

Tesis de Posgrado

Composición del aceite esencial de lemon-grass de la Gobernación de Misiones

Grassia, Domingo 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:

Grassia, Domingo F.. (1949). Composición del aceite esencial de lemon-grass de la Gobernación de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0590_Grassia.pdf

Cita tipo Chicago:

Grassia, Domingo F.. "Composición del aceite esencial de lemon-grass de la Gobernación de Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0590_Grassia.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE LEMON-GRASS
DE LA GOBERNACION DE MISIONES

Tesis: 590

Tesis para optar al título
de Doctor en Química

TESIS

DOMINGO F. GRASSIA

- 1949 -

PADRINO DE TESIS:

DR. ADOLFO L. MONTES

A HIS PADRES

Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes la deferencia que tuvo al aceptar la dirección de esta tesis y los oportunos consejos e indicaciones que me ha hecho llegar a través de todo mi trabajo.

 Mi agradecimiento se hace extensivo al Dr. Andrés L. Fortunato por la amable colaboración que me ha dispensado.

	Pág.
Antecedentes bibliográficos	1
Descripción botánica	1
Características de los aceites esenciales de lemon-grass. Composición de los mismos	4
Características de los componentes hallados en aceites de lemon-grass	9
Métodos generales de extracción de los aceites esencia- les. Consideraciones acerca de la extracción del aceite de lemon-grass	18
Parte experimental	25
Características físicas	25
Características químicas	30
Aislamiento y dosaje de componentes	38
Ácidos libres	40
Aldehídos y cetonas	42
Hidrocarburos terpénicos	47
Alcoholes	49
Resumen de las características y composición del aceite de lemon-grass estudiado	51
Comparación de la esencia estudiada con las de otros países	53
Comentario final	55
Bibliografía	56

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Descripción botánica. Características de los aceites esenciales de lemon-grass y de sus componentes.

La planta de lemon-grass corresponde a:

División: Fanerógamas o Embriofitas siphonogamas

Subdivisión: Angiospermas

Clase: Monocotiledóneas

Orden: Glumiflorales

Familia: Gramináceas

Género: Andropogóneas (1)

Las especies mas conocidas de donde se extrae la esencia que tiene aplicación industrial corresponden al *Andropogon citratus* (D.C.) y al *Andropogon flexuosus* (D.C.) o si se quiere *Cymbopogon citratus* y *Cymbopogon flexuosus* siguiendo a Stapf.

El *Cymbopogon flexuosus* (Stapf) denominado también Malabar o Cochín-grass, se encuentra en el distrito de Tinnivelli, Tuticorin, Travancore y otros lugares de la India, mientras que el *citratus* o también *Andropogon Schoenanthus*, *A. citriodorum*, *A. Roxburghii* (Nees), *A. ceriferus* (Hack), *A. Nardus* (var. *ceriferus*), etc. fué introducido en Jamaica en el año 1799 y se conoce así como variedad de las Indias Occidentales, siendo cultivado en Ceilán, Singapur, Cantón, Java, Africa, Méjico, Brasil, Madagascar y Nueva Guinea especialmente.

Estas plantas raramente presentan flores y así resulta muy difícil identificarlas botanicamente. Por otra parte en el comercio no hay distinción alguna entre los aceites de Malabar-grass y el lemon-grass propiamente dicho.

Son plantas herbáceas que tienen aspecto de pastos gran-

////

des. El clima apto para el desarrollo de las mismas es el tropical aunque también crecen en suelos húmidos y templados.

Los principales países productores de la esencia de lemon-grass son las Indias del Este y las del Oeste, Brasil y Paraguay en la América del Sur y Misiones y Corrientes en nuestro país. Es de gran consumo industrial, no como esencia de perfumes finos, sino como aromatizante de jabones y en insecticidas o insectífugos, por lo que respecta a sus usos más divulgados, ya que, además, su principal componente, el citral, es la materia prima indicada, siguiendo a Tiemann y Kruger, para las síntesis de la ionona o esencia artificial de violeta, producto de gran interés comercial.

Las dificultades habidas durante la última guerra para importar los distintos tipos de esencias hizo que se intensificara en nuestro país el cultivo de las distintas plantas que originaban las mismas.

Así por ejemplo en la zona del Alto Paraná se comenzó a plantar el lemon-grass. El cultivo de la mencionada gramínea se hizo en suelo virgen desmontado, plantándose las matas a un metro de distancia en todo sentido. La planta se adaptó perfectamente a la tierra y su crecimiento resultó muy bueno.

El rendimiento en aceite de las distintas variedades no es el mismo y también depende este rendimiento del tipo de suelo donde crece la planta. Todos estos son factores que deben ser considerados bajo la faz comercial.

Los cultivos toleran generalmente en Misiones dos cortes anuales pudiéndose calcular un rendimiento de ocho toneladas de pasto seco por hectárea y corte, es decir 8, 16 ó 24 toneladas anuales y teniendo en cuenta que el rendimiento medio es de 4 ml. de esencia por Kg. calculando una cosecha anual mínima de 15 toneladas la producción

''''

anual alcanzaría a 60 litros de la esencia por hectárea.

El corte del material se hace a 5 ó 10 cm. del suelo, se deja secar a la sombra durante una semana, se corta en trozos pequeños y se destila por arrastre con vapor de agua. Separada la esencia destilada se deseca con cloruro de calcio anhidro. (2)

Las importaciones de esencia de lemon-grass durante el decenio 1929-1938 fué de 1.035.011 libras por las que se pagaron 396.301 dólares. Lo que dá idea de lo interesante que resultaría la intensificación de estas plantaciones en nuestro suelo.

De Jong, que efectuó un estudio de las partes individuales del *Cymbopogon citratus* en los distintos estados del desarrollo, expresa que las hojas son las partes de la planta que contienen mayor cantidad de esencia, que esta cantidad es siempre mayor en las hojas de reciente formación, y que disminuye a medida que aumenta la edad de las mismas. A su vez el citral del aceite aumenta aunque en forma muy leve cuando la misma es extraída de hojas más viejas que de las jóvenes.

En las raíces del *Cymbopogon citratus* existe también esencia, no en las partes finas de la misma, pero sí en los bulbos gruesos, destacándose que también aquí la cantidad es mayor en los más recientes que en aquellos que son componentes de plantas de más edad. Por todo esto recomienda el autor que las raíces podrían ser incluídas en las destilación, aunque no informa acerca de las propiedades de los aceites provenientes de la misma (3a).

Otro factor de que depende también el rendimiento en esencia es la época del corte.

////

Características de los aceites esenciales de lemon-grass. Composición de los mismos.

Las características de esta esencia difieren según las diferentes regiones donde se cultivó la planta que le dió origen y lo mismo puede decirse de sus componentes, especialmente del citral (el principal de ellos) cuyo rendimiento es variado según el tipo de aceite.

El cuadro I lo he construído con los datos que figuran en el Chemical Abstracts y en él se puede observar las discrepancias que guardan entre sí las distintas esencias de lemon-grass según sea su origen, en lo que respecta a peso específico, rotación óptica, índice de refracción, solubilidad en alcohol y contenido en citral.

También las características del aceite esencial varían con la época en que fué efectuado el corte de la planta, el método de extracción del mismo, con el grado de envejecimiento (decrece el contenido en citral, algunos solubles en alcohol se insolubilizan) y con el tiempo transcurrido entre el corte y la destilación. Un ejemplo concreto de esto último lo apreciamos en los resultados obtenidos con una muestra original de Filipinas, destilada después de dos días y destilada después de cuatro meses. Después de dos días el rendimiento correspondía a un 0,2% de aceite el que presentaba las siguientes características: Pes.esp.: 0,894, Rot. op.: 8,1º, Ind. refr.: 1,4857, citral: 79% y luego de cuatro meses: Pes.esp.: 0,8841, Rot. op.: 2,1º, Ind. refr.: 1,4812, citral: 78%.

El aceite de lemon-grass de comercio presenta así características variadas. Durante años se creyó que al estado de pureza tendría que ser soluble en tres volúmenes de alcohol de 70%. El típico de las Indias Occidentales sin embargo, se encontró que era in-

////

YUAPUVU

C. A.	Lemon-grass de	Peso Esp.15*	Rot.op- tica 20*	Ind. re- fracc.20*	Citral (bisulfito)	Sol. en alcohol		
						70%	80%	90%
2(1909) 1906	Nueva Guinea	0,8810 a 0,8852	-0°11' a -1°15'	-	65% a 78%	insol.	insol.	insol.
4(1910) 2180	Islas Comoro	0,8914	inactivo	-	83%	insol.	insol.	insol.
4(1910) 2181	Calcuta	0,8954	-0° 28'	-	96%	insol.	0,9vol.	-
4(1910) 2181	Otro de Calcuta	0,8924	0°49'	-	89%	insol.	0,9vol.	-
5(1911) 2900	Java	-	-	-	77 a 87,2%	insol.	insol.	insol.
7(1913) 1682	Indias Occi- dentales	0,870 a 0,912	-1° a -0° 12'	1,4825 a 1,4885	53% a 83%	insol.	insol.	insol.
8(1914) 1987	Sumatra	0,883	-0° 8'	-	77%	-	-	-
7(1913) 1402	India	0,8973 a 0,9109	-0°2' a -0°4'	-	72% a 81%	sol.en 10 vol.	-	-
10(1916) 1908	Formosa (Asia)	0,8829	0°1 a - 0°1	1,4850	64%	insol.	insol.	insol.
15(1921) 1964	Sevchelles	0,883	-0° 12'	1,486	78,5%	insol.	0,9vol.	-

15(1921) 1964	Seychelles	0,883	-0: 12'	1,486	78,5%	insol.	0,9vol.	-
19(1925) 873	Africa Central	0,8976	inactivo	-	89%	insol.	insol.	0,2
23(1929) 2536	Congo	0,8853	0:5'	-	75%	insol.	0,4vol.	0,1
24(1930) 2238	Caúcaso	0,876 a 0,9215	-2:2' a 12:75'	1,4812 a 1,4892	51,6% a 65%	-	insol.	-
24(1930) 3083	Sicilia	0,8748	0:24'	1,486	68%	sol.	sol.	sol.
25(1931) 4086	Somalia Italiana	0,901	1	1,485	79%	3vol.	-	-
30(1936) 4130	Calabria	0,8695 a 0,8922	inactivo	1,482 a 1,4910	61 a 79%	insol.	insol.	0,3
30(1936) 3583	Japón	0,916	0:88'	1,48452	60 a 70%	-	-	-
31(1937) 4146	Proctetora- do de Uganda	0,8816 a 0,8784	-0,09: a -0:11'	1,4842 a 1,4839	72%	-	1,2 vol.	-
(7)	Mayotte	0,8917	0:22'	-	87%	insol.	insol.	insol.
32(1938) 6397	Otro de Sicilia	0,875 a 0,880	- 4:5'	-	65 a 70%	sol.	sol.	sol.
36(1942) 5614	Puerto Rico	0,850 a 0,900	-	-	78% a 86,5%	3vol.	-	-
31(1937) 2750	Ubangi	0,8875- 0,8960	-	-	71% a 76%	-	-	-
(7)	Celand	0,8973 a 0,9109	-0:2' a 0:4'	-	72,2% a 81,5%	insol.	-	-
(4)	Indias Orientales	0,899 a 0,905	1:25' a - 5'	1,4825- 1,4885	70 a 85%	3vol.	-	-
	Sur de Misiones (Rep.Arg)	0,88111	0,1	1,4871	71,3%	0,2	0,2	0,6

soluble en el mismo, aunque fué tomado este dato con cierta reserva por considerarse que su solubilidad variaba con el tiempo, siendo esta mucho mayor en el producto recientemente destilado y en este complejo asunto surgieron dudas también respecto al comportamiento del tipo Oriental frente al alcohol de 70%.

Stapf en un admirable trabajo sobre los *Cymbopogon* grasses llegó a la conclusión de que el lemon-grass soluble era obtenido del *Cymbopogon flexuosus* y el insoluble del *citratu*s.

Los químicos del Instituto Imperial Británico a su vez aseguraron que estas anormalidades observadas eran consecuencia directa de los métodos de extracción aplicados; así, decían que los aceites obtenidos por destilación con vapor eran en su gran mayoría insolubles.

Estas afirmaciones no tuvieron, no obstante, mucha consistencia. Parry observó más tarde que el aceite de lemon-grass de las Indias Occidentales presentaba una considerable disminución de citral con el tiempo y así mismo una pronunciada tendencia a ser menos soluble. Dosado el contenido de citral antes de ser embarcado rumbo a Europa y luego en dicho continente se ha visto que hay una pérdida de 3 a 5 % o más a veces, entre las dos determinaciones. En cuanto al problema de la insolubilidad opina dicho autor que las diferencias encontradas dependen de los diferentes tipos de grass usados, y también de sus condiciones de cultivo.

De Jong observó que el aceite de Java era, inmediatamente después de obtenido, soluble en dos volúmenes de alcohol de 70%, que la solubilidad disminuía considerablemente luego de unos pocos días. Si se repetía la experiencia luego de un tiempo prolongado se formaba una turbidez acentuada que concluía por separar en dos capas

////

el alcohol y parte del aceite. Para explicar el fenómeno él excluye categóricamente la influencia de la oxidación, basándose en el hecho de que el aceite se insolubiliza también con el tiempo aún cuando se le haya protegido convenientemente de la acción del aire, y asegura que la causa determinante de la insolubilidad reside en la polimerización de ciertos terpenos, posibles componentes del aceite, asegurando que el cambio tiene lugar rápidamente cuando el aceite es calentado a 100° C.

La mayoría de los químicos están de acuerdo en expresar que el citral es el único aldehído presente en el aceite de lemon-grass con la excepción de trazas de un aldehído isomérico, de n-decíl-aldehído y citronelal.

Mucho se ha dicho respecto a la posible presencia de otros aldehídos isómeros del citral pero Doebner ha demostrado de manera concluyente que en los aceites de lemon-grass existe el citral solamente en forma de geranial (α) y neral (β), es decir que constituye la mezcla de dos cuerpos que son estereoisómeros (3).

En general se han logrado aislar en algunas esencias trazas de un isómero del citral de densidad, 0,908, y también trazas de decíl-aldehído.

Los tipos de aceites de lemon-grass más generalizados y mejor estudiados en el mundo entero son los originarios de las Indias Orientales y Occidentales. Muy pocos son los análisis de este aceite que se conocen.

De acuerdo con Finnemore (4) la esencia de las Indias contiene:

Citral (mezcla de α y β)	:	más de 70%
Decíl-aldehído	:	trazas

////

Citronelal	: trazas
Metilheptenona	: 1 a 2 %
Geraniol	: 4 a 6 %
Terpenos	: 5 a 6 %

Los terpenos están representados por dipenteno, limoneno y p.cimeno probablemente. El geraniol también se encuentra formando ésteres.

Otro análisis bastante completo de cierto tipo de lemongrass es el que corresponde a uno originario del Africa Ecuatorial (5), en el cual fué hallado mirceno, dipenteno, canforeno, biciclocanforeno, terpenos monocíclicos, sesquiterpenos, metilheptenol, linalol, geraniol, nerol, farnesol, isopulegol, alcoholes libres o combinados con ácido valérico, ácidos caprílico, cáprico, citronélico, geránico y nérico; aldehídos: furfural, valeraldehído o isovaleraldehído, metilheptenona, citronelal, decil-aldehído, α y β citral, y dihidro pseudoionona, farnesal; eugenol y trazas de otros fenoles.

Los porcentajes hallados son:

Citral (bisulfito)	: 65 a 86 %
Mirceno	: 12 a 20 %
Metilheptenona	: 0,2 a 0,3 %
Alcoholes	: 1 a 1,5 %
Sesquiterpenos	: 1 %
Otros constituyentes	: menos de 0,1 %
Residuo no examinado	: 4 %

Otro originario del Cáucaso (6) presenta:

Número de ácido	: 11,04 a 14,4
Número de éster	: 19,10 a 39,16

////

Citral (α y β)	: 55 %
Decilaldehído	: 2 %
Geraniol	: 3 %
Nerol	: 1,5 %
Mirceno	: 8,5 %

Brooks a su vez ha descrito un aceite de una especie desconocida de *Andropogon* (4) que contiene:

Citral	: 72 %
Geraniol	: 12 %

El origen de éste son las Islas Filipinas.

A su vez Otto (7) nos informa acerca de uno de Malabar:

Citral	: 75 a 84 %
Neral	: 6 a 7 %
Citronelal	: 7 a 8 %
Geraniol libre	: 4 %

También contiene metilheptenona, ésteres caproico y cáprico del geraniol y terpenos (limoneno y dipenteno).

////

Características de los componentes hallados en aceites de lemon-grass

Los componentes principales de los aceites esenciales de lemon-grass son los aldehídos y de éstos el citral, que se encuentra formando una mezcla de geranial y neral, mientras que los demás compuestos de este tipo sólo han sido hallados en cantidad insignificante: citronelal y decilaldehído entre ellos.

Cetona existe hasta hoy solo una conocida: la metilheptenona.

De alcoholes primarios solamente ha sido identificado el geraniol y en cuanto a los terciarios existen algunas referencias respecto a la posible presencia del linalol.

En cuanto a los terpenos se cita la existencia de dipenteno, quizá de limoneno y la más problemática ya de cimeno. El mirceno se ha logrado aislar en algunos aceites de distintas regiones en cantidades relativamente importantes.

Es probable también la existencia de pequeñas cantidades de ésteres, especialmente del geraniol, y muchas más pequeñas aún de ácidos libres.

Citaré a continuación las principales características de los distintos componentes (8a), (9), (10).

Citral. El citral puede considerarse como la mezcla de dos estereoisómeros: el geranial ó citral propiamente dicho (α citral) y el neral (β citral). Los dos isómeros se encuentran formando parte del aceite de lemon-grass, donde constituyen más del 70% en peso.

Comercialmente es de gran importancia para la fabricación de las iononas y otros compuestos.

Es el citral un líquido incoloro o debilmente amarillento

////

PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPONENTES DE LOS DISTILADOS ACELICOS DE LEON-GUASO

Componente	Indice re- fracción 20°	Peso Esp. a 20°	Poder rotatorio	Punto ebul. 760 mm. Hg.	Punto ebull. 10 mm. Hg.
Citral	1,48752	0,8868	inactivo	228°	104,40°
Citronelal	1,4485	0,855	13,09°	206,93°	83,65°
Decil-aldehído	1,4287	0,8502	inactivo	208,25°	90,25°
Metil-heptenona	1,43805	0,860	inactivo	173,11°	58,73°
Geraniol	1,4766	0,8894	inactivo	229,65°	111,20°
Linalol	1,46238	0,8622	-3 a -17°	198,03°	84,40°
Dipenteno	1,4727	0,8402	inactivo	177,6°	57,50°
d-limoneno	1,47428	0,8411	126°	177°	57,01°
Mirceno	1,4722	0,8047	inactivo	171,6°	54,35°
p-cimeno	1,4904	0,8570	inactivo	176,08°	56,90°

to. En el comercio su densidad es ligeramente superior a la indicada en el cuadro precedente debido a pequeñas cantidades de impurezas.

La destilación del citral en presencia de iodo en la proporción de 1 mol del primero y 1 gramo del segundo da como resultado p.cimeno con un rendimiento de 68%.

Oxidando a su vez el citral con permanganato de potasio o mezcla sulfocrómica da acetona y ácido levulínico. Si en cambio se tratara con óxido de plata en alcohol diluído se produciría ácido geránico con un rendimiento de 70%.

La acción del clorhidrato de semicarbazida más acetato de sodio produce una mezcla de geranial semicarbazona (p. f. 164°) y de neral semicarbazona (p.f. 171°) fundiendo la mezcla a 132°. Si se efectuara la misma experiencia pero excluyendo la presencia de acetato de sodio precipitaría solamente la geranial semicarbazona.

Ambas semicarbazonas pueden separarse con un tratamiento con éter en la forma que se verá más adelante.

Con 2-4 dinitro fenil-hidrazina da 2-4 fenil hidrazona de punto de fusión 116 que cristaliza en cristales amarillos en medio alcohólico.

El geranial con clorhidrato de semicarbazida en medio acético da la semicarbazona (rendimiento 60 a 70%) en forma de agujas que pueden ser recristalizadas en alcohol metílico y cuyo punto de fusión es 164° y con 2-4 dinitro fenil-hidrazina da la geranial 2-4 dinitro fenil hidrazona: cristales rojos que pueden recristalizarse en alcohol (108°-110°).

El neral con el clorhidrato de semicarbazida da su correspondiente carbazona (p.f. 171°) y con el otro reactivo mencionado la 2-4 fenil hidrazona, cristales rojos que recristalizados con alcohol tienen un punto de fusión igual a 96°.

////

Con solución de bisulfito sódico o con sulfito sódico forma el citral un compuesto cristalino que puede ser tratado con solución de hidróxido de sodio y regenerar de esta manera el citral, siempre y cuando se efectúe la experiencia en ciertas condiciones especiales. Es el método seguido precisamente en este trabajo para lograr aislar el citral.

Citronelal. Este aldehído se encuentra en apreciables proporciones (30 a 50 %) en el aceite de citronella, y en ciertas clases de aceites de geranio. En el aceite de lemon-grass estudiado en este trabajo no pudo ser identificado. La bibliografía nos indica la existencia de trazas en algunos de los aceites de este tipo y solamente en uno descrito en el libro de Otto (7) se encuentra este aldehído en un 7%.

Se le encuentra también en el aceite de *Eucalyptus maculata* (var. *citriodora*).

Presenta un compuesto isomérico que se conoce con el nombre de rodinal.

El citronelal es un líquido oleoso e incoloro.

Por la acción de agentes reductores (amalgama de sodio), es convertido en el alcohol isopulegol.

Forma compuestos de adición con el bromo.

Oxidándolo con permanganato de potasio dá acetona, y con aire a la temperatura ambiente también se oxida convirtiéndose en ácido citronélico.

El citronelal diluído en alcohol y tratado con clorhidrato de semicarbazida (disuelto en agua) y solución de acetato de sodio dá un sólido, que recristalizado en cloroformo posee un punto de fusión igual a 83° - 84°.

////

Con 2-4 dinitro fenil-hidrazina dá la 2-4 fenil hidrazona correspondiente: cristales amarillos, recrystalizables en alcohol de punto de fusión 78° ó bien 76,5° si se recrystalizan en ácido acético diluído.

La citronelal dimedona también previa recrystalización en alcohol diluído presenta un punto de fusión entre 77° y 79°.

n-Decil-aldehído. Es un constituyente normal de los aceites de rosa y de naranja y se le usa en perfumería.

En algunos aceites de lemon-grass se le ha logrado aislar, pero siempre en pequeñísimas cantidades.

Con solución saturada acuosa de bisulfito de sodio dá el correspondiente compuesto de adición bisulfítico, que se descompone con carbonato de sodio, propiedad que se usa para separarlo del citral y del citronelal.

Oxidado con aire, ó bien con solución de permangato de potasio dá ácido cáprico.

Bajo la acción de halógenos ó hidrácidos polimeriza en un sólido blanco cuyo punto de fusión es 43°.

Calentándolo con ácido pirúvico y β naftilamina da el ácido α -n-nonilnaftacinaconínico que cristaliza de alcohol y de mezcla de ácido fórmico y alcohol metílico (p.f. 237°).

Forma el decilaldehído varios compuestos de precipitación cristalizables, así por ejemplo con hidroxilamina da la decilaldoxima, recrystalizable en alcohol metílico (p.f. 69°).

La n-decilaldehído semicarbazona tiene un punto de fusión igual a 102° y la tiosemicarbazona 99° a 100°.

La n-decilaldehído 2-4 dinitrofenilhidrazona forma cristales amarillos que funden a 104° y la n-decilaldehído dimedona que

////

puede recristalizarse en alcohol diluído funde a 91,7°.

Metilheptenona. Esta cetona no saturada puede encontrarse presente en los distintos aceites de lemon-grass en proporciones que oscilan entre 1 y 4%. Se extrae de la fracción destilable a 180° con solución de bisulfito de sodio y posterior tratamiento con solución de hidróxido de sodio para regenerarla.

Es un producto de descomposición del citral con los álcalis.

Es también el resultado de la destilación del anhídrido cineólico.

Su semicarbazona funde a 135° y la p.nitrofenilhidrazona lo hace a 103,5° - 104°.

Se encuentra también la metilheptenona en el aceite de palma y de citronella de Ceilán.

Geraniol. Es un alcohol primario de cadena abierta, isómero con el linalol, que es terciario.

Es el principal componente del aceite de geranio y del de palmosa. Es también uno de los principales constituyentes del aceite de rosa y también del aceite de citronella. Se le encuentra también, pero ya en cantidades muy pequeñas en los aceites de lavanda, lemon-grass y otros de menor importancia.

Cuando se encuentra en cantidades no menores de 25% puede ser aislado convirtiéndolo en un compuesto cristalino derivado del cloruro de calcio.

Puede ser preparado en gran escala por destilación del aceite de geranio o pelargonio a presión reducida y calentar la fracción que destila entre 120° y 130° en un autoclave con anhídrido acético. Los ésteres resultantes son fraccionados, destilados, y la

////

fracción entre 127° y 132° (consiste generalmente en acetato de geranilo) saponificado con álcali y el geraniol libre fraccionado al vacío.

Es el geraniol un líquido incoloro con un delicado olor a rosas, pero generalmente este fino olor es impurificado por el aceite del cual fué extraído.

Oxidándolo con ácido crómico forma el citral y calentándolo con agua en un autoclave a 200° se le puede convertir parcialmente en geranial.

Sus ésteres son muy importantes, en particular el acetato.

Oxidándolo con permanganato de potasio seguido de óxido crómico y ácido sulfúrico, forma acetona y ácido levulínico.

Disuelto en cloroformo y tratándolo con bromo da el derivado tetrabromado.

Entre los principales compuestos del geraniol que favorecen su identificación tenemos: el p.nitrobenzoato de geranilo (p.f. 35°), el 3-5 dinitro benzoato de geranilo (p.f. 62° - 63°), el ftalato ácido de geranilo que se obtiene calentando a 100° geraniol, benceno y anhídrido ftálico (p.f. 47°), el 3-nitroftalato de geranilo (p.f. 117°), el α naftil carbamato de geranilo (p.f. 47°-48°) y el difenil carbamato de geranilo, fácilmente cristalizable en eter de petróleo en agujas que tienen un punto de fusión igual a 82°.

Linalol. Es un alcohol terciario, isomérico con el geraniol de cadena abierta y ópticamente activo. Es el principal constituyente del aceite de linaloe, existiendo también, al estado libre o formando ésteres, en los aceites de petitgrain, bergamota, coriandro, lavanda, nerolí, Asarum Canadense, etc.

////

Es un aceite incoloro de olor agradable, levógiro (su isómero dextrógiro es el coriandrol).

La purificación de linalol es extremadamente difícil por lo cual el poder rotatorio no ha podido determinarse en forma exacta.

Oxidándolo con dicromato de potasio y ácido sulfúrico forma citral y si la oxidación se efectúa con permanganato de potasio, seguido de óxido crómico y ácido sulfúrico se produce acetona y ácido levulínico.

Calentándolo con sodio da lugar al correspondiente linalato sódico.

Sus principales derivados tendientes a identificarlos son el p-nitrobenzoato de linalilo (p.f. 70°), el fenil carbamato de linalilo (p.f. 65° - 66°) y el α naftil carbamato de linalilo (p.f. 53°).

No puede ser el linalol valorado por acetilación porque se descompone durante el proceso.

Limoneno. Es un constituyente frecuente de los aceites esenciales. Es un líquido que posee un agradable olor a limón.

Entre sus compuestos con miras a su identificación citaré el tetrabromuro de limoneno: tratando una solución de limoneno en éter en una parte de alcohol amílico o acetato de etilo precipita (54% de rendimiento) el tetrabromuro de dextro o levo limoneno (p.f. 104°) según el poder rotatorio del limoneno primitivo.

Tratándolo con éter y gas clorhídrico se forma clorhidrato de dipenteno (p.f. 50°), idéntico al que se forma con el dipenteno.

El d-limoneno por acción del nitrito de amilo y del ácido acético en frío, y posterior tratamiento de una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido acético y por último de alcohol da

una mezcla de α y β nitrosocloruros de d-limoneno, que pueden ser separados.

Dipenteno. Constituye el dipenteno una mezcla por partes iguales de dextro y levo limoneno. Se encuentra en pequeñas cantidades en diversos aceites esenciales: bergamota, turpentina, hinojo, etc. Se le puede encontrar también en cantidades reducidas en el aceite de lemon-grass.

El tetrabromuro de dipenteno tiene un punto de fusión $123^{\circ} - 124^{\circ}$, pudiéndose obtener siguiendo distintas técnicas que serán citadas más adelante.

El tetrabromuro de dipenteno puede separarse del tetrabromuro de limoneno aprovechando sus distintas solubilidades en acetato de etilo.

Cimeno. Es el principal constituyente del aceite de *Thymus serpyllum*, se encuentra en pequeña proporción en otros aceites y en cuanto al lemon-grass algunos autores afirman haberlo identificado.

Es un líquido incoloro, de agradable olor a limón, tratándolo con mezcla sulfo-nítrica a baja temperatura ($- 10^{\circ}$ a $- 15^{\circ}$) se logra separar el 2-6 dinitro paracimeno, que cristalizado en alcohol metílico funde a 54° .

En frío, la acción del bromo, en presencia de aluminio con el cimeno, da lugar a la formación de penta bromo tolueno, agujas incoloras, que recrystalizan en benceno y que tienen como punto de fusión 280° .

Mirceno. Este hidrocarburo ha sido hallado también en algunos aceites esenciales de lemon-grass.

Muestra este terpeno una gran tendencia a la resinifica-

////

ción y difícilmente combina con cuatro átomos de bromo.

Con alcohol y sodio es convertido en dihidromirceno.

Un compuesto importante para su identificación es el tetrabromuro de dihidromirceno que funde a 87°.

Métodos generales de extracción de los aceites esenciales. Consideraciones acerca de la extracción del aceite de lemon-grass

Los métodos generales de extracción de aceites esenciales son los siguientes (8 b):

- a) Estrujado o expresión; como los aceites de limón y bergamota.
- b) Por destilación con agua, o bien por pasaje de una corriente de vapor a través del material a ser extraído. Este es el método más comunmente aplicado.
- c) Por solución en un aceite fijo; como el aceite de oliva por ejemplo. Los perfumes de ciertas plantas muy delicadas son extraídos de esta manera.
- d) Por extracción; con un solvente volátil y recuperación del mismo por destilación. Este proceso es solamente usado en el caso de aceites que no pueden ser expuestos a altas temperaturas.
- e) Por fermentación y destilación: aplicables a un sinnúmero de plantas que en sí no contienen perfume alguno y son hasta inodoras, pero con un tratamiento previo apropiado dan perfumes empleando determinados procedimientos de fermentación.

(11) Estrujado o expresión. Se reduce casi exclusivamente este procedimiento a la obtención de los aceites etéreos de ciertos frutos cítricos. El estrujado de estos aceites se verifica principalmente en una escala muy intensa, por lo menos así era antes de la guerra,

////

en Sicilia y Calabria.

El procedimiento es sencillo y casi debe calificarse de tosco y da también tan solo un rendimiento muy malo en aceite; en ningún caso agota el total de la fruta. Pero los aceites obtenidos reproducen el olor de las cáscaras de un modo tan natural como apenas puede conseguirse con los demás procedimientos.

El método más sencillo es la expresión de los aceites con la mano. Se distinguen así varios procedimientos:

a) cortado el fruto de limón o bergamota se le quita a la parte interior, y la cuarta parte de la cáscara se aprieta con una esponja. Esta absorbe el aceite exprimido y de cuando en cuando se la deja libre del aceite y del jugo absorbido exprimiéndola en un recipiente metálico.

b) en el llamado procedimiento de las agujas son las cáscaras cortadas en diversas partes, apretadas en un aparato especial y las células que contienen el aceite son abiertas por 150 agujas de latón de 1 cm. aproximadamente de longitud, con lo cual puede el aceite mezclado con el jugo de las células escurrir hacia afuera.

Las mezclas de aceite etéreo y jugos obtenidos en los dos procedimientos se dejan reposar en recipientes metálicos; después el aceite que sobrenada se recoge y se purifica por clarificación y filtración.

Ahora bien en grandes fábricas estos procesos primitivos han sido substituídos por la compresión mecánica en prensas hidráulicas.

Destilación. Estando por lo general los aceites esenciales almacenados en el vegetal en ciertas células llamadas oleíferas, estas células deben ser abiertas para ser así accesibles a la destilación por

////

por vapor.

Las hierbas, hojas, raíces, serán pues cortadas; las semillas serán trituradas en molinos trituradores; las maderas molidas en molino de bolas o raspadas.

Para la obtención racional de los aceites es necesario que los materiales vegetales bien conservados sean llevados a la destilación inmediatamente después de la trituración, y ésta realizada con toda la rapidez que fuera posible.

Existen distintos métodos de destilación, pero todos se fundan en el hecho que todo compuesto químico orgánico forma con el vapor de agua mezclas de vapores saturados que destilan a una temperatura mucho más baja que la que corresponde al punto de ebullición del compuesto.

La destilación puede ser:

a) acuosa: en un alambique de destilación que contenga agua fría o caliente se incorporan los elementos vegetales.

Por calefacción directa o indirecta, se hace que el agua se evapore y se expulse el aceite etéreo de los materiales vegetales. El agua que se va perdiendo por la destilación es repuesta por un inyector, con la cual se efectúan adiciones de agua que ha pasado en la destilación.

b) destilación por vapor: el material vegetal se encuentra seco sobre un fondo perforado o, cuando se trata de grandes cantidades se distribuye en varios fondos y es puesto así en contacto con el vapor desarrollado en la caldera con la tensión correspondiente.

El vapor debe introducirse lo más seco posible y conservarse también seco durante la destilación: se trabaja siempre por lo tanto con vapor a tensión. Por medio de la destilación con vapor se rectifican también por lo general los aceites brutos obtenidos de

las partes vegetales.

c) destilación acuosa y por vapor combinadas: los materiales sometidos a la destilación en seco por capas sobre los fondos perforados haciendo hervir agua colocada debajo de estos fondos por la introducción de vapor a tensión, o por calefacción con camisa de vapor, constituyen la base de este método que ofrece muchas ventajas para ciertos materiales que se descomponen menos que en la destilación con vapor, ya que se desarrolla uniformemente, y sin tensión sobre toda la superficie repartiéndose también uniformemente por todo el espacio. En cuanto al consumo de vapor este método es intermedio entre la destilación acuosa (la más cara) y la destilación por vapor.

Cual de estos tres métodos es el preferible dependerá de la naturaleza del material y deberá ensayarse en cada caso determinado, haciendo constar asimismo que tanto la destilación acuosa como la de vapor pueden también ejecutarse a presión reducida.

Por solución en un aceite fijo o maceración. Sistema ya conocido desde la antigüedad. Plinio cita la obtención de aceite de rosas tratando estas flores con grasas o aceites grasos.

En el sur de Francia se emplea una mezcla grasa preparada y depurada de una manera especial (30 grs. de grasa de buey y 70 grs. de grasa de cerdo). Recientemente en lugar de grasas animales suele usarse aceites vegetales (aceites de oliva, etc.), así también como parafina sólida y líquida, o vaselina que no necesitan ninguna nueva preparación anterior. Los aceites minerales, en particular, tienen ciertas ventajas sobre las grasas animales, pues estas últimas se enrancian con un largo almacenaje, mientras que los preparados con aceites minerales son más resistentes.

El procedimiento de maceración consiste así en lo si-

////

guiente: por lo general la extracción se hace en ciertos tipos de flores, de tal manera que estas son cortadas y sometidas durante un cuarto de hora aproximadamente a la acción de la grasa caliente en grandes cubas, se deja reposar 24 a 48 horas y luego se procede a filtrar siempre en caliente y finalmente son las flores estrujadas en prensas hidráulicas. Las tortas prensadas se digieren en agua caliente y después son de nuevo exprimidas en caliente. La mezcla de grasas líquidas, agua y jugo de plantas, extraída por la presión, es separada por decantación, y la grasa perfumada así obtenida se reúne con la cantidad principal. A la grasa o aceite obtenido por la presión se le agregan nuevas flores.

Este procedimiento se repite hasta saturación de la grasa con el aroma de las flores.

Extracción con solventes volátiles. Los más empleados son el éter, cloroformo, éter de petróleo, etc. Por medio de una separación cuidadosa del disolvente se obtiene por este procedimiento lo que se conoce con el nombre de "esencias concretas". No puede la materia prima en este procedimiento ser triturada o prensada. La penetración del agente de extracción en las flores no secas no puede ser perfecta pues el disolvente no puede ser mezclado con agua.

Tiene particular importancia la elección del agente empleado en la extracción. Para cada vegetal o flor es menester encontrar el disolvente apropiado. Como en la concentración de los extractos toda impureza del disolvente queda definitivamente en el extracto obtenido y lo impurifica, los agentes de extracción deben ser cuidadosamente depurados antes de su empleo, tratándolos por agentes químicos y fraccionándolos sobre parafina sólida. Dada la cantidad sumamente grande del disolvente que es preciso emplear en la extrac-

////

ción, en proporción con la pequeña cantidad de esencia, las cantidades más insignificantes de impurezas se amontonarían finalmente de tal modo en la concentración, que excederían en mucho a la cantidad total de esencia y sólo podrían ser separadas de los aromas con gran dificultad.

Los aparatos a su vez deben ser cuidadosamente contruídos y en particular deben cerrar herméticamente con el mayor cuidado por el peligro de incendio, evitándose también así la pérdida de disolvente que por su empleo repetido va adquiriendo cada vez mayor valor hasta un cierto grado.

Fermentación y destilación. Cualquiera de los procedimientos anteriores podrían ser aplicados cuando los aceites etéreos se encontraran almacenados en células oleíferas en las partes vegetales. Pero cierto número de plantas que no tienen perfume alguno y son hasta casi inodoras, con un tratamiento previo de fermentación dan sustancias altamente perfumadas. Estos vegetales contienen en general ciertos tipos de glucósidos que solamente cuando son desdoblados adquieren la propiedad de perfumar. Los elementos capaces de producir el desdoblamiento de estos glucósidos casi siempre se encuentran en la misma planta.

Las partes vegetales deben primero ser desmenuzadas cuidadosamente con agua y quedar en reposo durante largo tiempo para favorecer así la acción de la diastasa. Si entonces se destila el material así preparado se logra obtener las sustancias formadas durante el proceso fermentativo. Los ejemplos más conocidos de este método de fabricación son la esencia de mostaza y el aceite de almen-
dras amargas.

////

Obtención de la esencia de lemon-grass

La obtención del aceite esencial de lemon-grass se efectúa comunmente por destilación por arrastre con vapor de agua. Este es el método que también se sigue en nuestro país.

La extracción se hace en forma directa con vapor sobre el pasto, empleándose una caldera generadora de vapor necesario para el alambique, del cual se destila la esencia, se colocan los vasos florentinos, donde el aceite se separa del agua, pasando el primero luego a recipientes de decantación para eliminar el agua que aún pueda tener, así también como otras impurezas que puedan acompañarle.(12)

PARTE EXPERIMENTAL

Antecedentes de la muestra

Este trabajo fué efectuado con una muestra de 300 cm³ de aceite esencial de lemon-grass gentilmente cedidos por la firma Cominco y Cía. La procedencia del mismo es la gobernación de Misiones y su obtención fué lograda sobre las plantas cosechadas durante el período Marzo-Abril de 1948.

El método de obtención empleado fué el de destilación por arrastre con vapor de agua, cuya técnica ya citamos en la pág. 24 y las consideraciones inherentes al rendimiento obtenido también han sido analizadas en pág. 2 de esta tesis.

CARACTERISTICAS FISICAS

Resumen de las propiedades físicas determinadas

Peso específico 20° C :	0,8811
Índice de refracción 20° C:	1,4873
Rotación óptica:	0,1
Sol. en alcohol 70%:	0,2 vol.
Sol. en alcohol 80%:	0,2 vol.
Sol. en alcohol 90%:	0,6 vol.

Métodos usados

En las determinaciones efectuadas se emplearon los métodos sugeridos por Guenther (13a).

////

Peso específico

Fué empleado el método del picnómetro, el más usado en aceites esenciales por ser el más conveniente y rápido.

Las determinaciones se hicieron a la temperatura de 29° y las correcciones respectivas teniendo como base la tabla que figura en (13 b) que especifica la variación del peso específico que sufren los aceites esenciales por grado centígrado. El factor correspondiente al lemon-grass es 0,00079 y mediante él el p.esp. fué expresado a 20°.

Índice de refracción

Para su determinación fué empleado el refractómetro de Abbé, cuya ventaja principal reside en la posibilidad de eliminar la dispersión por medio de un artificio compensador y determinar el índice de refracción para la luz de sodio con luz de día. Esto simplifica extraordinariamente el trabajo con relación a los instrumentos que exigen el empleo de la cámara oscura y aumenta la precisión de los resultados. Naturalmente prescindiendo del compensador puede determinarse también el índice de refracción para una luz monocromática cualquiera.

La observación efectuada a la temperatura ambiente fué corregida por un factor que figura en (13 c). Dicho factor (0,00044 para el lemon-grass) multiplicado por el número de grados que median entre la temperatura del refractómetro y la temperatura a la cual se expresa el índice de refracción y sumado o restado al dato leído según se haya trabajado a más o menos 20° C que es la temperatura con que lo expresamos, nos da el índice a 20°.

////

Rotación Óptica

Se sabe que gran cantidad de aceites esenciales en presencia de la luz polarizada tienen la propiedad de desviar el plano de polarización a la derecha o a la izquierda.

El ángulo de rotación depende de la naturaleza del líquido, la longitud del tubo, la longitud de onda de la luz y de la temperatura.

Las determinaciones fueron efectuadas usando un tubo de 5 cm. de largo, empleando luz de sodio y a la temperatura de 20°.

Solubilidad en alcohol

La solubilidad de la esencia fué ensayada en alcohol de 70%, 80% y 90% a la temperatura de 20°.

En un tubo graduado se coloca exactamente 1 ml. de aceite y se va agregando lentamente gota a gota el alcohol de la graduación ensayada y se observa el volumen en que se solubiliza el lemon-grass.

Se gastaron 0,2 vol. de alcohol de 70%, la misma cantidad del de 80% y 0,6 del de 90%, pues fué imposible volver a obtener una solución límpida por ulteriores agregados.

Para muchos la solubilidad del lemon-grass varía con el tiempo y se cree que la causa de la misma es la polimerización que sufren los terpenos. Todo lo relativo a las consideraciones hechas sobre el asunto están resumidas en la pág. 5 de este trabajo.

Residuo de evaporación

El residuo de evaporación está dado por el porcentaje de aceite no volátil a 100° C, durante 5 horas.

''''

En un cristizador de poca altura se efectuó la experiencia con 5 cc. del producto, obteniéndose valores muy altos e inexactos. Las consideraciones que hace Guenther (13 d) pueden a mi entender aplicarse perfectamente aquí, puesto que expresa que en ciertos aceites esenciales la determinación del residuo no volátil es dificultosa debido a que sustancias fijas tienden a retener a otras de mayor volatilidad. Sin duda la polimerización del citral y otros compuestos, forman en el lemon-grass sustancias que cumplen esa finalidad.

Destilación fraccionada

Se efectuó en el balón de Ladenburg. Fueron destilados 25 cc. de la esencia calentando con baño de aceite, y el fraccionamiento fué llevado a cabo lentamente, de manera que el destilado cayera gota a gota.

Los siguientes resultados fueron obtenidos (Gráfico I)

P. E. : 48°

Primera gota: 100°

	hasta 150°	150°-180°	180°-200°	200°-230°	Rdo.
cc.	1,2	1,2	3	17,1	2,5
% $\frac{cc}{cc}$	4,8	4,8	12	68,4	10
gr.	1,24	1,23	2,58	15,16	1,8
% $\frac{gr}{gr}$	5,6	5,59	11,7	68,9	8,7
n _{20°}	1.4955	1,4874	1,4843	1,4953	-

Otra determinación efectuada dió también resultados bastantes coincidentes con los anteriores; no la he consignado porque esta experiencia tiene solo un fin de orientación.

////

Gráfico I

Destilación en balón de Liebig.

Temp.

240

210

180

150

120

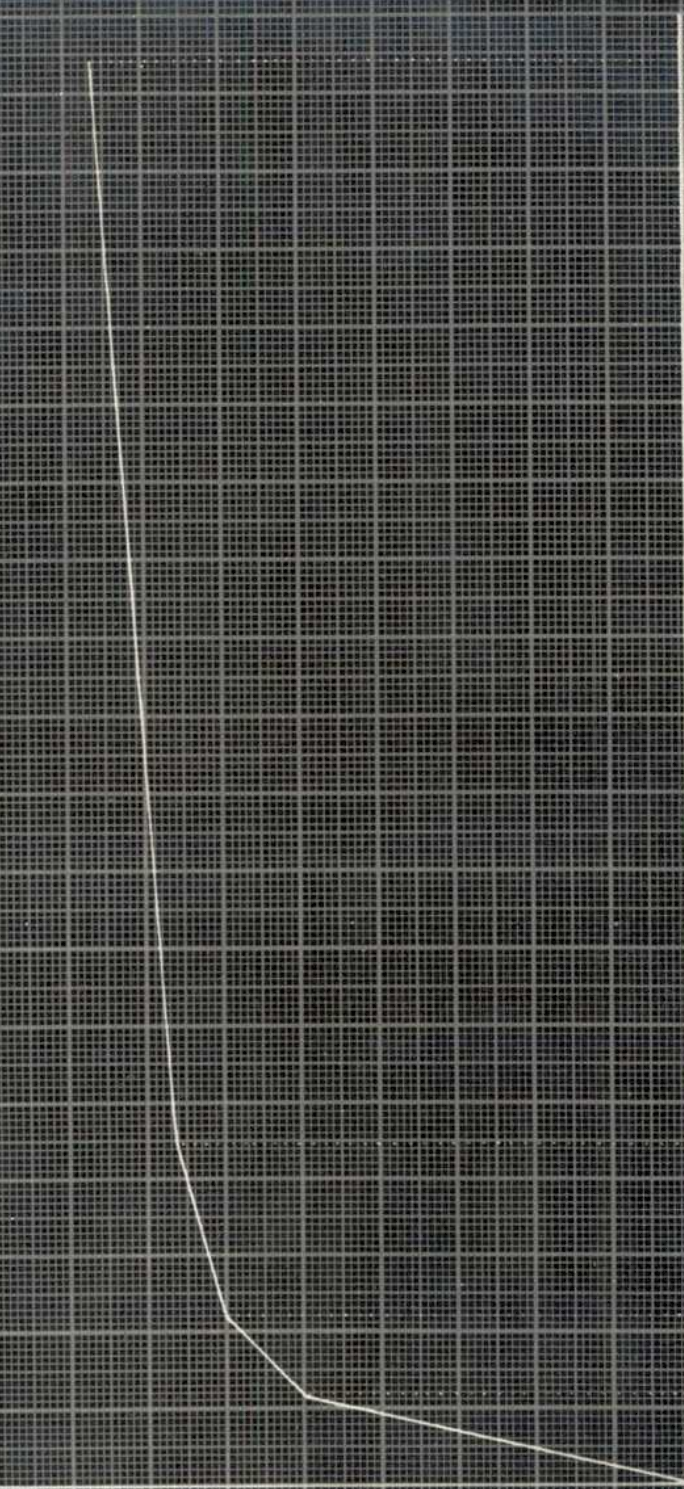
90

60

30

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

cc.



Algunas de estas fracciones destiladas fueron utilizadas para identificar la posible presencia de metilheptenona y citronelal como se verá más adelante.

////

CARACTERISTICAS QUIMICAS

Resumen de las determinaciones químicas efectuadas

Número de ácido:	0,84
% de ácidos libres (expresados en acético):	0,068
Número de éster:	4
% de ésteres (exp. en acetato de geranilo):	1,3
Aldehídos y cetonas (método hidroxilamina):	74,8
Aldehídos y cetonas (método sulfito):	71,3
Índice de acetilo:	12,5
% alcoholes totales:	3,21
% alcoholes libres:	2,65
% alcoholes combinados:	0,56
% alcoholes primarios totales:	3,08
Fenoles:	no se encontraron

Métodos usados

Para las determinaciones químicas del aceite esencial de lemon-grass se siguieron también las técnicas recomendadas por Guenther (13 e).

Número de ácido

Se trabajó con 2,5 grs. de aceite. En un erlenmeyer chico se coloca el aceite, 15 cc. de alcohol de 95 % y 3 gotas de solución de fenolftaleína. Se titulan los ácidos libres con solución 0,1N de hidróxido de sodio, añadiendo el álcali gota a gota y agitando continuamente el vaso. La aparición de un color rojizo que perdura durante 10 segundos es considerado el punto final de la reacción.

////

$$\text{N}^\circ \text{ de } \acute{\text{a}}\text{cido} = \frac{5,61 \cdot n}{m}$$

n: n° de cc. de sol. 0,1N de HONa

m: peso del aceite

$$\text{Acido libre} = \frac{m \cdot b}{100 w}$$

m: peso molecular del ácido

b: número de cc. de 0,1N de HONa usados en la neutralización.

w: peso del aceite en gramos

Número de éster

Se trabajó con 1,5 grs. de aceite. En un frasco de saponificación se coloca el aceite, 5 cc. de alcohol de 96% y 3 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína, y se neutralizan los ácidos libres con solución de hidróxido de sodio 0,1N.

Se agregan 10 cc. de solución 0,5N de potasa alcohólica y se calienta a baño maría durante 1 hora con condensador a reflujo. Luego se enfría y se titula con solución 0,5N de ácido clorhídrico. Se hace un ensayo en blanco paralelo.

$$\text{Número de éster} = \frac{28,05 \times \text{n}^\circ \text{ de HOK } 0,5\text{N usado en la sap.}}{\text{peso de la muestra en grs.}}$$

$$\% \text{ de éster} = \frac{n \cdot m}{561,04}$$

n: número de éster

m: peso molecular del éster

Determinación de aldehídos

Método de la hidroxilamina. Se siguió el método de Walther mejorado por Bennett (14 a).

////

5 grs. de clorhidrato de hidroxilamina en 9 cc. de agua caliente son tratados con 80 cc. de alcohol de 90%, luego se añade 2 cc. de solución de azul de bromofenol (0,1 gr. azul-fenol + 3 cc. solución acuosa $\frac{1}{20}$ normal de hidróxido de sodio y agua hasta volumen de 25 cc.) y en caso necesario se neutraliza el todo con solución alcohólica medio normal de hidróxido de potasio, y se completa el volumen con alcohol de 90% hasta volumen de 100 cc. Esto se conserva en buen estado largo tiempo.

Se trabajó con 2 grs. de aceite y 20 cc. de reactivo. La mezcla se agita y se valora el ácido clorhídrico liberado con solución medio normal de hidróxido de potasio. El contenido expresado en citral es % = $\frac{7,6 \times a}{s}$ siendo a : cc. de solución medio normal de hidróxido de potasio gastados y s : cantidad de aceite en gramos.

$$7,6 = \frac{\text{peso mol. citral}}{20}$$

La misma experiencia se repitió empleando como indicador naranja de metilo en lugar de azul de bromofenol. Los resultados de uno y otro método diferían, mientras con el azul de bromofenol se obtenía un porcentaje de 76,82 % de aldehído, con naranja de metilo resultaba 74,8%. De estos dos resultados el segundo es el que me merece mayor fé, pues la observación del punto final de la reacción, es decir el viraje del indicador resultaba sumamente dificultoso empleando el método original.

Por extracción con sulfito de sodio. Se trabajó sobre 10 grs. de esencia, la cual fué agitada con 200 cc. de la solución recomendada por Tiemann y mencionada por Guenther (15) (126 grs. de sulfito de sodio, 168 grs. de bicarbonato de sodio y 2 lts. de agua), siguiendo la técnica dada en (16).

La agitación se prolonga durante 5 ó 6 horas. La misma

////

se efectuó en nuestro caso, a baja temperatura, enfriando el recipiente exteriormente con hielo, luego se filtra el compuesto cristalino formado y es lavado repetidamente con éter. Se le coloca en otro vaso con 50 cc. de éter y es nuevamente agitado. Se añade lentamente 60 cc. de hidróxido de sodio al 10%. Cuando se ha agregado dicho volumen se sigue agitando unos pocos minutos y luego se procede a separar las dos capas formadas. La acuosa es sometida otra vez a la acción de 20 cc. de solución de hidróxido de sodio al 10%, previo agregado de 20 cc. de éter. Se efectúa una ulterior extracción con 20 cc. de éter a la capa acuosa residual y todas las soluciones etéreas se secan luego con sulfato de sodio anhidro y se evaporan en un baño a baja temperatura.

Determinación de alcoholes

Método de acetilación con anhídrido acético y piridina. Se trabajó con 1,5 grs. de aceite. En un vaso cónico de 150 ml. se mezclan la esencia y cantidad suficiente de mezcla acetilante: una parte de anhídrido acético y dos partes de piridina, de tal manera que finalmente queden en la proporción de 1 gramo de esencia por 3 gramos de mezcla.

Se efectúa un ensayo en blanco paralelo a la determinación.

Se enfría, luego de calentar de media a una hora con tubo a reflujo y se agregan luego 50 ml. de agua por la parte superior del tubo.

Se titula el exceso de ácido acético formado con solución de hidróxido de sodio normal o medio normal.

Los cálculos se efectúan como sigue:

$$\text{Indice de acetilo} = \frac{(N-n) 60}{n}$$

N: álcali normal gastado en el blanco

n: ml. de álcali normal gastados en la muestra acetilada

60: peso molecular del ácido acético

p : peso de la muestra

Dato corregido por acidez libre del aceite original:

$$I. \text{ acet. correg.} = I. \text{ acet.} + \frac{60 \cdot IA}{56,1}$$

$$\% \text{ alcohol} = \left(\frac{N-n}{p} + \frac{IA}{56,1} \right) \frac{M}{10}$$

La experiencia debe efectuarse en ausencia absoluta de agua, para lo cual el material debe estar perfectamente seco, la esencia secada con sulfato de sodio anhidro y la piridina y el anhídrido acético deben haber sido destilados recientemente.

Determinación de alcoholes primarios. Se efectuó sobre 2 grs. de esencia, con anhídrido ftálico, con el cual los alcoholes primarios forman un éster ftálico ácido.

La esterificación tiene lugar a la temperatura de 100°, para los alcoholes secundarios el tiempo requerido para la misma debe ser considerablemente aumentado, y en cuanto a los alcoholes terciarios no se observa reacción apreciable.

Es muy importante trabajar con anhídrido ftálico que no contenga ácido ftálico libre. Agitando 1 gramo de reactivo con 10cc de benceno y calentando a 40° debe formarse una solución bien clara, lo que indica la ausencia de ácido ftálico libre.

El procedimiento es el siguiente: 2 grs. de anhídrido ftálico y 2 grs. de aceite perfectamente pesados se mezclan con 2 cc. de benceno. Se calientan en un baño maría durante 2 horas agitando continuamente el recipiente. Se deja enfriar durante 30 minutos.

////

Se añaden 70 cc. de solución de hidróxido de potasio 0,5N cuidadosamente medidos con bureta. Se agita fuertemente durante unos minutos. Se titula el exceso de álcali con solución de ácido clorhídrico 0,5N usando fenolftaleína como indicador.

Se efectúa un ensayo en blanco, siguiendo el mismo procedimiento con la sola omisión del aceite.

El cálculo del porcentaje de alcohol primario está dado por la fórmula: $\frac{m (b-a)}{20 w}$

m: peso molecular del alcohol primario (154:geraniol en nuestro caso)

b: número de cc. de hidróxido de potasio 0,5N gastados en el blanco

a: número de cc. de hidróxido de potasio 0,5N gastados en la determinación

w: peso del aceite en gramos

Método con cloruro de acetilo y dimetil anilina. En vaso cónico de tapa esmerilada enfriado con hielo se colocan: 10 ml de aceite previamente secado con sulfato de sodio anhidro. Una vez frío el aceite se agregan 20 ml. de dimetil anilina pura. Se mezcla bien y se agregan 8 ml. de cloruro de acetilo y 5 de anhídrido acético (actúa como disolvente para evitar la cristalización de la masa reaccionante). Se enfría unos minutos. Luego se deja a temperatura ambiente por media hora. Calentar en baño de 40° C por tres horas. El aceite acetilado se lava con 75 ml. de agua helada tres veces. Luego con porciones de 25 ml. de ácido sulfúrico al 5% para eliminar la dimetil-anilina, y más tarde con carbonato de sodio al 10% para eliminar el ácido.

Finalmente con agua destilada hasta reacción neutra. Se separa el aceite.

Se seca con sulfato de sodio y con una parte exactamen-

////

te pesada se determina el índice de éster (con hidróxido de potasio medio normal).

$$\% \text{ alcohol libre} = \frac{\text{ml.HOK medio normal} \times \text{P.M.alcohol}}{20 (\text{p-ml HOK} \frac{N}{2} \times 0,021)}$$

p: peso del aceite acetilado, en nuestro caso 4,93 grs.

$$\% \text{ de alcohol total} = \frac{A \times \text{P.M. alcohol}}{20 [B-(A \times 0,021)]} \quad (1 - E. 0,0021)$$

A: cc. de álcali medio normal requerido para la saponificación

B: peso del aceite acetilado

E: % de ésteres del aceite original

Consideraciones acerca de los métodos para determinar alcohol. En los métodos de acetilación (anhídrido acético y piridina, y cloruro de acetilo con dimetil anilina) fué necesaria la eliminación de aldehídos porque sino los resultados obtenidos daban un apreciable error por exceso. Se los eliminó con solución de bisulfito de sodio,

Es digno de destacar que los tres métodos empleados dieron resultados muy semejantes, lo que confirmaría la existencia en el lemon-grass de alcoholes primarios solamente, porque el primer método (anhídrido acético y piridina) no es recomendable para la determinación de terciarios, el segundo (anhídrido ftálico) es exclusivo de los primarios y el tercero (cloruro de acetilo y dimetil anilina) se le usa en determinar alcoholes totales, debido a su reconocida acción sobre los terciarios (el linalol en particular).

Investigación de fenoles

A una solución normal de hidróxido de potasio (aproximadamente 50 ml.) se agregan 10 ml. de aceite y se agita bien, ca-

////

lentando 10 minutos a baño maría. Una vez frío se extrae el aceite no combinado con éter. Luego con ácido mineral (clorhídrico al 20%) se liberan los fenoles y se les extrae con éter. Se lava bien y se secan con sulfato de sodio anhidro. Se pasa la solución etérea a un cristizador, se evapora el éter a baja temperatura; el residuo estará constituido por fenoles y otros productos como ser ácidos por ejemplo.

La posible existencia de los primeros se investigó con solución de cloruro férrico y el resultado fué negativo.

AISLAMIENTO Y DOSAJE DE COMPONENTES

Constituyentes hallados en la esencia de lemon-grass

Citral (mezcla de α y β):	64,73 %
Metilheptenona:	2,12 %
Geraniol:	2,62 %
Hidrocarburos (dipenteno):	7,3 %
Acidos caracterizados: acético, valerianico, caproico ó caprílico.	

Marcha seguida para la separación

Para separar los distintos componentes del aceite esencial se siguió en líneas generales la marcha que cita Wattiez Stermon (17 a). Se recomienda en la cita mencionada, en primer término la extracción de los ácidos libres con solución diluida de carbonato de sodio, luego la separación de fenoles con solución de hidróxido de sodio, la de aldehídos y cetonas con solución de bisulfito de sodio, la de terpenos destilando a baja presión y finalmente la de alcoholes saponificando el resto de la muestra y extrayendo ya sea los mismos con éter, o bien separándolos de las sales de ácidos grasos aprovechando la solubilidad de estos en el agua.

En el caso de la esencia de nuestro trabajo, esta marcha debió ser modificada un poco para adaptarla a las características de su constituyente, para asegurar dentro de lo posible una separación más eficiente.

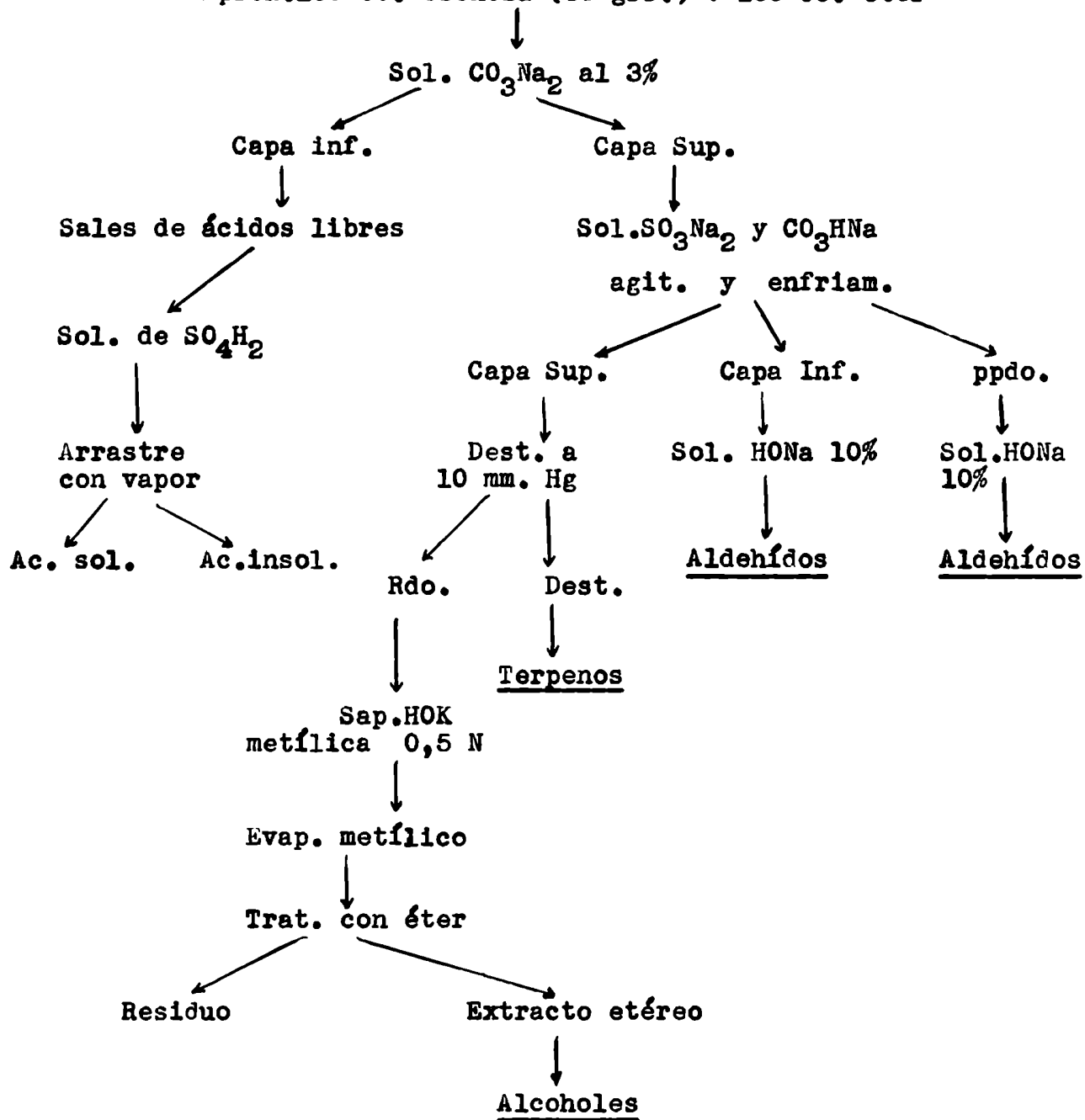
En el esquema I figura el proceso seguido y en él se advierten las modificaciones introducidas.

La extracción de ácidos se efectuó de la misma manera, con solución al 3% de carbonato de sodio, la de fenoles fué elimina-

////

Esquema I

Aprox. 100 cc. esencia (88 grs.) + 100 cc. éter



da debido a que estos no se hallan presentes en la muestra como surge de la investigación de los mismos sobre 10 cc. de esencia que dió resultado negativo. En cuanto a los aldehídos, la fracción más importante del aceite, fueron extraídos con solución de sulfito de sodio y bicarbonato de sodio en agua, porque con esta mezcla puede el citral formar un compuesto lábil fácilmente desdoblado por solución de hidróxido de sodio, mientras que con bisulfito de sodio, si bien se forma un compuesto bisulfítico del citral, su descomposición ulterior tropieza con dificultades.

En cuanto a los terpenos fueron separados destilando a una presión de 10 mm. de mercurio y la saponificación para la extracción de alcoholes se efectuó con solución de hidróxido de potasio alcohólica (metílico por ser más fácil eliminar este alcohol que el etílico).

////

Acidos libres

El aislamiento de los ácidos libres fué el primer paso dado en la tarea de separar los distintos componentes del aceite de lemon-grass.

Aproximadamente 100 cc. de esencia (88 grs.) disueltos en 100 cc. de éter fueron tratados en una serie de lavados con unos 250 cc. de solución de carbonato de sodio al 3%.

Las sales sódicas de los ácidos libres pasaron de este modo a la solución acuosa, la cual fué separada y siguiendo a Leffman-Beam y Polenske (18), se acidifica con solución de ácido sulfúrico e inmediatamente se procede a efectuar la destilación en aparato apropiado al efecto. Fueron recogidos 100 cc. del líquido destilado. Se filtró y el residuo insoluble fué disuelto en alcohol. Seguidamente se procedió a titular la solución acuosa (ácidos solubles) y la alcohólica (ácidos insolubles) con solución de hidróxido de sodio 0,1N. El porcentaje de ácidos volátiles solubles expresados en acético resultó igual a 0,05% y el de los insolubles expresados en caprílico 0,01%.

La pequeñísima cantidad de ácido tornaba sumamente difícil su identificación por lo cual se procedió a caracterizarlos dentro de lo posible. Para ello se concentraron las soluciones y se siguieron a continuación los siguientes métodos, basándose en propiedades características de los distintos ácidos.

Acido fórmico. Produce con dicromato de potasio al 5% en ácido nítrico concentrado y en frío una coloración azul característica (17 b).

Acido acético. Se siguió el proceso microquímico de Feigl, Zappert y Vazquez (19).

////

En un microtubo de ensayos se evapora una gota de la solución en presencia de carbonato de calcio. Se sigue calentando el residuo del tubo en presencia de un pequeño papel de filtro impregnado con un reactivo muy sensible de acetona: nitroprusiato de sodio, ácido acético y amoníaco (20). Se produce una coloración violeta.

La reacción es característica del acético, pues los homólogos superiores no la dan.

Acido valerianico. Pequeñísimas cantidades en presencia de solución de cloruro férrico dan un precipitado rojizo que por agitación se apelmotona adquiriendo un aspecto resinoso (14 b).

Acidos caproico y caprílico. En contacto con solución de acetato de zinc producen un precipitado cristalino que se disuelve parcialmente en el líquido sobrenadante al calentar, y por enfriamiento cristaliza en forma de hojuelas muy poco solubles en agua hirviente y fácilmente solubles en alcohol calentado del cual cristaliza libre de agua, ahora en forma de agujas grasosas al tacto y de brillo perlado.

Es característica su diferencia con el ácido valerianico que no es capaz de dar esta reacción (21).

La experiencia se efectuó en un vidrio de reloj y las hojuelas pudieron ser observadas al microscopio.

Acido láurico y oleicos. Una solución alcohólica de clorhidrato de anilina con furfural y fenol en medio amoniacal en contacto con los ácidos de la serie del láurico produce una coloración roja (22).

En la fracción soluble pudieron ser caracterizados los ácidos acético, valerianico, caproico ó caprílico (puesto que ambos dan positiva la reacción de acetato de zinc). La presencia de estos últimos también fué investigada con éxito en la fracción insoluble.

////

Aldehídos y cetonas

Aislamiento del citral. Semicarbazonas del geranial y del neral. Siguiendo las citas dadas en (9 a), llegamos a la conclusión de que la separación del citral de una sustancia por medio de bisulfito de sodio crea ciertas dificultades, porque pueden producirse diversos tipos de combinación de acuerdo a las condiciones en que se trabaje, así por ejemplo agitando 100 partes de citral con 1 solución formada por 100 partes de bisulfito de sodio, 25 partes de ácido acético y 100 partes de agua, se produce un precipitado del cual se regenera el citral por tratamiento con carbonato de sodio o hidróxido de sodio.

Si en cambio se tratara el citral con una solución de bisulfito de sodio tal que contenga 2 moles de bisulfito en relación a 1 de citral, se formarían dos tipos de compuestos: uno capaz de descomponerse bajo la acción del hidróxido de sodio (no por carbonato de sodio) dando el citral primitivo, y otro incapaz de regenerarlo ni con hidróxido de sodio ni con carbonato de sodio.

Hoy se acepta como la mejor manera de separarlo la adopción de la técnica de Tiemann, ya descrita en la pág. 32 de esta tesis.

El citral fué separado dividiendo la muestra en fracciones de 10 a 20 cc. y sometiendo a cada una de ellas a la acción de la solución de sulfito de sodio bufferada con bicarbonato, con agitación constante durante 6 horas y a baja temperatura. Luego de mantenerse durante 24 horas los cristales formados a 0° se procede a filtrarlos, a lavarlos con éter y descomponerlos con solución al 10% de hidróxido de sodio.

El citral es extraído con éter, se seca el mismo con

////

sulfato de sodio anhidro y se evapora el disolvente. Se determina densidad, índice de refracción del citral obtenido y también se obtiene la semicarbazona.

La semicarbazona fué preparada de la siguiente manera (23): se disuelve el citral en alcohol, se añade la misma cantidad de clorhidrato de semicarbazida disuelto en agua y una solución acuosa de acetato de sodio. Se deja reposar más o menos una hora para que cristalice la semicarbazona y luego se la recrystaliza en alcohol metílico. La presencia del acetato de sodio es necesaria porque sino cristalizaría solamente la geranial semicarbazona.

De los dos isómeros, la semicarbazona correspondiente al geranial funde a 164° y la neral semicarbazona lo hace a 171°.

Como el punto de fusión de la semicarbazona obtenida luego de la recrystalización en alcohol metílico era marcadamente inferior a los dos datos anunciados, se confirmó que se estaba en presencia de una mezcla de los derivados correspondientes a los dos isómeros.

La separación de las dos semicarbazonas se hizo en virtud de la distinta solubilidad que presentan las mismas en éter y en alcohol (24 a) y (3 b).

El producto proveniente de la acción del clorhidrato de semicarbazida sobre el citral es filtrado y secado, más tarde pulverizado y tratado con éter hirviendo.

El éter por enfriamiento abandona unos cristales que funden aproximadamente a 135°. Se filtran y el resto sobre el filtro se lava con el mismo disolvente hasta que el punto de fusión de la substancia se acerque a 160°. Se le hace entonces cristalizar en alcohol, y los cristales obtenidos entonces son unas bellas láminas

////

fusibles a 171°, solubles en alcohol caliente, pero insolubles en alcohol frío y prácticamente insolubles en éter.

Las aguas madres alcohólicas a su vez, concentradas dejan depositar agujas que recristalizadas en éter funden a 164°. Este producto es más soluble en alcohol que el precedente y es más ligeramente soluble en éter.

En esta experiencia se llega siempre a los mismos productos si la misma se repitiera, pero la proporción encontradas de uno y otro derivado serían diversas, aún cuando siempre se hallaría en mayor cantidad la geranial semicarbazona.

Investigación de decil-aldehído. Trabajando sobre 10 cc. de la esencia primitiva se sigue el mismo procedimiento que se indicó para la separación del citral (15), con la sola excepción de que en lugar de emplear hidróxido de sodio a 10% para descomponer al producto de adición aldehídico, se intenta hacer esto con una solución al 10% de carbonato de sodio, ya que esta no es suficientemente activa como para obtener citral, pero sí, para lograr separar el decilaldehído si lo hubiera, producto que luego se identificaría por sus constantes físicas y por la obtención de la oxima correspondiente (p.f. 69°).

El éter que cumplía la misión de proteger al aldehído al descomponerse la combinación sulfítica no reveló la presencia de ningún producto de las características del buscado, cuando se procedió a eliminarlo a baja temperatura.

Investigación de citronelal. Se siguió el procedimiento de Flatau y Labbé (24 b). Se partió de la fracción de la esencia que destilaba de 200° en adelante, destilación efectuada en el balón de Ladenburg.

Aproximadamente a 15 cc. del destilado se lo trata con

////

solución saturada de bisulfito de sodio. Se agita dos a tres horas. Se la deja reposar 24 horas. Se filtra, se lava con éter. El precipitado es blanco, fácilmente soluble en agua e insoluble en alcohol y éter, contiene el derivado bisulfítico del citral y el probable derivado bisulfítico del citronelal.

Se disuelve en agua, y se trata con una solución concentrada de cloruro de bario, en esas circunstancias el compuesto citral-bisulfito permanece inalterado, pero el del citronelal debe precipitar en forma cuantitativa, en forma de una sustancia insoluble en alcohol, éter, benceno, insoluble en agua en frío, descomponiéndose sólo parcialmente en presencia de agua caliente.

La descomposición del citronelal de este compuesto es muy difícil debido a que los ácidos y álcalis lo descomponen apenas, el vapor de agua lo hace solo parcialmente y no al estado de pureza. Generalmente el tratamiento que se efectúa es con potasa alcohólica: se diluye la sal de bario con una cantidad conveniente de potasa alcohólica al 10%, se filtra para separar la sal de bario insoluble, se hace pasar a la solución una corriente de anhídrido carbónico para neutralizar el exceso de álcali, se filtra de nuevo, se lava con agua y se extrae con éter.

En nuestro caso no obstante, no fué posible obtener el precipitado cuantitativo de citronelal-bisulfito-bario lo que demuestra la inexistencia del mencionado aldehído en el aceite. Solo se formó una ligera turbidez fruto sin duda de la carbonatación de la sal de bario.

Aislamiento de la metilheptenona. Se consigue aislar esta cetona operando sobre la fracción de aceite que destila de 150 a 180° (8). La misma (se operó con 8 cc. aproximadamente) se agita con una solu-

////

ción de bisulfito de sodio en 1,5 partes de agua. El compuesto sólido se descompone con hidróxido de sodio al 10% y se extrae con éter, el cual se evapora.

Una idea bastante fehaciente de cual es el compuesto aislado la da la reacción citada en (25): una gota de la muestra (supuesta metilheptenona) en solución alcohólica se trata con solución de nitroprusiato de sodio en solución de hidróxido de sodio, se desarrolla un débil color, y agregando una o dos gotas de ácido acético glacial desarrolla con la metilheptenona un color marrón violeta (10% de sensibilidad). El color desarrollado depende del tipo de cetona que se investiga.

La identificación se hace disolviéndola en alcohol y tratándola con solución acuosa de clorhidrato de semicarbazida y acetato de sodio: se forma la semicarbazona correspondiente de punto de fusión 135°.

El compuesto bisulfítico de la metilheptenona podría descomponerse también con carbonato de sodio al 10%, pero esto tiene el inconveniente de que así se pierde la mayor parte de la cetona que se transforma en un derivado bisulfítico soluble y no descomponible con carbonato de sodio (26).

////

Hidrocarburos terpénicos

El resto del aceite esencial, ya eliminados los ácidos y los aldehídos se somete a una destilación a 10 mm. Hg de presión. Se recoge la fracción destilable entre 50 y 70°. El resto será usado posteriormente para la determinación de alcoholes.

La fracción destilada contenía algo de citral, que sin duda no se había fijado en el tratamiento previo con sulfito de sodio, entonces fué agitada con solución de bisulfito de sodio y de esta manera separados los restos aldehídicos.

Efectuado esto se procedió a determinar la rotación óptica de la fracción terpénica y la misma nos demostró que la sustancia era ópticamente inactiva por lo cual quedaba prácticamente eliminada la posibilidad de que hubiera limoneno.

Se dividió la fracción en dos partes iguales, en una de ellas se procedió a investigar la presencia de cimeno y en la otra a identificar dipenteno.

Investigación de p.cimeno. Se siguió en esta oportunidad la técnica de Wallach (27). Este autor recomienda oxidar los terpenos que acompañan al cimeno y a el mismo con solución al 1% de permanganato de potasio. Se calienta a baño maría agitando y con refrigerante a reflujo durante unos minutos. Terminada la oxidación se filtra para separar el precipitado mangánico, se evapora el líquido y agótase el residuo por medio de alcohol hirviente. El líquido alcohólico da una sal de potasio que se descompone con ácido sulfúrico diluído.

El ácido puesto en libertad es el ácido p.oxipropilbenzoico que recristalizado en alcohol funde a 155° - 156°.

La experiencia dió resultado negativo.

////

Identificación del dipenteno. Sobre el resto de la fracción terpénica también fué seguida la técnica de Wallach (27) en lo relativo a la obtención del derivado bromado del dipenteno. La misma es la siguiente: se diluye el dipenteno en cuatro veces su volumen en ácido acético. Se enfría la mezcla con hielo y se va agregando gota a gota bromo hasta obtener una coloración marrón persistente. Se deja reposar a baja temperatura y luego se lo cristaliza en acetato de etilo. Punto de fusión: 123° - 124°.

Guenther (15) recomienda en caso de estar mezclado limoneno y dipenteno separar los respectivos derivados bromados aprovechando sus distintas solubilidades en acetato de etilo. Punto de fusión de tetrabromuro de limoneno: 103°.

En nuestro caso solamente fué identificado el dipenteno.

////

Alcoholes

La esencia ya desterpenada se somete a la acción de una solución de potasa alcohólica (metflica) 0,5N en cantidad suficiente con el fin de liberar el alcohol que estuviese esterificado. Luego de calentar durante una hora a baño maría con refrigerante a reflujo se procede a eliminar el alcohol metflico lo que se hace a baja temperatura y con ayuda de vacío. Posteriormente con éter se extrae el alcohol. El éter es secado con sulfato de sodio y luego se evapora.

El residuo resulta un líquido con olor característico del geraniol. En las determinaciones de alcoholes ya se había llegado a la conclusión de que en el aceite de lemon-grass estudiado existían solamente alcoholes primarios. Como la bibliografía cita en lo referente a las esencias de las Indias, la probable presencia de linalol, que un alcohol terciario éste fué investigado en el líquido obtenido por medio de la reacción de Buregess (28): una gota del mismo con una gota de una solución de sulfato de mercurio al 10% en 25% de ácido sulfúrico producirían una coloración violeta muy marcada en el caso de que el linalol estuviese presente. La prueba resultó negativa.

Identificación del geraniol. Se le identificó con anhídrido ftálico, con el cual forma el ftalato ácido de geraniol (8).

Aproximadamente 2 grs. de geraniol se tratan con su peso en anhídrido ftálico y 1 volumen igual de benceno. Se calienta 1 hora a baño maría con refrigerante a reflujo, luego el resto bencénico es evaporado y el residuo tratado con hidróxido de sodio y agua tibia posteriormente. Luego se agita la solución con éter para eli-

////

.....
: : : : :
: : : : :
: : : : :

minar impurezas y enseguida los ésteres son liberados agregando solución diluída de ácido clorhídrico. Se trata con éter de petróleo a 25°. La solución etérea es concentrada y enfriada más o menos a - 5° (hielo y sal), separándose el ftalato ácido de geraniol, en forma de cristales rómbicos que funden a 47°.

////

RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE
DE LEMON-GRASS ESTUDIADO

Zona de cultivo de la planta:	Gobernación de Misiones
Cosecha:	Marzo-Abril 1948
Obtención:	Destilación por arrastre con vapor de agua
Rendimiento:	4 ml. por Kg. pasto aprox.

Características físicas

Olor:	a citral
Color:	anaranjado
Aspecto:	límpido
Solubilidad en alcohol 70%:	1 : 0,2
Solubilidad en alcohol 80%:	1 : 0,2
Solubilidad en alcohol 90%:	1 : 0,6
Peso específico a 20°:	0,8811
Rotación óptica:	0°,1
Indice de refracción 20°:	1,4871

Características químicas

Aldehídos y cetonas (hidroxilamina):	74,8%
Aldehídos y cetonas (sulfito):	71,3%
Indice de acetilo:	12,5%
Alcoholes totales (geraniol):	3,21%
Alcoholes libres (geraniol):	2,65%
Alcoholes combinados:	0,56%
Alcoholes primarios totales:	3,08%
Número de éster:	4
Esteres (acetato de geranilo):	1,3%

////

Indice de acetilo:	12,5
Número de ácido:	0,84
Acidos libres (acético):	0,068%
Fenoles:	no contiene

Componentes identificados

Aldehídos: citral (geranial y neral):	64,73%
Cetonas: metilheptenona:	2,12%
Alcoholes: geraniol	2,62%
Hidrocarburos: dipenteno	7,3 %
Acidos caracterizados: acético, valeriánico, caproico o caprílico.	

////

COMPARACION DE LA ESENCIA ESTUDIADA CON LAS DE OTROS PAISES

Son muy pocos los análisis completos de esencia de lemon-grass que se conocen. No obstante surge claramente al considerar estos, la analogía que presenta el aceite cultivado en Misiones con el de las Indias.

Los componentes aislados son semejantes y los porcentajes de los mismos muy parecidos.

Las características físicas del aceite estudiado además, se asemejan a las del lemon-grass de las Indias Occidentales en lo referente al peso específico, índice de refracción y solubilidad en alcohol. Difiere solamente en lo relativo a la desviación óptica, pues mientras aquel es levemente levógiro, el nuestro es apenas dextrógiro. Con respecto al de las Indias Orientales puede hallarse similitud en los datos referentes al índice de refracción y rotación óptica, pero discrepa en el peso específico y en la solubilidad en alcohol.

////

COMENTARIO FINAL

Constituye este trabajo otra contribución al conocimiento de la composición de los aceites esenciales de plantas aromáticas cultivadas en nuestro país.

La esencia estudiada, obtenida de vegetal cultivado en Misiones, es semejante según expresé en el comentario que antecede (pág. 53) a la obtenida de plantas de las Indias; regiones de clima tropical: cálido, con abundantes lluvias en verano. El clima de Misiones es sub-tropical: cálido, aunque no tanto como cabría suponer por su posición geográfica, y húmedo, siendo las lluvias más frecuentes y copiosas en primavera e invierno. Como se ve las características climatéricas de ambas regiones no difieren mucho, de ahí la adaptación del lemon-grass en la Gobernación.

La determinación de la composición química de este tipo de productos es difícil por su complejidad que crea más de un problema, los cuales a pesar de los calificados químicos que los han abordado, se mantienen sin solución.

Quizás la aplicación de la espectrofotografía de absorción en infra-rojo y en ultravioleta, sobre la cual ya se han obtenido resultados interesantes, o la adopción de nuevas técnicas permita resolverlos.

La presencia de componentes menores en las esencias, aparentemente identificados por algunos investigadores, no hallados por otros, es motivo de dudas por aquella dificultad analítica que he comentado. Es probable que existan variaciones en la composición y que sustancias que se hallan presentes en pequeñas cantidades en algunas esencias falten en otras, por influencia de los sue-

los y del clima, además de las diferencias inherentes al vegetal, ya que una especie puede presentar cierto número de variedades. El progreso de las técnicas analíticas resolverá, no lo dudamos estas incógnitas y permitirá aclarar hasta que punto influyen en la composición de las esencias los factores enumerados.

Paulo Schouten
Paulo Schouten

B I B L I O G R A F I A

- (1) Haumann-Merck - Botánica (1910)
- (2) Rev. Fac. Cienc. Quím. La Plata (1946) v.19 pág. 7-15
- (3) Parry Ernest - The Chemistry of essential oils and artificial perfumes (1922)
 - a) vol. I pág. 71 y subs.
 - b) vol.II pág. 186
- (4) H. Finnemore - The essential oils (Their chemistry and tecnology) (1926) pág. 121
- (5) C.A. 25 (1931) 4975
- (6) C.A. 24 (1930) 2238
- (7) Otto - L'Industrie des parfums (1924) pág. 381
- (8) Allen's - Commercial organic analysis (1924) tomo IV
 - a) pág. 423 y subs.
 - b) pág. 583
 - c) pág. 537
 - d) pág. 594
- (9) Mulliken and Huntress - Identification of pure organic compounds (1941)
 - a) pág. 67
- (10) Heilbron - Dictionary of organic compounds (1934)
- (11) F. Ullmann - Enciclopedia de Química Industrial (1931) tomo V vol. III pág. 131
- (12) Campos y suelos argentinos (Julio de 1947) v.31 Nº 369 pág. 34
- (13) Ernest Guenther - The essential oils (1948)
 - a) pág. 236 y subs.
 - b) pág. 239
 - c) pág. 246
 - d) pág. 260
 - e) pág. 263 y subs.
- (14) Berl Lunge D'Ans - Métodos de análisis químico industrial (1945) tomo IV
 - a) pág. 1039
 - b) pág. 788 (tomo I)
- (15) J. Am. Chem. Soc. 65 959 (1943)
- (16) Organic Syntheses (1947) vol. 23 pág. 78

////



- (17) Wattiez Stermon - Elements de chimie vegetale (1942)
 - a) pág. 108
 - b) pág. 216
- (18) Villavecchia - Tratado de Química Analítica Aplicada (1944)
vol. II pág. 500
- (19) V. Grignard - Chimie organique (1948) tomo IX pág. 197
- (20) Fisher Alfredo - El laboratorio (1939) pág. 39
- (21) J. Prakt. Chem. (1871) (2), 3 pág. 232
- (22) Merck's Index (1940) pág. 2586
- (23) Kamm Oliver - Análisis orgánico cualitativo (1930) pág. 162
- (24) Bull. Soc. Chim. de París
 - a) 21 III pág. 419 (1899)
 - b) 19 III pág. 1012 (1898)
- (25) Feigl - Qualitative Analyses by Spots test (1939) pág. 288
- (26) Comptes Rend. (1894) pág. 984
- (27) Revista de la Flora Medicinal (1945) vol. 12 Abril-Mayo Río de Janeiro
- (28) The Analyst (1900) pág. 265

