente principal de Eucalyptus globulus, del aceite de cayeput, del niaouli y del santónico en cantidades variables. Es un líquido incoloro de olor parecido al alcanfor cristaliza por enfriamiento, se emplea en medicina como antiséptico. El cineol no reacciona con la fenilhidrazina o con la hidroxilamina ni tampoco se combina con el bisulfito.

Lactonas: Cumarina $C_9H_6O_2$ se encuentra en las habas toncas, en las hojas de la Liatris odoratissima, así como también en otras plantas posiblemente bajo la forma de un glucósido (19) pues su olor aparece en el heno después de cortada la planta y durante su desecación. Se emplea para perfumar el tabaco y en las esencias del tipo "heno cortado" (foin coupé) como además tiene un olor parecido a la vainillina se usa en confitería etc.

Cetonas: Metil-n-amilcetona $C_7H_{11}O$. Se encuentra en el aceite de clavos y en el de canela de Ceylán. Puede ser aislada mediante el bisulfito.

Etil-n-amilcetona $C_8H_{13}O$. No forma combinaciones bisulfíticas.

Alcanfor $C_{10}H_{17}O$. Se encuentra en la madera del árbol del alcanfor (*Laurus camphora*) como d-alcanfor, siendo esta forma la más común, el l-alcanfor se encuentra en el aceite de *Matricaria parthenium*. El alcanfor es la cetona del borneol y puede ser obtenido a partir de éste por oxidación con ácido nítrico. Forma derivados cristalinos con la semicarbacina, fenil hidrazina, y la oxima. Cuando se destila con pentóxido de fósforo forma cimeno y con iodo carvacrol.

Hidrocarburos terpénicos: Pineno α $C_{10}H_{16}$. Se encuentra en numerosas esencias ya sea en forma activa o inactiva, mientras que los aceites de flores son pobres en pineno se le encuentra frecuentemente en los aceites de hojas, cortezas y maderas. Es el componente principal del destilado de resinas de varias clases de pinos que se conoce con el nombre de aceite de trementina, bajo las formas dextrógira y levógira. Mientras que la forma racémica se encuentra en el aceite de limón y en el de comino, es un líquido incoloro que en reposo prolongado absorbe como todos los terpenos oxígeno del aire.

Pineno β $C_{10}H_{16}$. Se halla junto con el α pineno en los aceites de trementina, en los aceites de madera de pino y en otros muchos más.

Limoneno $C_{10}H_{16}$. Participa en la composición de numerosos aceites en la forma inactiva y también en las formas dextrógira y levógira. Constituye el 60% del aceite de eneldo y no es menos

y no es menos abundante en el aceite de caraway, en ambos casos se encuentra asociado con carvona. El limoneno con diversas impurezas recibe el nombre de citreno, bergameno, hesperideno, carveno etc.

Canfeno $C_{10}H_{16}$. Es el único terpeno bien conocido que se encuentra en la naturaleza al estado sólido, como el pineno tiene dos formas activas, es extremadamente difícil de separarlo al estado sólido de los aceites esenciales y por lo tanto de obtenerlo al estado puro.

MÉTODOS USADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES

Extracción con disolventes volátiles:

El principio es simple (20): Las flores frescas se cargan en una serie de extractores especialmente contruídos y se agotan sistemáticamente a la temperatura ambiente con solventes cuidadosamente purificados. El solvente penetra en las flores y disuelve además de la esencia, grasas, albuminoides y materias colorantes. La solución se concentra a baja temperatura y luego al vacío obteniéndose un concentrado prácticamente libre de solvente. Como la temperatura de trabajo es la más baja posible los componentes esenciales no sufren alteración, de manera que con este método se obtiene esencias que conservan los caracteres naturales del perfume, originariamente presentes en las flores. Sin embargo no puede reemplazar al método de arrastre con vapor pues este puede ser trasladado con facilidad al propio campo dónde se efectúa la recolección y su funcionamiento es simple necesitándose poca experiencia para su manejo. La extracción con solventes se aplica con ventaja para la obtención de aceites de alto precio unitario pues la pérdida de solvente no aumenta el costo del mismo, pero en cambio para esencias de bajo precio esta pérdida incide en el costo.

Los concentrados de flores son de color más o menos negro debido a su contenido en pigmentos vegetales y para su disolución requieren alcohol de 96°. Las principales flores que son tratadas con disolventes volátiles son: jazmín, violeta, acacia, mimosa, tuberosa etc.

Selección del solvente: El factor más importante en este proceso es la calidad del solvente utilizado y en lo posible debe reunir las siguientes características: a) el solvente debe ser selectivo, es de

cir deberá disolver completa y rápidamente los principios odoríferos y la menor cantidad posible de materias inertes como grasas, pigmentos y albuminoides. b) Debe poseer un punto de ebullición suficientemente bajo para poder ser eliminado con facilidad sin emplear temperaturas altas. c) El solvente no debe disolver agua, pues de esta manera el agua presente en las flores se acumula en el mismo. d) Debe ser químicamente inerte es decir no ha de reaccionar con los componentes de las flores. e) El solvente debe tener un punto de ebullición uniforme y evaporar sin dejar residuo, pues pequeñas cantidades de punto de ebullición elevado dan a la esencia olor desagradable. Si bien no existe un solvente que reúna todas estas condiciones, el éter de petróleo altamente purificado, el benzol y el alcohol resultan los más convenientes, también se obtienen buenos resultados mediante la mezcla de varios solventes.

1) Eter de petróleo: La fracción que destila entre 30 y 70° consiste principalmente en parafinas saturadas: pentano y exano, por ser químicamente inertes y completamente volátiles es la más aconsejada para la extracción. Disuelve pequeñas cantidades de grasas, materias colorantes y albuminoides pero la casi totalidad de los componentes odoríferos. Debe estar libre de compuestos de azufre y nitrógeno. Las desventajas son su inflamabilidad y la pérdida de las fracciones más volátiles luego de varias extracciones.

2) Benzol: Las fracciones de bajo de 130° están constituidas por hidrocarburos bencénicos simples como benceno, tolueno y homólogos, por fraccionamiento sucesivo pueden eliminarse los homólogos superiores y mediante repetidas cristalizaciones se obtiene un benzol, de 95 a 98% de pureza que destila entre 80,0°-80,1°, esta uniformidad en el punto de ebullición es una gran ventaja en la extracción, además las pérdidas de solvente son muy reducidas. Sin embargo 80°

es un punto de ebullición relativamente alto de manera que resulta difícil eliminar las últimas trazas de solvente. No solamente disuelve los principios odoríferos sino también ceras, albuminoides y materias colorantes, el concreto de flores es de color oscuro, viscoso y a menudo sólido y puede ser purificado con dificultad mediante procesos especiales. Comparando los concretos obtenidos con éter de petróleo y benceno los últimos poseen mayor cantidad de materias disueltas sin embargo los rendimientos en aceite esencial son semejantes. El benzol se emplea preferentemente en los casos de flores de bajo precio dónde la presencia de materias colorantes no resulta un inconveniente.

3) Alcohol: No se utiliza para la extracción de flores frescas debido a que se diluye considerablemente con el agua contenida en las mismas. Con algunas flores el alcohol toma olor desagradable (tuberosa), con otras (jazmin) extrae una masa sólida oscura de olor similar a la melaza. Sin embargo el alcohol concentrado y diluido se emplea en la extracción de materiales de plantas secas como hojas, cortezas, raíces y especialmente gomas de las cuales se obtienen tinturas que son empleadas en perfumería y farmacia. La concentración de estas tinturas al vacío para la eliminación del alcohol dan las llamadas oleoresinas y resinoides, estos productos son a menudo viscosos casi sólidos negros y contienen los principios odoríferos más las resinas solubles en alcohol, materias colorantes etc.

En el siguiente gráfico se dan las características de solubilidad (21) de los diversos componentes químicos de los vegetales en los solventes comunmente empleados.

Constituyentes	Eter de Petróleo	Benceno y Tolueno	Alcohol Etilico	Acetona	Eter Etilico
Parafinas	+	+	-	-	+
Azúcares	-	-	0"	0"	-
Heterósidos	-	-	0"	0"	-
Saponinas	-	-	0	-	-
Acidos grasos	+	+	0	+	+
Glicéridos	+	+	0	±	+
Ceras	±	+	0	±	+
Esteroles	+	+	0	+	+
Carotinoides	+	+	+(1)	+	+
Clorófilas	-	+	+	+	+
Alcaloides	+	+	+0	+	+
Derivados terpeni- cos oxigenados	+	+	+	+	+
Compuestos bencé- nicos aromáticos	±	+	+	+	+

(1) Carotinoides oxigenados solamente.

◆ Muy soluble.

0 Soluble en caliente.

- Insoluble o poco soluble.

± Más o menos soluble.

" Soluble en el solvente diluído con agua.

Extracción con grasas en frío (enfleurage):

Los principios del enfleurage son los siguientes. Ciertas flores como la tuberosa y jazmín continúan su actividad fisiológica y producción de perfume aún después de separadas de la planta, las grasas poseen un alto poder de absorción y si se colocan en contacto con flores frescas el perfume emitido por éstas pasa íntegramente a la grasa. Este principio metodóicamente aplicado constituye el enfleurage. La grasa utilizada está formada por dos partes de grasa de cerdo y una parte de sebo, siendo esta la que da mejores resultados a pesar de las innumerables variaciones propuestas. Los pétalos de las flores se dejan en contacto con la grasa un día o más, luego se separan y se sustituyen por flores frescas y así sucesivamente hasta saturar la grasa que recibe entonces, el nombre de pomada. Con alcohol concentrado se extrae el aceite esencial de la grasa saturada y esta solución alcohólica recibe el nombre de extracto. Si el alcohol es eliminado por destilación se obtiene un residuo de consistencia semi sólida, debido a las grasas que pasan solubles que recibe el nombre de absoluto de enfleurage.

Extracción con grasas en caliente (maceración):

El método del enfleurage no da resultado con flores que cesan su actividad fisiológica al ser cortadas como las rosas, acacias, mimosa, etc. En cambio la extracción con grasas en caliente da buenos rendimientos. En baños con grasa caliente se colocan las flores hasta que quedan exhaustas luego son reemplazadas por flores frescas y así hasta conseguir la saturación del aceite que recibe el nombre de pomada. Actualmente este método ha sido desplazado por el de extracción con solventes volátiles.

Extracción por destilación con vapor de agua:

Existen tres métodos de obtención de aceites esenciales por destilación con vapor de agua: 1) destilación en agua hirviente. 2) destilación sobre agua y corriente de vapor. y 3) destilación con corriente directa de vapor.

1) Destilación en agua hirviente: La característica de este método consiste en colocar en contacto directo el material a extraer con el agua hirviente. Los pétalos de rosa y el polvo de almendra se destilan mientras permanecen sumergidos moviéndose libremente en el agua, pues en la destilación directa con vapor se aglutinan y forman masas compactas a través de las cuales el vapor no penetra.

2) Destilación sobre agua y corriente de vapor: El material se coloca sobre un plato perforado o grilla colocado a cierta distancia del fondo del alambique, en el cual hay agua hasta un poco por debajo de la grilla. Las características principales de este método son: el vapor está siempre saturado y nunca sobrecalentado, el material está en contacto con vapor solamente y no con agua hirviendo.

3) Destilación con corriente directa de vapor: Este método difiere del anterior en que el agua no se encuentra en la parte inferior del alambique. Se hace llegar vapor vivo saturado o sobrecalentado frecuentemente a presión mayor que la atmosférica, a través del material soportado sobre una grilla. Los principales efectos que ocurren durante la destilación con vapor de agua (hidrodestilación) son:

a) Difusión del aceite a través de la membrana del vegetal.

b) Hidrolisis de ciertos componentes del aceite esencial.

c) Descomposición ocasionada por el calor.

a) Después de triturar el material en forma conveniente solamente una parte del aceite esencial está en la superficie y es rápidamente arrastrado por el vapor, el resto del aceite llega

a la superficie después de haber difundido a través del tejido vegetal. La destilación ofrece las mejores condiciones para la difusión del aceite, porque la mayor temperatura y el movimiento del agua causado por fluctuaciones de temperatura y presión dentro del alambique, aceleran la fuerza de la difusión del aceite a través del tejido del vegetal. De acuerdo a von Reckenberg a la temperatura de ebullición del agua una parte del aceite volátil se disuelve en el agua contenida en las glándulas, y este sistema aceite-agua pasa por ósmosis a través de las membranas hinchadas y llega a la superficie exterior donde es arrastrado por el vapor. Si las suposiciones de von Reckenberg son ciertas los componentes que se encuentran en el interior de los tejidos que tienen mayor punto de ebullición y son más solubles en agua deben destilar antes que las de menor punto de ebullición y menos solubles en agua, esto ha sido comprobado practicamente con las semillas de carvi. La presencia de agua facilita la difusión y aumenta por lo tanto la cantidad de aceite obtenida por destilación, por este hecho parecería más conveniente la destilación con agua o con agua y vapor al empleo de vapor solamente, pero hay que tener en cuenta que la cantidad de agua presente determina una mayor retención de aceite, o de algunos constituyentes del mismo.

b) La hidrólisis durante la destilación es la principal desventaja del empleo de la destilación con agua hirviente solamente, pues la cantidad de agua empleada con respecto al aceite esencial es muy grande y la hidrólisis se ve favorecida. Cuando se emplea agua y vapor en la destilación la hidrólisis es menor y más aún si se emplea vapor saturado o ligeramente sobrecalentado. Dado que la hidrólisis se efectúa en un cierto tiempo tiene importancia el tiempo de contacto del agua con el aceite, y esta es la principal desven

taja de la destilación con agua pues el tiempo de contacto es máximo.

c) La temperatura del vapor dentro del alambique varía durante la destilación, al principio es menor pues en este momento se liberan los componentes de menor punto de ebullición, a medida que predominan los de mayor punto de ebullición y la cantidad de aceite en el vapor disminuye, la temperatura aumenta gradualmente hasta alcanzar la de vapor saturado a la temperatura dada. Practicamente todos los aceites son inestables a altas temperaturas de manera que para obtener un buen aceite es necesario mantener durante la destilación la temperatura más baja posible, o en caso contrario disminuir el tiempo de destilación.

Los tres métodos de destilación descritos anteriormente pueden ser empleados a presión reducida y a sobre presión. La destilación a presión reducida tiene como característica la de una baja temperatura de destilación la cual tiene su límite en la temperatura del agua de refrigeración y la eficacia del condensador, la ventaja saliente de este método consiste en la ausencia de descomposición de productos por el calor. La destilación a presión mayor que la atmosférica es poco recomendable y tiende a caer en desuso debido a la alteración de muchos constituyentes del aceite. El aceite obtenido por cualquiera de estos métodos está saturado de agua, para evitar la posibilidad de una lenta reacción que desmejore al aceite el agua debe ser eliminada, por filtración a través de tierra de infusorios, carbonato de magnesio, sulfato de sodio o papel de filtro, el uso de cloruro de calcio no es recomendable pues puede formar compuestos cristalinos con los aceites ricos en alcoholes primarios. Algunos aceites esenciales forman durante su destilación productos tales como ácido sulfhídrico, amoníaco, alcohol

metflico, acetona, ácido acético, que provienen de la descomposición de sustancias complejas, y en algunos casos poseen un color oscuro proveniente del polvo de la planta arrastrada durante la destilación, o debido a la presencia de metales. En todos estos casos es necesario una rectificación que sépare los componentes más volátiles de los fijos, y se mejora de esta manera el color del aceite pues las materias colorantes quedan como residuo.

ANTECEDENTES DEL VEGETAL EMPLEADO Y METODOS DE EXTRACCION
APLICADOS. RENDIMIENTOS.-

Extracción con alcohol concentrado:

Se emplean 5 Kg. de sumidades floridas de Lavandula officinalis proveniente de la región de Mar del Plata - Pehuajó (altura sobre el nivel del mar 200-500 m.) de la cosecha Enero-Febrero de 1948. Aproximadamente el 40% de las sumidades floridas corresponden a flores solamente, su contenido en agua es de 12% y fué determinado con el aparato de Bidwell - Sterling (22) y usando la trampa de Dean Starck.

Las sumidades floridas se mezclan con alcohol en la proporción de 1 Kg. por 7 Kg. de solvente, el alcohol utilizado en la primera y segunda maceración era de 98°. Se dejó en contacto durante tres días cada mezcla, y la tintura obtenida se pasa a otro frasco con sumidades floridas, de manera que cada una de ellas sufría tres extracciones quedando practicamente exhaustas. Luego se efectuaron sucesivas destilaciones a la temperatura de 45° y 100 mmHg para eliminar el alcohol, obteniéndose un resinoide de color verde oscuro, viscoso, que corresponde a 4,4 Kg. por 100 Kg. de sumidades. Este resinoide es objeto de una destilación con vapor de la cual se obtienen luego de separación de la capa acuosa y secado sobre sulfato de sodio anhidro 46 g. de aceite esencial que equivalen a un rendimiento de 0,92 % con respecto a las sumidades floridas. El porcentaje de aceite en el resinoide es de 21,5.

Extracción con éter de petróleo (P.E.60-80°):

Se efectuó la extracción con éter de petróleo empleándose 5 Kg. de sumidades floridas y 5 litros de solvente por cada kilogramo a extraer.

Como en el caso anterior la muestra fué repartida en tres frascos y el solvente que permaneció en contacto durante tres días con la primera porción se pasa a la segunda, volviéndose a llenar el primer frasco y así hasta que cada fracción permanece tres veces durante tres días en contacto con el solvente. Para la eliminación del mismo se emplea al principio un ligero vacío y a temperatura ambiente, luego se elimina la parte final a 100 mmHg y 45°. Mediante arrastre con vapor se separa del concreto, de color verde oscuro y muy viscoso, el aceite esencial que luego de secado sobre sulfato de sodio anhidro se presenta como un líquido límpido de color amarillo verdoso en la cantidad de 45,2 g. que corresponde a un rendimiento de 0,90 % con respecto a las unidades floridas. El concreto corresponde a 2,5 % y el porcentaje de aceite obtenido del mismo corresponde a 36. Naves y Mazuyer (loc.cit) dan las siguientes cifras: concreto obtenido en éter de petróleo de sumidades floridas, de lavandino: 1,4-2,5% - de lavanda 1,5-2,2%. Aceite obtenido del concreto de: lavandino, 40-48% - de lavanda, 37-54%.

Extracción sobre agua y corriente de vapor:

Este método se practicó empleando una autoclave de 20 lts. de capacidad, en la parte media de la caldera se adaptó una malla de alambre en la cual descansaban las sumidades floridas y en el tubo de salida se colocó un fuerte refrigerante y a continuación un frasco florentino. De 5 Kg. de sumidades floridas se obtuvieron 46 g. de aceite esencial luego de haber sido prolijamente secado, este aceite presentaba un color amarillo ligeramente anaranjado el rendimiento corresponde a 0,92%.

DETERMINACIONES FISICAS

Para la realización de estas determinaciones se tomó como base las indicaciones de Guenther (pag.236 y sig.) (loc cit). Peso específico El factor de corrección por grado de temperatura va ría de acuerdo al aceite entre 0,00042 y 0,00084 por lo tanto para trabajos correctos se ha de tener en cuenta el factor correspondiente a cada aceite, para la lavanda, la variación del peso específico por grado es de 0,00082. Para la mayoría de los aceites esenciales la Farmacopea Norteamericana determina el peso específico a 25°/25° mientras que la Británica establece la temperatura de 15°/15°, sin embargo como la temperatura media del laboratorio es próxima a 20° las determinaciones fueron hechas a esta temperatura. Se utilizó un picnómetro de 5 ml. y los resultados son promedios de por lo menos tres determinaciones.

Poder rotatorio: Por falta de polarímetro se utilizó un sacarímetro de escala Ventzke, los grados sacarimétricos divididos por 2,886 dan la rotación en grados de círculo. Se utilizó un tubo de 100 mm. y la temperatura de trabajo era de 20°.

Índice de refracción: Se determina mediante el refractómetro de Pulfrich o el de Abbé como así también con el butiro refractómetro de Zeiss haciendo la conversión de escala correspondiente. El butiro refractómetro utilizado en este caso, tiene una escala micrométrica colocada en el tubo que lleva el ocular, dividida en 100 partes. El cero corresponde a un índice de refracción de 1,4220 y el 100 a 1,4895, un tornillo micrométrico permite apreciar las décimas de división. El sistema de prismas está rodeado de una doble pared por la cual puede circular agua para mantener temperaturas constantes.

El termómetro original fué reemplazado por otro de graduación al 0,1 de grado, como fuente de luz se utiliza una lámpara de sodio. Las determinaciones en general se efectúan a 20 °, no es recomendable utilizar factores de corrección pues estos varían para los distintos aceites de 0,00039 a 0,00049 por grado centígrado.

Variación del índice de refracción por grado de temperatura

Temp. °C	16,9	19,0	20,75	23,1	25,1	27,8	29,7
Butirorref.	62,75	61,30	60,10	58,50	57,15	55,35	54,05
Ind.refr. (calculado)	1,46767	1,46675	1,46595	1,46490	1,46402	1,46285	1,46207
Variac.p/°C	-	0,00044	0,00045	0,00044	0,00044	0,00043	0,00042
Temp. °C	17,05	19,60	21,40	23,90	25,15		
Butirorrefrac.	63,00	61,32	60,08	58,36	57,60		
Ind.de refrac. (Calculado)	1,46785	1,46675	1,46595	1,46485	1,46430		
Variac.p/°C	-	0,00044	0,00044	0,00045	0,00044		

Variación promedio por °C = 0,00044

De acuerdo a Bosart la variación por grado de temperatura para el aceite de lavanda es de 0,00043.

Solubilidad:

Los aceites volátiles son facilmente solubles en los disolventes orgánicos como alcohol absoluto, éter, benzol, cloroformo, sulfuro de carbono, ácido acético glacial. Según su composición son más o menos solubles en alcohol diluido, así por ejemplo los aceites ricos en compuestos oxigenados son más solubles que aquellos que poseen gran cantidad de hidrocarburos. Con el tiempo disminuye la solubilidad y también, por efecto de la luz, aire, calor y presencia de agua. En general se determina la solubilidad en alcohol de 50°, 60°, 70°, 80° y 95° a la temperatura de 20°C.

Solubilidad en alcohol de 50%. Se coloca un ml. de aceite en un tubo con tapa esmerilada y se agrega en pequeñas porciones la solución alcohólica agitando cada vez, presenta aspecto lechoso por el agregado de hasta 20 ml. de alcohol. Se deja decantar y se separa en dos capas, la del aceite corresponde aproximadamente a 0,7 ml.

Solubilidad en alcohol de 70%. Se procede en la misma forma, 1 ml. de aceite es soluble en 2,4 ml. de alcohol, al agregar 6,5 ml. se pone turbio y al alcanzar los 21 ml. de solución alcohólica se solubiliza nuevamente.

Residuo de evaporación:

Su determinación sirve para efectuar reconocimientos de importancia, un valor alto puede significar en algunos casos, una polimerización debido a la edad del aceite, o una mala conservación; para ciertos sólidos como alcanfor, timol, mentol, un residuo de evaporación elevado, indica una purificación deficiente. Un dato bajo en los aceites obtenidos por expresión (naranja, limón) hace suponer el fraude mediante el agregado de terpenos, mientras que una mala eliminación de los solventes volátiles en los aceites obtenidos por este medio da residuos de resultados inferiores a los normales. El aroma durante la evaporación, el color del residuo, la determinación del número de acidez y de saponificación complementan este ensayo. La cantidad de aceite a utilizar varía de 2 a 5 g. y el tiempo de calentamiento de 2 a 8 horas de acuerdo a su naturaleza. Como los aceites esenciales están formados por mezclas tan complejas es posible que ciertos compuestos volátiles sean fijados por otros menos volátiles y de mayor punto de ebullición. Esta determinación se hace hasta peso constante, de acuerdo a la definición de la Farmacopea Norteamericana que lo define "como el valor obtenido cuando dos

pesadas consecutivas no difieren en más de 0,1 %, efectuando la última pesada después de una hora de permanencia en el desecador". Es conveniente utilizar un cristizador de medidas standard como por ej. el empleado en la obtención del extracto seco en vinos. La determinación se efectuó sobre 5 g. de aceite el período de calentamiento fué de 5 horas y el residuo de evaporación obtenido corresponde a 2,42 %.

Ambito de destilación:

Los aceites esenciales constituidos por mezclas de distintas sustancias no tienen un punto de ebullición definido de manera que hierven entre límites muy variados que en general oscilan entre 120 y 300°. La destilación para las primeras fracciones se hacen generalmente a presión atmosférica y para prevenir posibles alteraciones se puede utilizar el vacío para recoger las últimas. El uso de distintos tipos de balones de destilación, de refrigerantes, las cantidades de fracciones destiladas y el grado de sobrecalentamiento, hacen que las distintas determinaciones sean difíciles de comparar. Sin embargo es de valor, para una misma esencia el estudio de las diversas fracciones mediante la determinación de su densidad índice de refracción, aroma, etc.

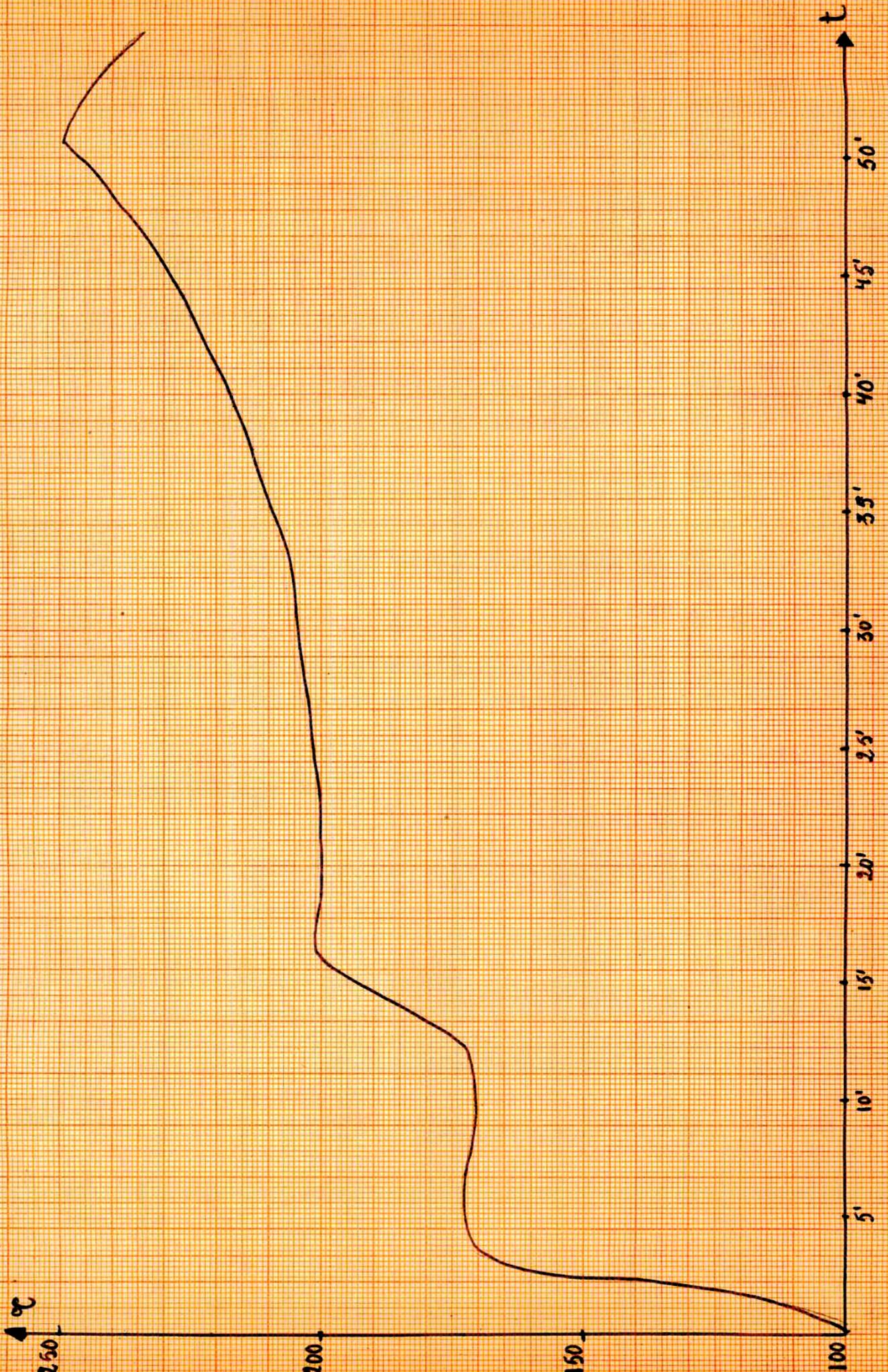
Se utilizó para la destilación un balón de 50 ml. tipo Engler, el cuello fué cubierto con amianto y el fondo del balón descansa sobre una plancha perforada del mismo material, el calentamiento fué hecho a fuego directo de manera que destilara 0,5 ml. por minuto y la cantidad de muestra utilizada fué de 20 g.

Los resultados obtenidos se describen en el gráfico que sigue.

Fracciones	1	2	3	4	5	Residuo
Peso %	2,14	18,12	44,28	19,08	9,44	2,46
Ambito destilac.h/170°		170/198°	198/206°	206/210°	210/250°	-
Poder rotatorio	-	-5°54'	-3°69'	-1°39'	+3°04'	-
Indice de refracción	1,4542	1,4616	1,4652	1,4679	1,4716	-

El poder rotatorio se determinó en un tubo de 1 cm. de longitud de manera que si el valor hallado no es exacto, sirve en cambio como dato comparativo. La acción del calor produce la isomerización de algunos componentes como el linalol y la disminución del poder rotatorio. La primera fracción tiene olor a ácido acético y da reacción negativa de furfurool, la segunda tiene el aroma característico del cineol y se conserva para su determinación, en la tercera fracción, la más importante, es fácil distinguir el aroma del linalol.

En el gráfico siguiente se describe la marcha de la destilación.



VII

PROPIEDADES QUIMICAS

Determinación de ácidos:

Las técnicas empleadas a continuación salvo indicación especial tienen como guía las propuestas por Guenther (pag.263 y sig.) (loc cit). Se define como número de ácido al número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos libres contenidos en un gramo de aceite. El número de ácido aumenta cuando el aceite está en contacto con la luz, aire, o agua, produciéndose la oxidación de aldehidos y la hidrólisis de los ésteres.

En un vaso cónico de vidrio álcali - resistente se pesan exactamente 2 - 2,5 gramos de aceite, se añaden 15 ml. de alcohol neutro de 95º y tres gotas de fenolftaleína al 1%. Se titula el ácido libre con solución 0,1 N de hidróxido de sodio hasta que la coloración rosada se mantenga durante 10 segundos. El número de ácido se calcula por la siguiente fórmula:

$$\text{Nº de ácidos} = \frac{5,61 \times \text{Nº de ml. de HONa } 0,1\text{N}}{\text{peso aceite en gramos}}$$

El contenido en ácidos libres puede ser expresado en un ácido determinado:

$$\text{Acido libre \%} = \frac{\text{Peso molecular del ácido} \times \text{Nº ml.de HONa } 0,1\text{N}}{100 \times \text{peso aceite en gramos}}$$

Determinación de ésteres:

El número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar los ésteres de 1 gramo de aceite se llama número de éster. El contenido en ésteres no puede ser determinado precisamente en aceites que posean cantidades elevadas de aldehidos o fenoles pues estos compuestos reaccionan con el álcali. El número

ro de éster tiene importancia para identificar y juzgar las cualidades de esencias que tienen elevado contenido de ésteres como el aceite de lavanda francés, la bergamota, petit-grain ricos en acetato de linalilo; esencia de menta, esencia de hojas de pino con elevado contenido de acetatos de mentilo y bornilo, respectivamente.

La saponificación puede efectuarse en frío o en caliente, la primera tiene valor para los aceites que contienen formiatos como el de geranio, y es de empleo limitado.

Al mismo aceite utilizado para acidez se añaden 10 ml. de solución alcohólica 0,5 N de hidróxido de potasio medidos con una pipeta. Se le adosa al vaso cónico de boca esmerilada un tubo de refrigeración de 1 m. de longitud y se mantiene en el baño maría durante una hora. Se hace igual procedimiento en otro vaso con solución de álcali solamente. Luego se deja enfriar por 15 minutos y se titula con solución de ácido clorhídrico 0,5 N. El número de éster se calcula de acuerdo a:

$$\text{N}^{\circ} \text{ de éster} = \frac{28,05 \times \text{N}^{\circ} \text{ ml. de HOK } 0,5 \text{ N}}{\text{peso aceite en gramos}}$$

Este número se utiliza especialmente cuando el éster es desconocido, para los casos comunes en los cuales se conoce el éster se calcula su porcentaje con la fórmula:

$$\text{Ester } \% = \frac{\text{Peso molecular del éster} \times \text{N}^{\circ} \text{ ml. de HOK } 0,5 \text{ N}}{20 \times \text{peso aceite en gramos}}$$

Determinación de alcoholes mediante acetilación:

El aceite se trata con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio, luego sobre el producto acetilado se determina el número de éster y en base a este se calcula el porcentaje de alcoholes. Ciertos aldehidos y cetonas pueden ser parcialmente des-

truídos, y el resto acetilado, y los fenoles pueden ser convertidos en acetatos. Los alcoholes terciarios terpineol y linalol no se pueden determinar cuantitativamente pues son parcialmente destruidos por ebullición en anhídrido acético, para evitar este inconveniente se ha propuesto diluir el aceite con aceite de trementina (23) (5 g. de aceite y 25 g. de trementina). Otra variación consiste en diluir el aceite con piridina (24) que es el método utilizado y descrito a continuación.

El reactivo está formado por un volumen de anhídrido acético y dos de piridina. A 1 gramo exactamente pesado de esencia se agrega aproximadamente 3 gramos exactamente pesados de reactivo en un vaso cónico de 100 ml. y con boca esmerilada para adaptarle un refrigerante de 1 m. de longitud. Se calienta a baño maría durante una hora, se enfría y añaden 50 ml. de agua, se calienta nuevamente a baño maría para destruir el exceso de anhídrido acético y se titula con hidróxido de sodio 1 N. Paralelamente se hace un ensayo con el reactivo sólo. Se calcula el porcentaje de acuerdo a:

$$\text{Alcohol } \% = \left(\frac{(N-n)}{s} + \frac{I.A.}{56,1} \right) \frac{P.M.}{10}$$

(N-n) diferencia en ml. de HONa normal entre el testigo y el aceite.

s peso del aceite.

I.A. número de ácido.

P.M. peso molecular del alcohol.

Determinación de aldehidos y cetonas:

Los principales métodos utilizados son los que emplean: el bisulfito, el sulfito neutro, la fenilhidrazina y la hidroxilamina. El método del bisulfito es el más simple se emplea en la determinación de aldehido cinámico en el aceite de cassia, de benzaldehido en

el aceite de almendras amargas y se emplea comercialmente para dosar citral en el lemongrass. Pero no es practicable con aceites que contengan cetonas como: carvona, tuyona, pulegona, mentona, fencona o alcanfor. Se utiliza un matraz de cassia de capacidad para 100 o 150 ml. y con el cuello graduado a la décima de ml. con una escala que abarca 6 y 10 ml. respectivamente. En general se emplean 10 ml. de aceite y solución saturada de bisulfito, se lee el volumen de aceite que no ha reaccionado y por diferencia se obtiene la cantidad de aldehido y cetona, se emplea solamente en aceites que contienen grandes cantidades de estos compuestos. Otro método de absorción es el de sulfito neutro y se realiza en condiciones semejantes al anterior, algunas cetonas reaccionan completamente y son por lo tanto dosadas por este método. como carvona en el aceite de hierba buena, eneldo y alcaravea, pulegona en aceite de poleo y piperitona en aceite de eucaliptus, sin embargo la reacción con piperitona y pulegona es lenta. El empleo de la fenilhidrazina es en la actualidad de poco uso, fué el primer método práctico para la determinación de citral en lemongrass. Una cantidad medida de solución alcohólica de fenilhidrazina reacciona con una cantidad pesada de aceite y el resto de reactivo es titulado con una solución valorada de ácido clorhídrico. Paralelamente se hace un testigo con el reactivo solamente.

El método de la hidroxilamina ofrece algunas ventajas sobre los métodos de absorción, la cantidad de aceite necesaria es pequeña, el tiempo requerido para la reacción es corto, los adulterantes solubles en agua que no poseen grupos carbonilos no son determinados como ocurre en los métodos de absorción. La hidroxilamina reacciona practicamente con todos los aldehidos y con la mayoría de las cetonas encontradas en los aceites esenciales. Es aplicable con menos resultados para aceite que contiene pequeñas cantidades

////

de aldehidos o cetonas como aceites de limón y también para los que contienen acidez libre elevada, aceite de lirio etc. Se pueden emplear dos técnicas, la primera usando el clorhidrato de hidroxilamina y neutralizar luego el ácido liberado en la reacción, y la segunda utilizando una solución de hidroxilamina y después de haber reaccionado se neutraliza con solución valorada de ácido. El cálculo del porcentaje de aldehidos y cetonas involucra el conocimiento de su peso molecular de manera que es necesario conocer cual es el componente que predomina, además la adulteración mediante compuestos con grupos carbonilo de bajo peso molecular da resultados muy elevados.

La determinación se efectúa en vaso cónico de 100 ml. de capacidad en el cual se pesan exactamente alrededor de 2 gramos de aceite, se adicionan 35 ml. de solución 0,5 N de clorhidrato de hidroxilamina y se deja a temperatura ambiente durante 1,5 horas, paralelamente se lleva un testigo con el reactivo sólo. Se titula el ácido clorhídrico liberado con solución alcohólica 0,5 N de hidróxido de potasio hasta obtener el tono verdoso de la solución testigo, La etil-amilcetona y la metil-amilcetona reaccionan en 15 minutos, mientras que el alcanfor reacciona lentamente y este método no resulta satisfactorio para este tipo de cetonas.

Los cálculos fueron hechos suponiendo que el compuesto predominante es la etil-amilcetona, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de aldehido o cetona} = \frac{\text{Peso molecular} \times N^{\circ} \text{ ml. HOK } 0,5 \text{ N}}{20 \times \text{peso aceite en gramos}}$$

	1,5 hs.	24 hs.	72 hs.
etil-amilcetona %	2,87	5,42	7,55

////

Datos hallados en las determinaciones químicas

Aceite obtenido por:	Extracción alcohólica	Extracción etérea.	Arrastre por vapor	Mezcla
Número de ácido	2,66	3,05	1,83	2,49
Número de éster	18,33	24,23	28,32	21,77
Ester % (en acetato de linalilo)	6,55	8,55	9,90	7,61

Determinaciones sobre el aceite total:

Alcoholes: (mediante anhídrido acético y piridina) 23%

Este dato no está de acuerdo con el contenido total de alcoholes separados en el fraccionamiento del aceite (55%).

Aldehidos y cetonas (calculadas en etil-amilcetona) 2,9%

VIII

DETERMINACIONES ESPECIALES. AISLAMIENTO Y DOSAJE DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

Para aislar los componentes presentes en el aceite y proceder luego a su identificación y dosaje se ha seguido la marcha general indicada en Wattiez y Sternon (Pag.108) (loc cit) aislándolos por grupos funcionales: ácidos, fenoles, aldehidos y cetonas, ésteres, alcoholes é hidrocarburos, para proceder luego al estudio de cada grupo, caracterizando los compuestos presentes mediante derivados adecuados y dosándolos en cuanto fuere posible.

Un procedimiento de fraccionamiento que puede dar buenos resultados es la destilación fraccionada, con columna rectificadora, a presión reducida, aplicable cuando se dispone de mayor cantidad de muestra. Presenta, por supuesto inconvenientes grandes cuando se hallan presentes como sucede por lo general, compuestos de punto de ebullición muy próximos.

Los aceites obtenidos por extracción con alcohol, éter de petróleo y arrastre con vapor poseen características semejantes, de manera que se mezclan y se obtiene una muestra única de aproximadamente 100 gramos sobre la cual se efectúa el fraccionamiento. El aceite disuelto en 200 ml. de éter de petróleo (P.E. hasta 50°) se trata:

- a) Con 250 ml. de solución de carbonato de sodio al 3% en sucesivos lavados, de manera de neutralizar los ácidos libres. Esta solución alcalina es separada y se guarda para la investigación de los diferentes ácidos.
- b) Mediante solución de hidróxido de sodio al 5% en varias porciones hasta completar 200 ml., con el objeto de separar los posibles fenoles.
- c) Para eliminar los aldehidos y cetonas con solución al 5% de sul

fito de sodio neutro en sucesivas porciones hasta completar 300 ml. el último lavado no da reacción positiva del grupo carbonilo. El a ceite disuelto en éter de petróleo se seca con sulfato de sodio an hidro, se filtra y se calienta a baja temperatura para eliminar el solvente.

d) Con el objeto de separar los hidrocarburos se efectúa una destil lación a 100 mmHg y a la temperatura de 100-110° recogiénd o alrededor de 8 gramos de un líquido límpido y aromático.

e) Al resto del aceite se trata con solución de hidróxido de potas sio 0,5 N en alcohol metílico, en cantidad suficiente para saponif ficar los ésteres, manteniendo la mezcla en baño maría durante 1,5 horas. Luego se destila al vacío a baja temperatura para eliminar el alcohol metílico. Al resto, constituido por los alcoholes y las sales alcalinas de los ácidos, se agrega agua en la cual se disuelven las sales y éter para solubilizar los alcoholes. Luego se separan estas dos fracciones y se comienza el análisis de cada una de ellas.

Investigación de los ácidos libres:

La solución alcalina de los ácidos volátiles se coloca en el aparato utilizado para la determinación de los ácidos volátil tiles según el método de Leffmann - Beam y Polenske (25) se acidifica con ácido sulfúrico (1:4) y se destilan recogiénd o los 100 ml. primeros. Se filtra quedando en el papel algunas gotas amarillas de ácidos volátiles insolubles, que son disueltas en alcohol neutro. Se titula con hidróxido de sodio 0,1 N ambas soluciones, los ácidos volátiles solubles expresados en ácido acético corresponden a 0,18% y los insolubles en agua expresados en ácido laúrico a 0,06%.

Los diferentes ácidos fueron reconocidos siguiendo

la marcha de Wattiez y Sternon (pag.123) (loc cit) basándose en las siguientes propiedades:

Acido fórmico: Con solución de dicromato de potasio al 5% en ácido nítrico concentrado da en frío coloración azul violeta de nitrato de cromo.

Acido acético: La sal férrica es insoluble en éter, y la sal de cobre también, con nitrato de plata forma precipitado blanco cristalino poco soluble en frío y soluble en caliente.

Acido propiónico: El éter solubiliza la sal de hierro.

Acido butírico: La sal de cobre es soluble en éter e insoluble en benceno.

Acidos valerianico y caproico: Sus sales de cobre son solubles en benceno.

Acido laúrico y oleico: (26) El reactivo está formado por una solución alcohólica del clorhidrato de anilina con furfurool y fenol en medio amoniacal. Los ácidos de la serie del laúrico dan coloración roja con este reactivo.

Identificación de fenoles:

La solución de hidróxido de sodio utilizada para la extracción de fenoles, se trata con ácido sulfúrico (1:3) y se produce un enturbiamiento, luego se efectúan varias extracciones con éter que es evaporado dejando un residuo oscuro y oleoso. Se efectúan varias reacciones generales de fenoles y de caracterización de timol y carvacrol todas ellas dan resultados negativo.

Identificación de aldehidos y cetonas:

En el fondo de la solución de sulfito de sodio se observan los compuestos de adición cristalinos de aldehidos y cetonas. Mediante el agregado de hidróxido de sodio se pone en libertad los

aldehidos y cetonas que luego se extraen con éter. Por evaporación del éter se obtiene un residuo oleoso de olor penetrante, semejante al de especies como canela, característica de la metil-amil cetona que ha sido aislada por varios autores en los aceites de lavanda. Para comprobar su presencia se preparó la 2-4 dinitrofenilhidrazona correspondiente, de punto de fusión 188-89°.

En el residuo se efectuó la reacción con nitrato de plata amoniacal dando reacción negativa de aldehidos.

La etil-amilcetona no forma combinaciones con el bisulfito y es probable que tampoco reaccione con el sulfito neutro pues los compuestos que se formarían son semejantes. Algo parecido ocurre con el alcanfor, el cual fué investigado en la fracción constituida por los alcoholes, mediante la 2-4 dinitrofenilhidrazina empleando la técnica de Huzita y Nakahara (27) en este caso no se pudo aislar la hidrazona correspondiente.

Investigación de los ácidos que constituyen los ésteres:

La solución de sales sódicas de los ácidos combinados se trata en igual forma que para la investigación de ácidos libres. Se titulan 10 ml. del destilado con hidróxido de sodio 0,1 N los ácidos volátiles solubles corresponden a 2,1% expresado en ácido acético. Los ácidos volátiles insolubles se encuentran en cantidad despreciable. Como en el caso anterior se reconoció a los siguientes ácidos:

Fórmico; Acético; Propiónico; Butírico; Valeriánico; Caproico.

Determinación de alcoholes totales:

La solución de alcoholes totales en éter se calienta a baño maría y mediante la aplicación de un ligero vacío se elimina el éter, luego los alcoholes son secados sobre sulfato de sodio anhidro, filtrados, y su peso corresponde a 55% del aceite total. Su índice de refracción determinado a 20° corresponde a 1,4701. Sobre el total de alcoholes se efectuarán las siguientes determinaciones que figuran a continuación.

Determinación de alcoholes primarios mediante anhídrido ftálico:

El anhídrido ftálico reacciona a la temperatura de 100° con los alcoholes primarios formándose el ftalato ácido, para los alcoholes secundarios el tiempo de calentamiento es mucho mayor y los terciarios son prácticamente indiferentes. El anhídrido ftálico debe estar libre de apreciables cantidades de ácido ftálico. En un vaso cónico del tipo utilizado para acetilación se pesan exactamente 2 gramos de anhídrido ftálico en polvo y 2 gramos de la fracción correspondiente a los alcoholes y se añaden 2 ml. de benceno. Se mantiene a baño maría con agitación frecuente durante 2 horas, se deja enfriar durante media hora. Se agregan 60 ml. de solución 0,5 N de hidróxido de sodio exactamente medidos y se agita durante 10 minutos. Luego se titula el exceso de álcali. Conjuntamente se efectúa una determinación en blanco. Los alcoholes primarios se calculan con la siguiente fórmula:

$$\text{Alcoholes primarios } \% = \frac{\text{Peso Molecular prom. (b-a)}}{20 \times \text{peso frac. alcohólica}}$$

b N° de ml. de HONa calculados para neutralizar el anhídrido ftálico usado en la determinación.

a N° de ml. de HONa gastados.

Determinación de Citronelol por formilación:

Los alcoholes terpénicos son deshidratados cuando se calientan en presencia de ácido fórmico concentrado, mientras que el citronelol es convertido cuantitativamente en su formiato. De manera que este método resulta conveniente para la determinación de citronelol en presencia de geraniol y linalol. Es el método utilizado para el dosaje de citronelol en el aceite de rosas, empleando ácido fórmico 100 x 100, pues si el contenido en citronelol es alto el ácido se diluye y no sólo la formilación se retarda sino que se pueden formar dos capas. Si la inferior se sobrecalienta existe el peligro de violentos sobresaltos que pueden ser prevenidos mediante el agregado de perlas de vidrio. Como en el aceite de lavanda el contenido en citronelol no es elevado se utilizó ácido fórmico de 98% mediante la técnica descrita a continuación. En un vaso cónico de boca esmerilada se colocan 2,5 gr. de la fracción alcohólica y 10 ml. de ácido fórmico, se adapta el refrigerante y se calienta a baño maría durante una hora, se deja enfriar y se agregan 50 ml. de agua y se calienta nuevamente por 15 minutos. Luego se pasa a una ampolla de decantación, se agita con agua y se elimina la capa acuosa, se efectúa nuevos lavados con solución saturada de sal hasta coloración neutra al tornasol. El aceite secado con sulfato de sodio se filtra efectuándose luego la saponificación. El citronelol contenido en la muestra se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Citronelol } \% = \frac{\text{ml. de HONa } 0,5 \text{ N} \times \text{P. Mol. del citronelol}}{20 (\text{peso aceite formilado} - 0,014 \times \text{ml. HONa } 0,5 \text{N})}$$

Separación de citronelol de geraniol:

Para separar estos alcoholes en aceite de rosas y geranio hay varios métodos, los que a continuación se detallan son un resumen de los publicados en Parry (pag.334) (loc cit). Tratando la solución etérea de aceite con tricloruro de fósforo el geraniol se convierte en parte en hidrocarburos y el resto en cloruro de geraniol, mientras que el citronelol se convierte en el éster clorado del ácido fosforoso, el cual es soluble en solución alcalina y de esta manera puede ser separado. El geraniol se descompone calentándolo a 200° con anhídrido ftálico, mientras que el citronelol es convertido en ftalato ácido de citronelol, el cual es soluble en agua y pueden ser saponificados.

El método utilizado para la separación de citronelol de geraniol en este trabajo, fué el de Flatau y Labbé (28). Después de hervir 10 ml. de la fracción alcohólica con 10 gr. de anhídrido ftálico y 10 ml. de benceno durante 1,5 hs. se elimina el benceno y el residuo se trata con hidróxido de sodio, la masa gelatinosa se disuelve en agua tibia. Se elimina con éter la parte que no ha reaccionado, y los ésteres son liberados mediante el agregado de ácido clorhídrico diluido. Se lavan por tres veces con éter de petróleo a 25° luego esta solución se concentra y enfría con hielo y sal a menos 5° separándose los cristales de ftalato ácido de geraniol que cristaliza en tablillas rómbicas brillantes de punto de fusión 46-47°. Evaporando el líquido madre se obtiene el ftalato ácido de citronelol que se presenta como un líquido oleoso de color amarillo que no cristaliza por enfriamiento.

Investigación de borneol:

Sobre 15 gr. de la fracción alcohólica disuelta en benceno se determina borneol por oxidación con permanganato al 1-2% de acuerdo a la técnica de A. Gandini y T. Vignola (loc cit). Se agrega a esta solución hasta formar un volumen de 300 ml. para no diluir demasiado los alcoholes se fué agregando sucesivas cantidades de oxidante hasta conseguir la estabilidad en la coloración, en este momento la mezcla así obtenida poseía el olor característico del alcanfor (borneol) y la cantidad de óxidos formados era muy abundante. Se filtró al vacío y el residuo fué lavado con benzol que al ser evaporado no dejó apreciables cantidades de borneol. Este residuo de óxidos de manganeso poseía todavía olor a borneol, por lo cual se disolvieron los óxidos con ácido oxálico en medio sulfúrico y luego se efectuó un arrastre por vapor separándose en la superficie del destilado, previo enfriamiento pequeñas partículas de una sustancia blanca de olor penetrante a borneol. La cantidad no fué suficientemente como para determinar su punto de fusión.

Investigación de terpineol:

El terpineol no se encuentra en forma constante en el aceite de lavanda officinalis, en cambio ha sido encontrado en la mayoría de las otras variedades. Para su determinación se sigue la técnica de los autores ya mencionados empleándose 15 gr. de la fracción alcohólica la cual se destila fraccionadamente recogiendo se la porción que pasa arriba de los 200°. Se trata la misma, con nitrito de amilo en medio acético-clorhídrico a 0°-5° con el objeto de obtener el nitroso cloruro del terpineol, pero luego de mantener la mezcla a 0° durante 30 minutos no se separan ningún compuesto cristalino.

Determinación de hidrocarburos:

Existen dos métodos principales para la caracterización de hidrocarburos en aceites esenciales, el primero mediante la formación de los derivados bromados, y el segundo basado en la formación de los nitrosos cloruros. Para la formación de los compuestos bromados se trata la esencia a 0° y disuelta en ácido acético glacial con la cantidad necesaria de bromo, luego se diluye con agua y se separan los derivados bromados cristalinos. Como la formación de los nitroso cloruros se puede hacer con cantidades relativamente pequeñas de aceite (29) se aplicó este método para caracterizarlos. Se utiliza la fracción de aceite esencial que destila a la temperatura de hasta 110° a 100 mmHg. Se mezcla con igual volumen de ácido acético glacial y se enfría a 0°, luego se agregan 15 ml. de nitrito de amilo y gota a gota con agitación constante 4 ml. de ácido clorhídrico (2:1). La mezcla se deja reposar por 15 minutos en un baño a 0°. Esta técnica, que se emplea para la determinación de pineno en aceites de naranja y limón, recoge los cristales en un buchner, lava con alcohol deja secar a temperatura ambiente y luego los disuelve en poco cloroformo, a esta solución se agrega alcohol metílico gota a gota hasta que precipiten los nitroso cloruros. Se separan por filtración y se dejan secar a temperatura ambiente. Como los cristales separados no fueron muy abundantes se observaron directamente al microscopio sobre una gota de aceite fijo, comprobándose la presencia de cristales en forma de pirámides irregulares de cloruro de nitroso pineno, y en menor cantidad las agujas regulares características del cloruro de nitroso limoneno.

Determinación de Cineol:

Los métodos más conocidos para determinar Cineol de acuerdo a la obra de Guenther (pag.294) (loc cit) son los siguientes: de Kleber y von Rechenberg, de Scammell (modificado por Baker y Smith), y de Cocking. De acuerdo a Kleber y von Rechenberg se determina el punto de congelación del aceite y mediante una tabla se determina el contenido en cineol, con un error de ± 1 , el inconveniente de este método es que hay que trabajar a temperaturas muy bajas y la determinación precisa del punto de congelación a temperaturas inferiores a 0° presenta dificultades. El método del ácido fósforico de Scammell, se basa en la formación de un compuesto de adición sólido de cineol y ácido fosfórico, del cual el cineol puede ser regenerado por el agregado de agua. El método del o-cresol de Cocking presenta la ventaja que el punto de congelación es superior a la temperatura ambiente y fácil de reproducir la exactitud es de más o menos 3% para el aceite de eucaliptus. La determinación se efectúa sobre la fracción que destila entre $170-198^{\circ}$ (P.E. del cineol $176^{\circ},4$) como se obtiene mejores resultados cuando el contenido en cineol es alto se agregó igual cantidad a 1,5 gr. de aceite en un tubo de paredes gruesas de medidas standard y luego 2,1 gr. de o-cresol. El aceite fué secado previamente sobre sulfato de sodio anhidro y el o-cresol destilado y guardado en desecador pues es muy higroscópico y la presencia de humedad da resultados bajos. Mediante un termómetro graduado al $0,1^{\circ}$ se agita la mezcla para facilitar la cristalización y se anota la temperatura más alta, luego se calienta suavemente el tubo hasta que el contenido se encuentre fundido y se coloca sujeto con un corcho en un frasco de manera que actúe como camisa de aire, la mezcla se deja enfriar y el termómetro

tro se coloca de manera que no toque las paredes del tubo. Cuando la temperatura se encuentra por debajo de la anotada anteriormente o cuando comienza la cristalización se agita vigorosamente el contenido del tubo y se rayan las paredes de manera de facilitar la cristalización. Se continúa hasta que la temperatura aumenta y se toma la más alta como punto de congelación. Se repiten las determinaciones hasta obtener resultados que no difieran en más o menos 0,1°C.

Determinación sobre cineol puro:

Fundida a 79°	-	Cristalización	(desciende a 58°5
			(se eleva a 54°5
Fundida a 72°	-	Cristalización	(desciende a 54°0
			(se eleva a 54°75
Fundida a 75°	-	Cristalización	(desciende a 54°5
			(se eleva a 54°8
Fundida a 74°	-	Cristalización	(desciende a 54°4
			(se eleva a 54°8

Cineol % 98,7

Determinación sobre la fracción que destila entre 170-198°:

Fundida a 54°	-	Cristalización	(desciende a 34°0
			(se eleva a 35°2
Fundida a 53°	-	Cristalización	(desciende a 34°5
			(se eleva a 35°3
Fundida a 53°	-	Cristalización	(desciende a 35°0
			(se eleva a 35°4
Fundida a 52°	-	Cristalización	(desciende a 35°4
			(se eleva a 35°4

Cineol % 3,4

Determinación de cumarina:

Se empleó el método de Meyer (30) con p-nitro anilina diazotada, que es el método clásico para el dosaje colorimétrico de cumarina en las habas toncas.

Una cantidad de 2 gr. de aceite se disolvió en 250 ml. de alcohol de 70° y se tomaron porciones de 1 a 5 ml. y a cada una de ella se agregó 5 ml. de reactivo y luego de 10 minutos se comparó con soluciones standard de cumarina. Correspondiendo la concentración de cumarina en el aceite a 6,3%. 0

Otro método para aislar la cumarina consiste en tratar el aceite o el residuo de destilación con solución de hidróxido de bario concentrada, durante media hora luego se filtra y se extrae con éter para eliminar el exceso de esencia que puede haber pasado. Se hace llegar a la solución corriente de anhídrido carbónico, luego se efectúan extracciones con éter que al ser evaporado deja como residuo la cumarina.

IX

RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE
DE LAVANDA EXTRAIDO EN EL LABORATORIO.

Planta utilizada: Lavandula officinalis.

Zona de cultivo : Mar del Plata - Pehuajó (altura 200-500 m.)

Cosecha : Enero - Febrero de 1948.

Partes empleadas: Sumidades floridas.

Método de extracción usado

- a) extracción con alcohol de 98°.
- b) extracción con éter de petróleo (P.E. 60-80°).
- c) arrastre con vapor de agua.

Rendimiento de la extracción

- a) extracción alcohólica 0,92 %
- b) extracción etérea 0,90 %
- c) arrastre con vapor de agua 0,92 %

Características fisico-químicas

Color: a) extracción alcohólica - amarillo pálido
b) extracción etérea - amarillo verdoso
c) arrastre con vapor de agua - amarillo lig. anaranj.

Olor: Característico a sumidades floridas de lavanda.

Sabor: amargo, ligeramente picante.

Aspecto: Límpido.

Residuo de evaporación: 2,42 %

Ambito de destilación : 170°-250°

Solubilidad en alcohol de 50°: Aspecto lechoso.

Solubilidad en alcohol de 70°: 1:2,4

Aceite obtenido por:	Extracción alcohólica	Extracción etérea	Arrastre por vapor	Mezcla
Peso específico 20°/20°	0,8879	0,8874	0,8887	0,8882
Índice de refrac. n_D^{20}	1,4663	1,4652	1,4666	1,4660
Poder rotatorio	-3°18'	-3°18'	-4°40'	-3°58'
Número de ácido	2,66	3,05	1,83	2,49
Número de éster	18,33	24,23	28,32	21,77
Esteres % en acet.linal.	6,55	8,55	9,90	7,61

Composición química

Alcoholes totales:	55 %
Alcoholes libres :	49 %
Alcoholes combinados:	6 %
Esteres(en acetato de linalilo):	6,7 %
Ácidos combinados(en ácido acét):	2,1 %
Ácidos libres(en ácido acético) :	0,18 %
Cetonas (en etil-amilcetona):	2,9 %
Aldehidos:	no contiene
Fenoles :	no contiene
Hidrocarburos(frac.P.E.110°/100mmHg)	8 %
Oxidos: Cineol	3,4 %
Lactonas: Cumarina	6,3 %

Componentes identificados

Alcoholes primarios:	citronelol	8,5 %
	geraniol	1,2 %
Alcoholes secundarios:	Borneol.	escasa cantidad
Alcoholes terciarios	linalol	por diferencia 45,3
Ácidos libres:	acético, fórmico, propiónico, butírico, valerianico, caproico, láurico y oleicos.	Escasa cantidad.

Acidos combinados: acético, fórmico, propiónico, butírico, valeriano y caproico.

Cetonas: metil-amil cetona.

Hidrocarburos: pineno y limoneno.

Lactonas: cumarina 6,3 %

Oxidos: cineol 3,4 %

COMPARACION DE LA ESENCIA ESTUDIADA CON LAS DE OTROS PAISES

Comparando las características del aceite esencial estudiado con otros aceites típicos de diversos países, estudiados por distintos investigadores, puede deducirse que sus propiedades físicas y químicas difieren de los aceites cultivados en Francia, Italia y regiones similares, en cambio muestra una mayor semejanza con los aceites de lavanda y lavandino inglés.

Si bien su contenido en cineol no alcanza el elevado porcentaje del aceite inglés el valor de los ésteres es muy parecido.

El poder rotatorio tiene un valor que es común en el aceite de lavandino aunque también el de lavanda puede tener valores bajos.

Es probable que mediante un cultivo inteligente, a mayores alturas en lugares como Tandil, Balcarce, etc., el aceite pueda tener un mayor parecido con el apreciado aceite de lavanda inglés.

XI

COMENTARIO FINAL

Con el propósito de contribuir al esfuerzo común de los investigadores empeñados en realizar un estudio fitoquímico completo de la riqueza vegetal autóctona y adaptada de nuestra tierra, se tomó como tema de estudio el aceite esencial de lavanda, vegetal foráneo de cultivo ya intenso en distintas zonas del país, realizando, por decir así una incursión en un campo poco explorado aún entre nosotros, que como expresan todos los que han trabajado en él ofrece grandes dificultades por su naturaleza química, a las que se suman la muy importante que resulta de la dificultad de disponer de muestra en cantidad suficiente para su completo estudio.

En efecto, teniendo como propósito trabajar sobre una esencia aislada por nosotros y no disponiendo de equipo de extracción para operar en gran cantidad se trabajó en escala de laboratorio, utilizando sumidades floridas obtenidas de una herboristería (no fué posible obtenerlas directamente del campo de cultivo) en cantidad de 15 Kg. y en la forma detallada oportunamente.

La pequeña cantidad de material manipulado y su escaso rendimiento obligaron a trabajar con apenas 150 gramos de esencia, lo que complicó su fraccionamiento, de por sí dificultoso, impidiendo aplicar algunos procedimientos, así como investigar en forma exhaustiva los componentes hallados por otros autores.

Salvando las dificultades mencionadas y las que derivan del análisis químico funcional orgánico se trató de completar el estudio que aparece resumido en la página 57 de esta tesis.

Este estudio, espero que ha de ser completado por o-

////

tros investigadores, que trabajando sobre aceite de lavanda cultivadas en otras zonas del país contribuya a formar el criterio definitivo sobre la influencia del clima y suelo en las características y composición de los aceites esenciales.

Harvey

Adolfo Spontes

BIBLIOGRAFIA

- 1) BERTI H. ESCALANTE M. Las lavandas cultivadas en la Argentina
Bol.soc.arg. hort. 5, 17 (1947).
- 2) PARRY E. J. - The Chemistry of essential oils and artificial
perfumes 1, 192 (1923)
- 3) GIOVANELLI E.M. Cam. arg. perf. 2, 6 (1941)
- 4) FINNEMORE H. The essential oils. 707 (1927)
- 5) GANDINI A., VIGNOLA T. Esencia de lavanda y de espliego de la
provincia de Savona. Ann. chim. applicata 24, 431 (1934)
- 6) IGOLEN G. Riv. ital. essense. perf. 20, 3 (1948)
- 7) SCHIDMEL'S BERICHT. 110 (1913) segun C.A. 17, 2661
- 8) INST. DE CIENCIAS DE BANGALORE. segun C.A. 16, 1893
- 9) C.A. 20, 2718
- 10) WILLIAMS V. Y SMIRNOV V. Chimie ed Industrie 26, 975 (1936)
- 11) FARMACOPEA NACIONAL ARGENTINA. (1943)
- 12) FARMACOPEA BRITANICA (1948)
- 13) FARMACOPEA FRANCESA (1938)
- 14) FARMACOPEA NORTEAMERICANA (U.S.P. XIII)
- 15) HODGMAN CH. Manual de constantes ed.28 (1944)
- 16) ULLMANN. Enciclopedia de quimica industrial. (1917)
- 17) SCHINZ Y SEIDEL. Helv. 25, 1572 (1942)
- 18) REV. CAM. ARG. PERF. 14, 40 (1946)
- 19) ZAPPI. Tratado de quimica organica. 2 (1942)
- 20) GUENTHER E. The essential oils. 1, 200 (1948)
- 21) NAVES Y. MAZUYER. Les parfums naturelles. 208(1942)
- 22) J.IN. ENG. CHEM. 17, 147 (1925)
- 23) BOULEZ A. BUL. soc. chim. 4, 33, 1284 (1923)
- 24) WATTIEZ H. Y STERSON F. Elements de chimie vegetal 655 (1942)

