

Tesis de Posgrado

Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Mendoza

Lavarello, Jorge P. A.

1950

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:

Lavarello, Jorge P. A. (1950). Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Mendoza. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0628_Lavarello.pdf

Cita tipo Chicago:

Lavarello, Jorge P. A. "Composición del aceite de Lavandula vera de la Provincia de Mendoza". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0628_Lavarello.pdf

T.
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPOSICION DEL ACEITE DE LAVANDULA VERA DE LA PROVINCIA
DE MENDOZA

Exus. 628

T E S I S

Para optar al título de Doctor en Química

Presentada por:

JORGE P. A. LAVARELLO

1 9 5 0

"Año del Libertador General San Martín"

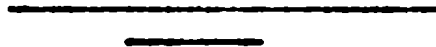
PADRINO DE TESIS:

PROFESOR DR. ADOLFO L. MONTES

A MIS PADRES

Mucho agradezco al Profesor Dr. Adolfo L.Montes por la dirección de este trabajo, al igual que por las facilidades brindadas para su realización en los laboratorios de la cátedra de Bromatología y Análisis Industriales.

	Pag.
I. Antecedentes: Descripción botánica	1
II. Características y composición de los aceites esenciales de Lavanda	5
III. Propiedades físicas y químicas de sus componentes	18
IV. Métodos de extracción de aceites esenciales	28
V. Consideraciones sobre la extracción del aceite de Lavanda	32
VI. Determinaciones físicas	33
VII. Propiedades químicas	41
VIII. Determinaciones especiales. Aislamiento y dosaje de los componentes principales	49
IX. Resumen de las características y composición del aceite de lavanda estudiado	64
X. Comparación de la esencia estudiada con las de otros países registrada en bibliografía	67
XI. Comentario final	68



ANTECEDENTESDescripción botánica

Los aceites esenciales son sustancias volátiles, aromáticas, muy difundidas en el reino vegetal, y formadas por mezclas de especies químicas, algunas de las cuales predominan por la intensidad de su perfume.

El aceite esencial estudiado en este trabajo se obtiene de plantas del género *Lavandula*, de la importante familia de las Labiatae.

Las especies de este género son plantas herbáceas con flores en cimas axilares que forman inflorescencia compuesta.

Las flores son del grosor de un grano de trigo (5 a 8 mms) x 3 mm) agrupadas de a tres en cada glomérulo, poseen un caliz tubular a 13 nervaduras. El cáliz y corola son de color violáceo.

El aceite esencial es segregado (1) por unos pelos globulíferos, por debajo de la cutícula.

Schratz y Spaning (2) han encontrado que un aumento en el contenido de aceite esencial está acompañado por un aumento en el número de pelos glandulares del cáliz. De tal modo puede utilizarse para la selección de plantas, el examen microscópico de los pelos glandulares.

Dos son las especies más importantes del género *Lavandula* (3) una de ellas, la Lavanda Verdadera (*L. officinalis* Chaise = *L. vera*

D.C. ■ *L. angustifolia* Moench.) que crece al estado salvaje en el Mediodía de Francia y constituye a partir de los 900 mts (p. ej.: Monte Ventoux) una vegetación densa hasta los 1500-1800 mts.

Esta especie es la que brinda la esencia mundialmente famosa por su fineza.

Otra especie igualmente abundante pero creciendo en el llano o a menor altitud que la anterior (a 400 mts en el flanco N; y hasta 900 mts. en las laderas del S.) es la *Lavandula latifolia* Vill ■ *L. spica* All. conocida como Aspic; da una esencia de menor valor que la anterior pero muy utilizada.

En las zonas de altitud vecina al límite de crecimiento de estas dos especies (entre 800 y 1000 mts), es común la hibridación dando plantas con caracteres de una y otra, llamadas "Lavandes spiquées" siendo fácilmente reconocibles por el olor alcanforado comunicado por el Aspic.

De acuerdo a los trabajos de Lamotte y Ambert la Lavanda Verdadera presenta de acuerdo a la exposición y humedad del suelo variaciones morfológicas tales que se las ha dividido en 2 sub-especies (en realidad es mejor llamarlas formas):

- 1) *Lavandula fragrans*: forma habitual de los lugares áridos, más olorosa.
- 2) *Lavandula delphinensis*: forma de los suelos húmedos, más rica en ésteres.

Las dos formas pueden coexistir en una región.

La lavanda verdadera en su tipo normal, es un arbusto abundante en la zona calcárea de los Alpes Meridionales y de los Cévennes, y puede ser cultivada hasta en los jardines de los países fríos.

El suelo tiene importancia, obteniéndose mejores rendimientos en suelos calcáreos que en silíceos (4).

Muchos son los factores que condicionan la calidad y rendimiento del aceite obtenido; citaremos aquí algunos (5).

El uso de fertilizantes ha sido aconsejado, obteniéndose los más altos rendimientos con NO_3Na ; seguido por $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, y superfosfatos mientras que el SO_4K_2 tiene efecto inverso.

El secado de las flores reduce la cantidad de aceite obtenido en un 10 % (debe tenerse en cuenta que en plena floración, el aceite se halla casi exclusivamente en las flores); disminuye la densidad y el número de ácido; aumentando $[\alpha]$ y el contenido en ésteres.

El secado a pleno sol da hasta 24 % de pérdida del aceite; la mejor temperatura es de 25° - 30° C (6) siendo a veces las pérdidas de solo 2 %.

El mayor rendimiento por hectárea se obtiene cuando las flores empiezan a perder su color natural.

Al aumentar la madurez de las flores ocurren los siguientes cambios en el aceite extraído de ellas:

- 1) regular descenso de la densidad
- 2) pequeñas e irregulares variaciones en $[\alpha]$
- 3) regular disminución de la acidez
- 4) variaciones irregulares en el contenido de ésteres, con tendencia a disminuir
- 5) apreciable aumento de la solubilidad en alcohol.

Respecto al cultivo es de hacer notar que se siembra en almácigo en primavera trasplantando en otoño en líneas separadas a 0,80 mts. entre plantas. Los cuidados se reducen a carpida de limpieza y riego. Las plantaciones bien cuidadas llegan a durar hasta diez años, pero conviene renovarlas cada cinco años.

La cosecha se efectúa en la primavera del segundo año, luego de la abertura de las flores, aprovechando días de buen tiempo. Conviene hacerla en las primeras horas de la mañana y en las últimas de la tarde, procediendo luego al secado a la sombra y posterior destilación (7).

Desde el punto de vista económico es interesante la observación de R. M. Gattefosse (8) que rinde más por hectárea la planta de lavandino (cruza de fragans y latifolia) que la L. fragans; de acuerdo a este cálculo hecho en 1937.

Lavanda:

1 Ha : 8000 - 10.000 plantas → 2000 Kgs de flores → 13-18 Kgs. aceite (2300-2600 fs).

Lavandino:

1 Ha : 5000-6000 plantas → 8000 Kgs de flores → 80-100 Kgs. aceite (3000-5.000 fs)

II

CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LOS ACEITES ESENCIALES
DE LAVANDA

Los aceites esenciales obtenidos a partir de *L. vera* presentan en general un conjunto de características semejantes, observándose diferencias provenientes del suelo, clima y forma de extracción.

Mayores son las diferencias con esencias obtenidas de plantas del mismo género pero distintas especies, como ser *L. spica*; híbrida; *delphinensis*, etc.

En las páginas siguientes figura la composición de aceites de varias especies de Lavanda, y de diversos países.

Una teoría de L. Francesconi (9) nos permite ver en forma sucinta las relaciones entre los componentes del aceite de lavanda.

En efecto, considera al alcohol isoamílico como la sustancia a partir de la cual se forman la mayoría de los compuestos hallados en este aceite.

Por <u>oxidación</u> :	iso-amílico	[aldehído isovaleriánico
			ácido "

El alcohol fué aislado como feniluretano y el ácido como sal de Ag. Por pérdida de un mol de agua, a partir de dos de AmOH da isocitronelal, que se isomeriza primero en rodinal, luego en citronelal, y por último en geraniol.

Lo mismo ocurre para el linalol.

El geraniol y el linalol dan por ciclización terpineol y pineno, que por hidratación da hidrato de terpina, que pasa a cineol.

El pineno por isomerización e hidratación da borneol.

El furfural puede derivar del aldehído isovaleriánico pero quizá su presencia se debe a la descomposición de hidratos de carbono en la destilación.

La cumarina puede derivar de la oxidación de compuestos hidroaromáticos.

El cariofileno puede formarse por condensación del pineno y aldehído isovaleriánico.

Con respecto a los ésteres del aceite de lavanda ha habido controversias sobre su constitución. Según C.A. Dalton (10) estaban formados principalmente por ácido butírico. Además Parry (11) afirmaba la imposibilidad de preparar una mezcla con 30-50 % de acetato de linalilo que tuviera olor a lavanda natural.

Para rebatir esta afirmación Dupont y Labaune (12) saponificaron un aceite de reconocida pureza, separaron cuidadosamente la porción neutra, que fué lavada y secada, y posteriormente acetilada por un proceso especial, de modo de obtener un contenido de ésteres semejante al aceite natural. Obtuvieron un aceite reconstituido de olor idéntico al natural y con las siguientes constantes:

	Aceite original	Aceite reconstituido
d_{15}	0.8966	0.8934
α_D^{17}	-8°40'	-7°30'
Nº de ácido	0.28	0.28
Nº de éster	130,2	121.1
Nº de ester después de acetilación en frío	240.1	231.0
Acetato de linalilo	45.57 %	42.38 %
Alcoholes libres (C ₁₀ H ₁₈ O)	30.84	34.16

	Aceite original	Aceite reconstituido
Alcoholes totales	66.65	67.45

La afirmación de Dalton de que el aceite de lavanda destila sin modificaciones, mientras que el acetato de linalilo se descompone con "olor a vinagre", fué examinada, destilando aceite puro, y el mismo con agregado de acetato de linalilo sintético, a presiones de 12, 50 y 752 mms.; titulándose el destilado.

La descomposición fué aumentando a medida que disminuía el vacío de la destilación, pero no notaron diferencia entre el aceite puro y la mezcla aceite puro - acetato de linalilo sintético.

Kaufman y Kjelsberg (13) tomaron parte en esta controversia, preparando en laboratorio los siguientes compuestos

	% éster	d_{15}	α_D^{20}	N_D^{20}
Acetato linalilo	97-98.5	0.906-0.907	-7.27-8.23	1.450-1.451
Butirato linalilo	97.86	0.8970	-10.02	1.4518
Isobutirato linalilo	94.49	0.8926	-11.89	1.4487

Encontraron que es necesario de 4-7 hs. para saponificar completamente al butirato; obteniendo 7 % de butirato en un aceite con un contenido en ésteres totales de 52.7 %.

En otros aceites encontraron de 2-3 % de butiratos. Por otra parte hicieron notar que el olor del butirato de linalilo se asemeja más a la lavanda que el acetato de linalilo.

Aceites de lavanda franceses (14)

De un análisis de siete aceites de Lavandula vera de reconocida pureza se observan estas variaciones:

d_{15}	0.8834 hasta 0.8950	
$[\alpha]_D$	-928' "	-10240'
Nº de ácidos	0.14 "	0.42
Nº de éster	101.5 "	172.2
Nº de éster después de formilación	246.4 "	272.5
Esteres %	35.42 "	60.27
Alcoholes libres %	27.55 "	45.79
Alcoholes combinados %	27.92 "	47.36
Alcoholes totales %	73.17 "	80.57
Totales compuestos oxigenados	81.21 "	91.28

Se puede observar en el cuadro anterior que los alcoholes totales (73-80%) varían mucho menos que los ésteres (35-60%), o que los alcoholes libres (27-45), lo que confirmaría la hipótesis de la formación de los ésteres en la planta por esterificación de los alcoholes terpénicos ya formados, y no por combinación directa de los ácidos orgánicos con los hidrocarburos terpénicos, mecanismo semejante a la hidratación de Bertram.

En defensa de la última teoría podría aducirse que los alcoholes libres se forman por hidrólisis de los ésteres durante la extracción con vapor, pero aún trabajando en forma de impedir toda posible hidrólisis el contenido de ésteres no pasa de 70 %.

Aceites de lavanda de plantas cultivados en Alemania

	Miltitz (15)	Chiem (Baviera) (16)
d_{15}	0.8888	0.8712
$[\alpha]_D$	-8.40'	-3.220'
n_D^{20}	1.1601	
Nº de ácido	0.5	2.4
Nº de éster	156.7	51.6
Acetato de linalilo	55.1 %	18.1

Aceites de lavanda de Chipre (17)

d_{15}	0.8959	0.8976
$[\alpha]_D$	-0.35'	-0.250'
n_D^{20}	1.4655	1.466
Nº de ácido	0.6	0.3
Nº de éster	22.0	17.8
Nº de éster después de acetilación	165.1	150.9
Acetato de linalilo %	7.7	6.2
Solub. en alcohol 70%	2.3 vol.	2.3 vol.

Aceites de lavanda húngaros, de Lavándula Vera

	(18)	(19)
d_{15}	0.885	0.8924 0.8987 hasta 0.8999
$[\alpha]_D$	-7.37'	-7.29' -6.09 " -7.23'
n_D^{20}	1.4632	1.4613 1.4628 " 1.4854
Nº de ácido		0.54 " 1.39
Nº de éster		52.46 " 104.84

Aceite de lavanda holandés (20)

d_{15}	0.8808 hasta 0.8850
$[\alpha]_D$	- 7°2'
n_D^{20}	1.4645 hasta 1.4648
Sol. en alcohol	70% : 3-4 vol.

Aceites de lavanda griegos (21)

d	0.889	0.881	0.884
$[\alpha]_D$	-7°	-4°	-8°
n_D	1.4621	1.460	1.461
Nº de éster	86	83	100
Acetato de linalilo	30 %	29 %	35 %

Aceites de lavanda húngaros (22)

Cultivos en Tinahy y Lago Balaton

	Planta salvaje	Planta cultivada
Rendimiento aceite	0.7 %	0.9 %
d_{15}	0.8846-0.8875	0.8866 - 08973
$[\alpha]$	-10°22' - 11°17'	- 6°44' - 8°5'
Acetato de linalilo %	33.3 - 37.2	41.2 - 61.7
Solub. en alcohol 70 %	10 vol.	2-7 vol.

Otros aceites húngaros (22)

	Tipo Francés	Tipo Mitcham
d_{25}	0.882	0.894
$[\alpha]_D$	-7°35'	-2°52'
n_{20}	1.4621	1.4674

Nº de ácido	0.5	0.6
Nº de éster	121.1	47.2
Nº de éster después de acetilación (Boulez)	226.1	233.8
Acetato de linalilo %	43.1	16.5
Linalol libre %	30,7	59.6
Linalol total %	64.5	72.5
Solub. en alcohol 70 %	2 vol.	1.5 vol.

Aceites de lavanda de Sicilia (Lavandula vera) (23)

Variación con la época de recolección de la planta

	Plena floración	Comienzo	Medio	Final
d_{15}^{15}	0.884	0.885	0.8907	0.8893
$[α]_D$	-5.43'	-4.72'	-4.54'	-5.05'
n_D	-	-	1.4694	1.4651
Solub.alcohol 70%	1:1.95	-	1:3.7	1:2.7
Nº de ácido	0	0	0.78	1.16
Nº de éster	37.6	24	18.6	20.7
Acetato de linalilo	13.16	8.4	6.56	7.24
Nº de ester después de acetilación	-	-	123.7	126.7
Linalol total	-	-	36.49	37.27
Linalol libre	-	-	31.37	31.57
Rendimiento	0.8	0.88	0.69	0.77

Fueron acetiladas tres muestras de la cosecha 1921:

Nº de éster después de acetilación	172.5	174.4	192.0
Linalol total %	52.97	52.92	59.75
Linalol libre %	47.85	46.72	53.48

En estos aceites G. Pellini y V. Morani (23) identificaron l-linalol, citral (por oxidación dando el ácido α citral β naftocincónico P.F. 200°C) d-borneol (fenil uretano P.F. 138°-9); cineol 21 % (Iodo derivado P.F.: 111°2).

Aceites italianos de lavandula vera

	(24)	(25)	(26)
d_{15}	0.8796	0.8875	0.881 hasta 0.887
$[\alpha]$	- 8°	-7°44'	-5° " 10°
n_{20}	-	1.4610	1.460 " 1.467
Nº de ácido	0.56	0.18	-
Nº de éster	72.8	117.62	-
Acetato de linalilo %	25.48	41.17	20-30
Nº de éster después de formilación	243.6	-	-
Alcoholes libres %	53.42	-	-
Alcoholes combinados %	20.03	-	-
Solub. en alcohol 70 %	-	1:3.5	1:2 - 1:4

Aceites de lavanda portuguesa (27)

Lavandula pedunculata Cav.

Rendimiento en aceite :	0.21 %
d_4^{15} :	0.9354
$[\alpha]_D^{19}$:	19°57'

n_D^{20}	:	1.46913
Cetonas	:	59.5 %
Alcoholes libres (Borneo)	:	11.63 %
Esteres (Acetato de Bornilo)	:	3.28 %

Se halló Pineno, Canfeno, alcanfor y cineol. No se encontró tujona ni linalol. El aceite semeja al de Lavandula stoechas L.

Aceite de Lavandula delphinensis (28)

Rendimiento :	1.2 % por destilación al vapor directo.
d_{15}^{15} :	0.8837
α_D	-7.46'
n_D^{20} :	1.4640
Nº de ácido :	0.56
Nº de éster :	150.10
Nº de éster después de formilación en frío:	218.84
Esteres	52.47 %
Alcoholes libres:	21.35 %
Alcoholes totales	62.49 %
Ftalización en piridina:	4.6 % de alcoholes de P.M. 154.

Aceites de Lavandula Spica (29)

1) del Cáucaso

Rendimiento	0.13 - 1.24 %	0.7
d_{20}^{20}	0.9067-0.9263	0.911
α_D	0º.72 hasta 11º52'	+ 2.02
n_{20}^{20}	1.4660 " 1.4756	1.4675
Nº de ácido	0.88 " 2.71	

Indice de saponificación	3	hasta 19.06	3,78
Indice de Acetilo	49	" 108.2	108.23
Alcanfor	12.46	" 25.5 %	25.5 %
Cineol	27.5	" 64.3 "	36.0

2) de Crimea

Rendimiento	0.22 hasta 0.93 %		
d_{20}^{20}	0.9024	" 0.9349	
α_D	-29.05'	" + 998'	
n_{20}	1.4658	" 1.4863	
Nº de ácido	0.85	" 2.21	
Nº de éster	11.51	" 14.84	
Indice de acetilo	45.07	" 105.57	

Aceite de lavandino (lavanda híbrida de L.verdadera y L.spica)
(30)

d_{15}^{15}	0.8975
α_D	5912'
Alcoholes libres C_{10} (formación en frío)	= 52.5 %
Alcoholes por acetilación en piridina	= 7.8%
Cetonas de C_{10}	= 12.1%
Esteres (Acetato de linalilo)	= 24.5%

Luego de fraccionado el análisis dió:

Alcoholes terciarios libres	= 44-45 % (Terpineol 43-44%)
Alcoholes primarios y secundarios	= 8% { d-borneol 7% geraniol 0.2%

Aldehidos y cetonas	=	12 % (alcanfor 11-11,5%)
Esteres	=	25 % (acetato de linalilo 22,5%)
Terpenos	=	8 % (ocimeno 3.4 %; d-pineno).
Sesquiterpenos	=	1-2% (cariofileno)
Oxidos	=	3-3,5% (cineol)

Aceite de lavandino francés (31)

<u>Alcoholes terciarios libres</u>		43-44 %
	Linalol	43-44%
<u>Alcoholes primarios y secundarios libres</u>		4.40-6.8 %
	N-exanol	0.5%
	N-octanol	0.6-1%
	borneol	3-5 %
	geraniol	0.3 %
	Alcoholes sesquiterpénicos	1 %
<u>Esteres</u>		23.50 %
	Acetato de hexilo	0.8-0.9%
	" de n-octilo	0.27
	" de linalilo	20.0
	Esteres butíricos	} trazas
	" caproicos	
<u>Cetonas</u>		8.10 %
	n-octanona	1.6 %
	d-alcanfor	6.5
	Diacetilo	trazas

<u>Oxidos</u>	4.8 %	
	Cineol	4.8 %
<u>Hidrocarburos</u>		
	α pineno	0.5 %
	Bisaboleno	4.5
<u>Aldehidos</u>	trazas	
	n-hexanal; n-octanal; furfural	trazas
<u>Fenol</u>	trazas	
	Eugenol	trazas
<u>Lactonas</u>	trazas	
	Cumarina	trazas
<u>Acidos libres</u>	trazas	
	Acidos acético, butírico, caproico, no saturados	trazas

Aceite de Lavandula pedunculata (Marruecos) (32)

Rendimiento: 0.135-0.25 %, destilación a llama directa.

Braun y Blanquet encontraron: Carvacrol; β pineno; cineol; l-borneol (libre y esterificado); l-alcanfor (alto porcentaje) l-cadineno.

Aceite de Lavanda argentino analizado en los laboratorios de Fritzsche Brothers, Inc. New York en 1947 (44)

$D_{25} = 0.885$; Poder rotatorio $- 3912'$
 $N_d^{20} = 1.4687$; Acetato de linalilo 10.1 %

Para terminar daremos los datos obtenidos por Marey (33) de aceite de Lavandula vera de la zona de Mar del Plata (Prov.de Bs.As.)

////

d_{20}^{20}	0.882
n_D^{20}	1.4660
$[\alpha]_D$	-3.958'
Número de ácido	2.49
Número de éster	21.77
Esteres (acetato de linalilo)	7.61 %
Alcoholes totales	55.0 %
Alcoholes libres	49.0 %
Cetonas (etil amil cetona)	2.9 %
Hidrocarburos	8.0 %
Oxidos : Cineol	3.4 %
Lactonas: Cumarina	6.3 %

Componentes identificados:

<u>Alcoholes primarios:</u>	citronelol	8.5%
	geraniol	1.2
<u>Alcoholes secundarios:</u>	borneol	escasa cantidad
<u>Alcoholes terciarios:</u>	linalol	por diferencia 45.3
<u>Acidos libres y combinados:</u>	acético, fórmico, propiónico, butírico, valeriánico, caproico, láurico y oleicos.	
<u>Cetonas:</u>	metil amil cetona	
<u>Hidrocarburos:</u>	pineno y limoneno	
<u>Lactonas</u>	cumarina	6.3 %
<u>Oxidos</u>	cineol	3.4 %

III

PROPIEDADES FISICAS Y CARACTERISTICAS DE LOS COMPUESTOS HALLADOS
EN ACEITES ESENCIALES DE LAVANDA

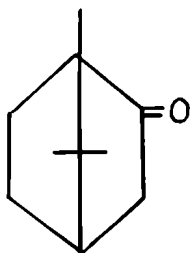
	Indice refracción	P.Esp.a 20°/4°	Poder rotatorio	Punto ebul.°C
<u>Alcoholes</u>				
(d-1) Borneol		1.011	-44°2'	Sublima
(d) Borneol		1.011	+ 37°4'	212
(l) Borneol		1.011	- 37°4'	210(799mm Hg)
Citronelol	1.4666	0.8565 $\frac{17}{4}$	- 4°	222
Geraniol	1.4798	0.8812 $\frac{16}{4}$	0°	229
Isoamílico	1.3973	0.819		113-114
Lavandulol	1.4683	0.8785	-10°2'	94-95 (10 mm Hg)
Linalol	1.46238	0.8622	- 19°37'	198,3 84,4 a 10 mm Hg)
d-1 Terpeneol	1.4827	0.9357		219,8
Nerol		0.8813	15°	225°
<u>Oxidos</u>				
Cineol	1.4584	0.9234	0	176°
<u>Lactonas</u>				
Cumarina		0.935		301
<u>Cetonas:</u>				
Etil amil cetona	1.4156	0.850°/4		169-170 (738 mm Hg)

////

	Índice refracción	P.Esp. a 20°/4°	Poder rotatorio	Punto ebul. °C
Metil amil cetona	1.4083	0.822 o/4		150
(d) Alcanfor	1.5462	0.999	+ 44°23'	120 (50 mm Hg)
(l) Alcanfor		0.9853	- 44°2'	
<u>Acidos</u>				
Fórmico	1.3714	1.220		100.8
Acético	1.3715	1.049		118.1
Propiónico	1.3874	0.992		141.1
Butírico	1.3979	0.964		163.5
Valeriano	1.409	0.939		187.0
Caproico	1.4145	0.925		207.7
Laurico	1.4267	0.883		225 a 100mm Hg
Oleico	1.46	0.895 17/4		285 a 100mm Hg
<u>Aldehidos</u>				
Valeriano	1.3882	0.819 11°		103
Furfural	1.5261	1.1598		160.5 742mm Hg
<u>Hidrocarburos terpénicos</u>				
(d-l) Pineno	1.4658	0.858		154
(d-l) Limoneno	1.473	0.845		178-180 (57 a 10 mm)
(d) Limoneno	1.4749	0.842	+126°84'	177
(dl) Canfeno	1.44 (78°)	0.822 (78°)		159-160
(d) Canfeno	1.4551		103°9'	158
(l) Canfeno	1.45514(45°)		-52°	160

	Indice refracción	P.Esp.a 20°/4°	Poder rotatorio	Punto ebul.°C
<u>Sesquiterpe-</u>				
<u>nos</u>				
Cariofileno	1.5010	0.907 (15°)	- 8°	259
<u>Esteres</u>				
Acetato de borneol	1.4663	0.9855	+ 44° 38'	225-6
Acetato de citronelol	1.4456	0.8928	+ 2° 37'	119 a 15mm.
Acetato de linalilo	1.4500	0.8951	-6°35' a 8° 3'	200°
Butirato de linalilo	1.4518	0.897	-10° 02'	
Isobutirato de linalilo	1.4487	0.8926	- 11° 89'	
Acetato de geraniol	1.4628	0.9174		110 a 10mm.
Acetato de isoamilol	1.3999	0.8762		142

Alcanfor



En su forma (d) se lo encuentra principalmente en el Cinnamomum camphora. En cambio el (l) se halla en el Matricaria camphora y en el aceite de Artemisia.

Es muy conocida la importancia industrial adquirida por este producto, se utiliza en la preparación del celuloide, pólvoras sin humo y en medicina.

Hoy en día la mayor parte se obtiene a partir del pineno de la esencia de trementina.

Los agentes oxidantes fuertes lo transforman en ácido canfórico.

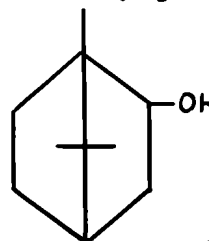
El alcanfor (d) o (l) forma compuestos de composición definida con IH , NO_3H , PO_4H_3 y Br.

El (d) alcanfor puede caracterizarse por los siguientes derivados: oxima: agujas de P.F.: 118° . Soluble en alcohol etílico. Hidrocarburo: P.F. 162° . Poco soluble en agua.

Semicarbazona: agujas de P.F.: $236-8$. Soluble en alcohol caliente. Osazona: P.F.: 55° soluble en etanol. Fenilhidrazona: P. Eb: $230-5^\circ \text{C}$.

El (l) alcanfor puede caracterizarse por su oxima (prismas de P.F.: 115°C) o la semicarbazona (P.F. 238°) y por supuesto por su poder rotatorio $\alpha_D^{20} = -44^\circ.2$

Borneoles:



El más importante es el (d), llamado también alcanfor de Borneo. Se lo encuentra libre y en forma de éster en numerosos acei-

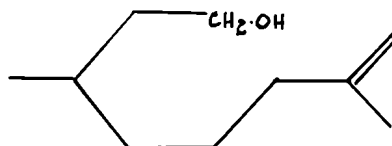
tes esenciales (espliego, romero). Se lo extrae principalmente del *Driobalanops camphora*.

El (1) se encuentra en la esencia de valeriana, llamándosele por ello alcanfor de valeriana. Ambos funden a 202-203° C. P.Eb.: 212°; $\alpha_D = \pm 37^{\circ}4'$.

Entre sus importantes propiedades químicas podemos citar la acción del NO_3H que lo transforma en alcanfor. Con Cl_5P da cloruro de isobornilo.

El borneol forma un feniluretano de P.F. 138° que sirva para su caracterización.

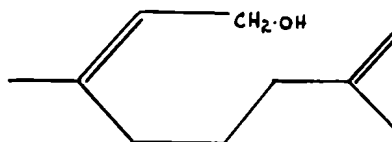
Citronelol:



Es un aceite con olor a rosa. En la esencia de rosas predomina en su forma (l); en cambio en la citronela es mayor la (d). Por oxidación da el aldehído correspondiente, citronelal.

El citronelol da un acetyl derivado con estas constantes:
P.Eb.: 120° a 15 mm; $\alpha_D^{17} : + 2^{\circ}37'$; $D_{17} = 0.8928$; $n_D^{17} = 1.4456$.

Geraniol:

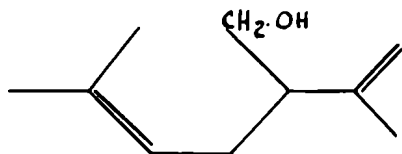


Se lo encuentra sobre todo en la esencia de Palma Rosa y en la de Lemongrass. Es un líquido oleoso de olor parecido a la rosa y al geranio.

Para separarlo de otros alcoholes se utiliza la propiedad de dar una combinación cristalina insoluble en éter de petróleo, con Cl_2Ca seco.

Da un difenil uretano de P.F.: 82°.

Lavandulol:



Es un nuevo alcohol monoterpénico, con dos dobles ligaduras encontrado en el aceite de Lavandula vera (34).

Su fórmula bruta es $C_{10}H_{18}O$, siendo su constitución la del 2,6 dimetil,5, (hidroximetil) 2,6 heptadieno (35) y (36).

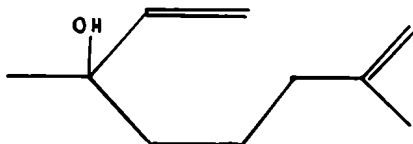
Presenta en sus propiedades gran similitud con el geraniol, de tal forma que los puntos de fusión del 3-5 dinitrobenzoato y del alofanato son prácticamente iguales.

Para el dosaje del lavandulol se lo transforma en su alofanato, que tiene las siguientes constantes:

P.ebullición a 11 mm : 136° C; Densidad 18/4: 1.020

$n_D^{18} = 1.4728$; P.F.: 102-103° C; Refracción molecular = 55.0

Linaloles:



Son alcoholes terciarios dietilénicos, que derivan del geraniol y nerol por migración del hidroxilo en β .

El (d) "coriandrol" se lo encuentra en el aceite de linalol y en el de coriandro. El (l) "licareol" es el más conocido, tiene olor a rosas extrayéndoselo de las esencias de rosa, lavanda, bergamota, neroli, etc.

Se comporta como el geraniol en muchas reacciones, por ej.:
Oxidación con $CrO_3 \longrightarrow$ citral + metilheptenona.

Por acción de los ácidos orgánicos se transforma en geraniol con $MnO_4 K \longrightarrow$ acetona + ácido levúlico.

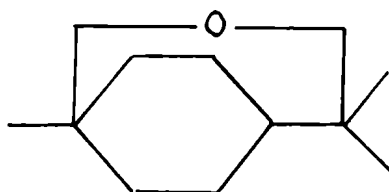
Con H_2SO_4 dil. o Ac_2O \longrightarrow geraniol, nerol, α terpineol, etc.

$HCOOH$ \longrightarrow dipenteno + terpineno

Cl_3P o HCl en tolueno \longrightarrow cloruro de geranilo

Da un fenil uretano de F.F. 63°5.

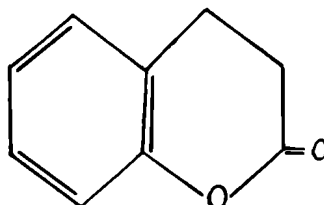
Cineol:



Es uno de los constituyentes de los aceites de eucaliptos, cayeput y lavanda. Se lo conoce también como eucalipto β siendo empleado por sus propiedades antisépticas.

Puede caracterizarse por el compuesto de adición que dá con el PO_4H_3 . El P.F. es de 80°C. Con BrH da un bromhidrato de P.F.: 56° C.

Cumarina:



Se halla en muchas plantas (Haba Tonka, Aspérula, lavanda), tanto libre como en forma de glucósidos.

Pura, forma cristales incoloros rómbicos, solubles en etanol y en agua caliente. Con álcalis concentrados calientes da sales del ácido hidroxicinámico. El método de dosaje más común es el colorimétrico de Meyer (37) con p-nitroanilina diazotada.

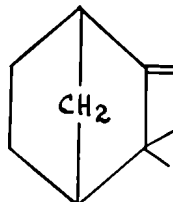
Nerol:

Se halla en la esencia de neroli y de petit grain; siendo su olor semejante a la rosa. Es estereoisómero del geraniol y por

oxidación da citral. Por adición de cuatro átomos de Br forma un tetrabromuro cristalizado P.F.: 118° C que sirve para identificarlo.

Hidrocarburos terpénicos:

Canfeno:



Es el único terpeno sólido existente en la naturaleza. Se halla en los aceites esenciales de alcanfor, ciprés, bergamota, neroli y spike. Se le adjudicó primeramente la fórmula del bornileno, pero se diferencia de éste pues por oxidación con MnO_4K ; no dá ninguno de los ácidos formados por oxidación del bornileno (38).

Limoneno: (metil-1-isopropenil-4-ciclohexeno-1).



El (d) llamado también carveno se halla en los aceites de bergamota, neroli y limón.

El (l) en la citronela y en el aceite de pino.

El inactivo se halla en el lemongras y mezclado con activo, en la esencia de cardamomo.

Es interesante hacer notar que el (dl) se forma durante la destilación del caucho por polimerización del isopreno.

La caracterización del (dl) limoneno puede hacerse por su tetrabromuro de P.F.: 125° C. También puede llegarse al nitrosocloruro de P.F. 78° C. Este compuesto por calentamiento solidifica y funde de nuevo a 104° C.

El (d) limoneno puede caracterizarse en las siguientes formas: Por su tetrabromuro, que cristaliza del acetato de etilo. P.F. 104-5° C.

Disuelta en Cl_3CH su $\alpha_D = + 73^\circ$.

Sus nitrosocloruros tienen estas constantes: (39)

α : P.F. $103-4^\circ \text{ C.}$ $\alpha_D^{9.8} = + 313.94'$

β : P.F. $105-6^\circ \text{ C.}$ $\alpha_D^{10} = + 240.93'$

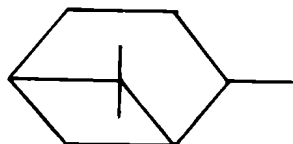
El (i) limoneno da un tetrabromuro que cristalizado del acetato de etilo tiene P.F.: $104-5^\circ \text{ C.}$; $\gamma_D = - 40^\circ$.

También dá dos nitrosocloruros con estas constantes:

α : P.F. $103-4^\circ \text{ C.}$; $\alpha_D = - 314.8'$

β P.F. $105-6^\circ \text{ C.}$; $\alpha_D = - 242.2'$

α -Pineno:



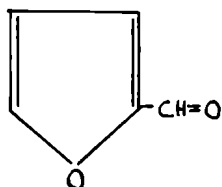
Se halla en la esencia de trementina, obtenida por destilación al vapor de las resinas de pino. Además se encuentra en los aceites esenciales de eucaliptus, naranjas, etc.

Por hidrogenación (Pt) dá pinano, que presenta un espectro Raman característico, utilizándose moderadamente este método para la caracterización del α y β pineno.

Otra reacción común con el β -pineno es la formación del cloruro de bornilo P.F.: 131° C.

Para diferenciar el α pineno del β puede tratarse con ClNO , siendo el P.F. del nitrosocloruro inactivo: $103-105^\circ \text{ C.}$ y del activo: $81-81.5^\circ \text{ C.}$

Furfurol:



Las pequeñas cantidades que de este aldehído se hallan en algunos aceites esenciales deben provenir de la deshidratación de las pentosas.

Es muy soluble en etanol, siendo arrastrable por vapor de agua. El ácido nítrico lo transforma en ácido oxálico.

Para caracterizarlo se obtiene la fenilhidrazona, de P.F.: 97°-8° C. o las oximas : anti α \approx P.F. 75° C y la syn β \approx P.F. 91-2° C.

IV

MÉTODOS USADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

De acuerdo a Passy (40) hay dos categorías de flores aromáticas.

- a) las que contienen una reserva considerable de perfume (rosa, flor de naranjo).
- b) las que no contienen perfume preformado, o no encierran más que una cantidad pequeña; la flor produce y emite el perfume en forma continua. A este tipo corresponden la mayoría de las flores odoríferas.

Las esencias pueden localizarse:

- a) en tejidos normales, no diferenciados. La célula que contiene el aceite sólo se diferencia de sus vecinas por su coloración gris-amarillenta y por una suberización de su membrana, siendo en esa forma protegida de los aceites oxidantes. Pertenecen a este tipo las Lauráceas, Magnoliáceas, etc.
- b) El tejido está diferenciado en mayor o menor grado. A diferencia del caso anterior, en éste las glándulas son pluricelulares.

Métodos de extracción

Por Solventes	[volátiles	[en frío (enfleurage)
		No volátiles		en caliente (maceración).

Por Destilación		a fuego directo
con vapor		vapor saturado
de agua		vapor seco

Extracción por solventes:

1) **volátiles**: el solvente (éter de petróleo, benzol, Cl_4C , toluol, etc.); se pone en contacto con las flores en digestores o extractores; una vez efectuada la extracción se destila eliminando el solvente.

Queda como residuo el llamado "concreto". La etapa siguiente es la separación de las ceras por disolución del aceite en alcohol etílico y posterior filtración a baja temperatura. El alcohol se elimina por destilación a presión reducida.

Este método se usa para las esencias de jazmín, rosa, violeta, etc. oscilando los rendimientos de 0.1 a 1 %.

No pueden usarse extractores como el Soxleht pues hay que reducir al mínimo el tratamiento térmico.

Las instalaciones usadas consisten en varios digestores en serie que trabajan a temperatura ambiente.

2) **no volátiles**

en frío (enfleurage). Este método se aplica a varias esencias que alteran su aroma con otros métodos de extracción. Se usa como absorbente grasas animales (cerdo, carnero) o vegetales (aceite de oliva).

Con la grasa se untan de ambos lados chapas de vidrio o metal de 0.50 cm x 1 m. (chassis) y en un grosor de 5 cms.

Los pétalos solo se colocan de un lado, adosándose luego los chassis unos a otros. Se dejan así de uno a tres días según la

flor, cambiando éstas hasta llegar a la saturación en la grasa (en general se requieren unos 25 cambios de 2-3 Kgs. de flores por cada Kgr. de grasa).

En esa forma se ha obtenido la "pomada" de la cual por disolución en alcohol se separa el aceite esencial de las impurezas.

Un inconveniente de este método es el enranciamiento que pueden sufrir las grasas, con la consiguiente merma en la calidad del producto.

El método del enfleurage da altos rendimientos con flores como la de jazmín que continúa su acción fisiológica de formación de perfume aún después de cortada.

2) Maceración: La diferencia fundamental de este método con el anterior es la temperatura de trabajo, que en este caso es de unos 70° C.

Se utiliza en general una grasa de extracción formada por una mezcla de 30 % de grasa de vaca y 70 % de grasa de cerdo.

Cada kilogramo de sustancia absorbente se pone en contacto con 6-12 Kgs. de flores.

Destilación

1) A fuego directo: Se coloca en contacto con agua hirviente el material, en destiladores de cobre o estaño, recogién dose y separándose la mezcla de aceite y agua.

En este método se observa una acción química pronunciada del agua (hidrólisis de ésteres, etc.).

Se ha comprobado que la composición de las esencias varía con la cantidad de agua; la proporción de agua destilada y la proporción de agua puesta en contacto con la esencia.

Es muy importante reducir el lavado posterior de la esencia utilizándose para ello los conocidos frascos florentinos.

El calentamiento a fuego directo presenta el peligro de recalentamientos locales que pueden producir reacciones que modifican el olor del destilado.

2) Vapor saturado: El material está colocado sobre grillas a cierta altura sobre el líquido, siendo el vapor que entra en contacto con las plantas, arrastrando la esencia como en el caso anterior.

Según Naves (41) las raíces y ciertas flores deben sumergirse, en cambio las plantas leñosas y las hierbas no.

En general la carga de un alambique es un quinto en peso de su volumen, para plantas leñosas, y la destilación dura de una a dos horas.

3) Vapor seco: Se hace llegar vapor vivo (5-8 Kgrs.) sobre el material que se halla sobre grillas como en el caso anterior.

Para Naves (loc. cit.) el vapor recalentado es menos reactivo que el vapor saturado y la destilación de esencias ricas en ésteres terpénicos como lavanda, lo demuestra.

Este tipo de destilación es rápido, económico y altera relativamente poco la esencia.

Solo se aplica a los materiales que no contengan muchos glucósidos siendo indispensable que el vapor pueda penetrar fácilmente. En algunos casos para asegurar la permeabilidad de la carga se inicia la operación con una destilación con vapor húmedo.

ANTECEDENTES DEL ACEITE EMPLEADO Y CONSIDERACIONES

SOBRE LA EXTRACCION DEL ACEITE DE LAVANDA

El aceite de lavanda estudiado provenía de *Lavandula vera* cultivado en la zona de Tunuyán (Mendoza) y cosechada en Enero 1948. Fué destilado por COMINCO S.R.L. utilizando el método de arrastre por vapor de agua, con un rendimiento en aceite con respecto a las sumidas floridas de aproximadamente 1 % en peso.

El equipo de destilación consta de una caldera generadora de vapor el cual llega al destilador propiamente dicho donde se halla el material a destilar; una cúpula o domo por donde se carga el destilador; un "cuello de cisne" y un condensador provisto de un serpen-tin enfriado con agua.

Es importante mantener fría el agua del refrigerante pues puede perderse hasta un 50 % del perfume y el resto se desmejora. El agua se separa del aceite en el llamado vaso florentino, aprovechando la diferencia de densidad.

El agua separada contiene una cierta cantidad de perfume, redestilándosela a veces. Luego se decanta y filtra.

Según Gattefossé (42) un aceite de lavanda recuperado por un proceso especial de las aguas que contenían 0.2 g / $\hat{e}t$ tiene características organolépticas superiores a las de los aceites comerciales comunes, y las siguientes constantes:

$d_{15} = 0.898$; $\alpha = -4^{\circ}30'$; $n_D = 1.4668$
ésteres = 13.72 % y soluble en 0.9 vol. de alcohol de 80 %

VI

DETERMINACIONES FISICAS

Peso específico

En general se determina a 15° C/ 15° C aunque la U.S.P. y "The National Formulary" especifican 25°/25° C en tanto que "The British Pharmacopeia" especifica 15.5/15.5 C.

Existen factores de corrección por cada grado de temperatura para determinaciones hechas a temperatura ambiente, dependiendo de la esencia de que se trate, oscilando entre 0.00070 y 0.00099.

Hemos empleado un picnómetro de aproximadamente 20 ml. promediando varias determinaciones, que fueron hechas a la temperatura de 20° C. refiriéndose al agua $D_{20}^{20} = 0.8892$ a 20° C.

Rotación óptica: Se utilizó un polarímetro tipo Lippich con un tubo de 1 dm. Se trabajó a 20° C de temperatura, con luz de sodio, con este resultado: $\alpha_D^{20} = - 7^\circ 16'$

Índice de refracción: Se determinó con el refractómetro de Abbé efectuándose las determinaciones a 20° C.

Para el aceite tal cual $n_D^{20} = 1.4662$

Solubilidad en alcohol:

70 %	1: 3.9 vol.
80 %	1: 0.3 vol.
90 %	Miscible en todas proporciones

Residuo de evaporación: El aceite puesto a baño maría, hasta pesada constante, dejó un residuo, promediando varias determinaciones, de 2,066 %.

Ambito de destilación

Se destilaron a 30 mm. de presión, 50 ml. del aceite, en un balón de destilación Hempel, relleno con anillos de vidrio.

El calentamiento se hizo en baño de aceite, recogándose cuatro fracciones, con los siguientes resultados.

Fracciones	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	Residuo
Temperatura	hasta 100°C	100°-110°C	110°-115°C	115°-125°	
mls	5	16	13	9	7
% mls/mls.	10	32	26	18	14
gramos	4.29	14.19	11.21	8.20	7
% gr/gr	9.7	31.6	25.0	18.2	15.5
n ₂₀	1.4640	1.4610	1.4600	1.4620	1.508
Densidad	0.858	0.887	0.897	0.912	
α	-5°95'	-9°05'	-7°5'	-5°75'	-0°70'
Indice de ester	41.5	100.3	163.1	212.4	85.8
% éster en la fracción	14.5	35.1	57.06	74.3	30
% éster en el total del destilado	1.40	11.09	14.25	13.52	4.65

La suma del contenido en éster de todas las fracciones da un total de 44.9 %, expresado en acetato de linalilo, lo que reproduce el dato de ésteres obtenido sobre el aceite tal cual.

Espectro de absorción en el ultravioleta del aceite estudiado.

El poder de absorción de luz de diferentes longitudes de onda es característico para cada sustancia, siendo cada vez más generalizada su aplicación en el análisis.

Está comprobado que cada aceite esencial presenta una absorción característica de modo que el estudio de la curva permite su identificación y juzgar su pureza (43).

La espectroscopía de absorción está basada en la disminución de intensidad de un rayo de luz al pasar a través de una solución, debiéndose esto fundamentalmente a la absorción de la luz por la solución.

La absorción se llama "selectiva" cuando se produce en forma más intensa en ciertas regiones del espectro. Así la mayoría de los aceites muestran absorción selectiva de luz ultravioleta, por lo que se los estudia en la región del espectro que va desde 4000 \AA a 2200 \AA . El primero es un límite arbitrario que se confunde con la región visible; el 2º está fijado por los aparatos utilizados, y la transparencia de los solventes usados.

Recordaremos brevemente los fundamentos de la espectroscopía.

La reducción en la intensidad de un haz de luz monocromática que pasa a través de un medio absorbente depende:

- a) de la concentración de la sustancia.
- b) de la longitud del camino recorrido a través de ese medio por el rayo incidente.
- c) del poder de absorción de la sustancia o solución a una determinada longitud de onda.

Las relaciones cuantitativas de estos factores están definidas en las conocidas leyes de Lambert y de Beer.

Podemos reunirlos en una sola ecuación que es fundamental en la espectroscopía de absorción.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = K c l$$

donde E = extinción o densidad óptica del medio

I_0 = intensidad de la luz incidente

I = intensidad de la luz transmitida

c = concentración de la sustancia absorbente

l = longitud que recorre el haz de luz dentro del medio absorbente (espesor de la celda en cms.)

K es entonces la medida de la capacidad de absorción de la luz para una sustancia dada y a una determinada longitud de onda.

Es una constante para las sustancias que obedezcan la ley de Lambert-Beer, a cualquier dilución o espesor de capa absorbente.

Como la longitud l se expresa en cms. la definición de K dependerá de como se exprese la concentración c , siendo las siguientes las más comunes:

a) si c está dado en mol-gramo por litro, K se llama coeficiente molecular de absorción o extinción (ϵ).

b) si c se expresa en gramos por litro la constante se llama coeficiente específico de absorción o extinción (K, k, α).

c) si c está dado por gramos por 100 ml, la constante es $E_{1\%}^{1\text{cm}}$.

Esta última puede transformarse en el coeficiente específico K , multiplicando por 0.1; y K se transforma en ϵ multiplicando

por el peso molecular de la sustancia absorbente.

Como los valores de estos coeficientes de extinción varían con la longitud de onda, para obtener el espectro de absorción se construye un gráfico en el cual figuren como valores los coeficientes de extinción y las correspondientes longitudes de onda. En la curva obtenida los máximos indican las longitudes de onda en las que la sustancia estudiada presenta absorción selectiva.

Una de las condiciones requeridas para la exactitud de las determinaciones es la elección del solvente, que debe presentar absorción mínima en la región estudiada.

En el caso de aceites conviene disolverlos en alcoholes purificados, éteres, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos.

Aparatos usados

Los espectrofotómetros constan esencialmente.

- 1) de un prisma para dispersar la luz en sus ondas (producir un espectro).
- 2) un sistema óptico que incluye los recipientes con la solución absorbente y con el solvente puro.
- 3) un sistema para comparar las intensidades (I_0) de la luz transmitida por el solvente e (I) transmitida por la solución.

Al trabajar con luz ultravioleta todo el sistema óptico debe ser de cuarzo.

En nuestro caso se utilizó un espectrofotómetro fotoeléctrico de cuarzo, Beckmann, perteneciente a la fundación Campomar, cuyo funcionamiento es el siguiente:

Un rayo de una fuente continua de luz ultravioleta produce un espectro en haces monocromáticos mediante un prisma. Se efectúa el pasaje de un haz de longitud de onda dada por el solvente puro, y también por la solución de la sustancia absorbente.

En ambos casos el rayo llega a una célula fotoeléctrica donde un galvanómetro indica directamente $\frac{I_0}{I}$.

Los datos para construir una curva de absorción se obtienen repitiendo estas medidas para cada longitud de onda deseada.

VALORES OBTENIDOS

Las determinaciones fueron hechas por los Dres. A.L.Montes y A. Paladini con el espectrofotómetro Beckmann, ya descrito, y perteneciente a la Fundación Campomar.

Longitudes de onda $m\mu$	Extinciones esencia al 1% en alcohol absoluto	Extinciones esencia al 2% en alcohol absoluto
230	1.03	2.20
240	0.890	2.05
250	0.422	1.03
260	0.180	0.400
270	0.172	0.363
280	0.151	0.333
290	0.073	0.194
300	0.026	0.088
310	0.009	-
320	-	0.028
330	0.00	0.020
340		-

En el gráfico adjunto hemos superpuesto a las curvas obtenidas con la esencia de Lavandula Vera, las curvas correspondientes al acetato de linalilo, geraniol y linalol tal como figuran en el traba-

jo de Van Os y Dykstra ya citado.

El acetato de linalilo presenta una absorción continua. El linalol tiene una banda de absorción con un máximo para $235 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.06$; $\log k \text{ por } 100 = 0.87$).

El geraniol presenta una banda de absorción con un máximo para $240 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.39$; $\log k \text{ por } 100 = 1.20$) y un mínimo para $228 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.35$; $\log k \text{ por } 100 = 1.16$).

La cumarina presenta dos bandas de absorción con estas características:

	$\lambda (\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$	$\log k \text{ por } 100$
máximos	312	3.84	2.65
	276	4.24	3.05
mínimos	298	3.77	2.58
	241	3.36	2.17

En el gráfico puede observarse que las dos curvas determinadas con la esencia estudiada presentan gran similitud con la de estos compuestos puros, presentando máximos para $270 \text{ m}\mu$ $\log k \text{ por } 100 = 0,172$ y $0,363$ respectivamente para soluciones al 1‰ y 2‰.

Con las consideraciones anteriores hemos deseado hacer notar la utilidad que representa para el análisis de aceites esenciales el estudio de la banda de absorción en el ultravioleta, no solo para la identificación de un aceite, sino también para la búsqueda de falsificaciones, llegando hasta la determinación cuantitativa de sus componentes.

CURVAS DE ABSORCION EN ULTRAVIOLETA

Extinciones en funcion de Longitudes de ondas



Datos hallados en las determinaciones físicas

Peso específico	D_{20}^{20}	=	0.8892
Rotación óptica	α_D^{20}	=	-7° 16'
Índice de refracción	n_D^{20}	=	1.4662
Solubilidad en alcohol	70 %		1: 3,9
	80 %		1: 0,3
	90 %		miscible en todas proporciones
Residuo de evaporación			2.066 %

Espectro de absorción en el ultravioleta

Máximos para 270 m μ	Solución al 1‰	2‰
log k. p 100	0.172	0.363

VII

PROPIEDADES QUIMICAS

La mayoría de las determinaciones han sido hechas de acuerdo a los métodos dados por Guenther (p. 263 y sig.) (44) lo que nos exige dar los métodos detallados.

Número de ácido:

Se lo define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos libres que se hallan en un gramo de aceite.

Se calcula de acuerdo a la fórmula:

$$\frac{5.61 \times N^{\circ} \text{ ml. HONa } 0.1 \text{ N}}{\text{peso aceite en gramos}}$$

La acidez libre se calcula con la fórmula siguiente, en nuestro caso la expresamos en ácido acético.

$$\frac{\text{Peso Molecular ácido} \times N^{\circ} \text{ ml. HONa } 0.1 \text{ N}}{100 \times \text{peso aceite en gramos}}$$

Peso de muestra gr.	HONa 0.1N ml	Indice de ácido	% ac. acético
3.2763	0.16	0.274	0.029
3.3365	0.18	<u>0.302</u>	<u>0.032</u>
	Promedio	0.288	0.030

Determinación de Esteres

Índice de éster es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar completamente un gramo de aceite.

Se utilizan las siguientes fórmulas:

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{28.05 \times \text{ml HOK } 0.5N}{\text{peso aceite}}$$

$$\text{Índice de Ester} = \text{Índice de saponificación} - \text{Índice de ácido}$$

A partir del índice de éster puede expresarse el contenido en un éster dado (en nuestro caso, acetato de linalilo).

$$\% \text{ éster} = \frac{M. \times n}{561.04} \quad \begin{array}{l} m: \text{ peso molecular del ester (196.28)} \\ n: \text{ N}^\circ \text{ de éster} \end{array}$$

1) Determinaciones efectuadas sobre el aceite tal cual:

Peso de muestra gramos	HOK alcoh.N/2 ml.	Índice de éster	% de ester
1.9685	8.85	125.81	44.02
2.1905	9.80	125.19	43.80
1.6812	7.68	127.83	44.72
1.8346	8.33	127.06	44.45
1.9514	8.80	126.19	44.15
2.0466	9.17	<u>125.38</u>	<u>43.87</u>
	Promedios:	126.24	44.17

2) Determinación del porcentaje de ésteres en las fracciones del destilado de la esencia (Ver cuadro pág.343).

	Peso muestra gr.	HOK alc.N/2 ml.	Indice de éster	% de éster
1 ^a fracción	1.0070	1.49	41.50	14.62
2 ^a fracción	1.021	3.66	100.55	35.18
	1.017	3.63	100.12	35.03
3 ^a fracción	1.034	6.06	164.40	57.52
	1.034	5.97	161.79	56.60
4 ^a fracción	1.0200	7.68	211.20	73.89
	1.0928	8.33	213.72	74.77
Residuo	1.088	3.33	85.55	30.03

Puede observarse como el contenido en ésteres aumenta en cada fracción hasta ser máximo en la 4^a (115°-125°C), que corresponde al punto de ebullición de acetato de linalilo a la presión de 30 mms.

Determinación de alcoholes por acetilación

Se efectuó de acuerdo a (40) en el cual la mezcla acetilante está formada por anhídrido acético y piridina en la relación 1:2 en volumen. Se pesan de 0.5-3 gr. de aceite, se colocan en un balón de 125 ml. agregando una cantidad suficiente de mezcla acetilante (3 gr. de mezcla por cada gramo de aceite).

Se adapta un refrigerante de 1 m. al balón, calentándose a baño maría durante una hora; se enfría y añade 50 ml. de agua. Se calienta de nuevo para destruir el exceso de anhídrido acético, titulándose con HONa normal. Paralelamente se efectúa un ensayo en blanco. El porcentaje de alcohol se calcula:

$$\left\{ \frac{(N-n)}{p} + \frac{I. \text{Acido}}{56.1} \right\} \frac{P.M.}{10}$$

N: ml. álcali N gastados ensayo en blanco

n: ml. álcali N gastados ensayo problema

p: peso de la muestra (gr.)

P.M: peso molecular alcohol (linalol 154.14)

Indice de acetilo =

$$\frac{(N-n) \cdot 60}{p}$$

Determinaciones:

Peso aceite gr	Alcali N ensayo pro- blema ml.	Alcali N blanco ml.	Indice de Acetilo	% Linalol
1.826	37.08	38.69	52.90	13.63
2.652	54.40	56.26	42.60	10.98
2.016	40.96	42.38	42.26	10.86
2.748	40.67	42.38	38.00	9.83

Como puede verse los resultados obtenidos no son concordantes y muy inferiores a la cantidad de alcoholes separados. En nuestro caso, la gran mayoría de los alcoholes son terciarios (linalol) y está demostrado por Sabetay (45) que la piridina es un catalizador negativo que detiene la acetilación de los alcoholes terciarios.

Por lo tanto se decidió usar el método del cloruro de acetilo-dimetil anilina (Guenther loc. cit. p. 277-8).

El porcentaje de linalol se obtiene de la fórmula:

$$\frac{A \cdot 77.07}{10 [B - (A \cdot 0.021)]} \times (1 - E \times 0.0021)$$

donde:

A: ml. álcali 0.5 N necesarios para saponificar

B: peso de muestra

////

E: % de ésteres calculado como acetato de linalilo en el aceite original (44.3 %).

0.0021: corrección debido al acético del aceite original.

Determinaciones:

Peso muestra gramos	HOK alc.N/2 ml.	Indice de Saponifi- cación después de acetilar	% Linalol
0.9890	8.20	232.54	70.19
1.8465	15.42	234.24	70.74
2.1805	17.83	229.36	69.01
2.0422	16.83	231.16	69.65
2.0494	17.09	233.90	70.73
1.7776	14.53	229.28	68.97
1.7511	14.44	<u>231.30</u>	<u>69.76</u>
		Promedios:231.68	69.86

Como se vé el promedio de las determinaciones da 69.86 % de alcoholes totales, expresados en linalol.

Considerando que los ésteres están formados solo por acetato de linalilo (P.M.: 196,28), podemos conocer la cantidad de linalol (P.M. 154.14) que se halla en 44.17 % de ésteres. Obtenemos entonces 34.68 % de alcoholes combinados y 35.18 % de alcoholes libres también expresados en linalol.

Determinación de aldehidos y cetonas

Se empleó el método de la hidroxilamina en dos variantes, con resultados concordantes.

En el primer método se utiliza el siguiente reactivo: 5 gr.

de clorhidrato de hidroxilamina se disuelve en 5 mls. de agua. Se agrega 80 mls. de alcohol de 90 % (d = 0.833). Se añade 2 mls. de azul de bromofenol (0.1 gr. azul de fenol + 3 mls. solución acuosa N/20 de hidróxido sódico y agua hasta volumen de 25 mls.). Se neutraliza con solución alcohólica N/2 de HOK, completándose el volumen de 100 mls. con alcohol de 90 %. Esta solución se conserva en buen estado por largo tiempo.

La determinación consiste en agregar 20 mls. de la solución anterior a 2 gr. de aceite, agitando y valorando el HCl liberado con solución N/2 de HOK. La titulación debe ser hecha con mucha lentitud y con agitación constante.

Se aplica la fórmula:

$$\% \text{ aldehído o cetona: } \frac{\text{P.M. aldehído o cetona} \times \text{mls. HOK N/2}}{20 \times \text{peso de aceite}}$$

Peso de muestra gramos	HONa N/10 mls.	% etil amil cetona
2.698	5.55	2.70
2.243	5.65	3.23
	Promedio	2.96

Se aplicó una variante a este método, del Dr. Adolfo L. Montes (46) que se efectuó de la siguiente manera:

Se prepara una solución al 10 % de clorhidrato de hidroxilamina en alcohol de 80 % y ajusta a neutralidad con naranja de metilo o rojo de metilo.

Aparte se disuelve una cantidad adecuada de aceite en alcohol de 80 %, neutralizándose como en el caso anterior. La solución del clorhidrato de hidroxilamina se agrega a la segunda solución, de-

jándose en contacto una o más horas, según la sustancia, agitando de vez en cuando.

Se agrega entonces 150 mls. de agua destilada y se titula el HCl liberado con solución HONa aq. N/2.

Para el cálculo se tiene en cuenta que cada mol de HCl liberado corresponde a un mol de aldehído o cetona, de tal modo que podemos aplicar la fórmula del método anterior.

Peso muestra gramos	HONa N/10 mls.	% etilamil cetona
2.3960	6.86	3.66
2.616	6.97	3.40
2.646	6.86	3.32
	Promedio	3.46

Haciendo el promedio con la variante anterior obtenemos 3.21 % de contenido en compuestos con función carbonilo expresados en etilamilcetona.

Fenoles:

Para determinarlos, se agregan unos 10 mls. de aceite a una solución N de KOH acuosa, agitando bien, calentando a baño maría durante un cuarto de hora.

Una vez frío se extrae con éter el aceite no combinado. Al resto se agrega HCl al 20 % para transformar los fenatos en fenoles, extrayéndose éstos con éter.

El extracto se lava bien y seca con SO_4Na_2 anhidro. Luego se pasa a un cristizador la solución etérea, evaporándose el éter a baja temperatura pesando el residuo.

En nuestro caso se trataron 10 mls. del aceite con 50 mls. solución HOK N, obteniéndose un residuo de 0.0196 gramos.

Este residuo, tratado con Cl_3Fe , no dió reacción positiva de fenoles.

Datos hallados en las determinaciones químicas

Indice de Acido	0,3
Acidez libre (en acético)	0,03 %
Indice de éster	126,24
Indice de éster después de la acetilación	231.68
Acetato de linalilo	44.17 %
Alcoholes totales	69.86 %
Alcoholes libres (linalol)	35.18 %
Alcoholes combinados	34.68 %
Aldehídos o cetonas (etil-amilcetona)	3.21 %

VIII

DETERMINACIONES ESPECIALES. AISLAMIENTO Y DOSAJE DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

De las distintas técnicas existentes para aislar los componentes de aceites esenciales hemos seguido con ciertas modificaciones la marcha analítica de Wattiez y Sternon (p. 108) (loc. cit.).

Un método ideal es la destilación fraccionada a presión reducida con ayuda de una columna rectificadora (tipo Doran, etc.) pero ofrece el inconveniente de exigir mayor cantidad de sustancia de la que disponíamos.

El método seguido fué el siguiente:

Se disolvieron 100 gr. del aceite de lavanda en 200 ml. de éter de petróleo (P. Eb. aprox. 50° C) efectuándose:

- 1º) Separación de ácidos: con unos 300 mls. de solución al 3 % de CO_3Na_2 haciendo lavados con 50 mls. cada vez. Se obtiene un líquido de leve opalescencia sobre el cual se hará la investigación de ácidos libres.

- 2º) Separación de fenoles: para confirmar el resultado obtenido en la determinación de fenoles, se trató con 200 mls. de HONa al 5%. Luego se acidificó con 20 mls. de H_2SO_4 1:3. Los posibles fenoles así liberados se extraen con varios lavados de 50 mls. c/u. con éter de petróleo, evaporándose éste a baño maría. Se obtuvo un residuo de 0.0172 gr. que no dió reacción de fenoles, con lo que se confirma la ausencia de éstos en nuestra esencia.

3º) Separación de aldehidos y cetonas: Se efectuaron cinco lavados con SO_3Na_2 al 5 %. A la solución etérea se la trató, en mezcladora a hélice por 3 hs. con una solución de: SO_3Na_2 3.5 gr.; $\text{CO}_2\text{H Na}$ 5 gr.; H_2O : 56 gr.

Se juntan los líquidos de extracción, agregando 50 mls. de HONa al 10 %, liberándose en esa forma los aldehidos y cetonas, que se extraen entonces con éter de petróleo. La evaporación del éter dejó un residuo de unos 3 milímetros.

El aceite esencial disuelto en éter de petróleo se seca con SO_4Na_2 anhidro, se filtra y calienta a baja temperatura para eliminar el solvente, para proceder luego a la

4) Separación de hidrocarburos: por destilación a presión reducida (100 mms) hasta 118°C de temperatura. Se recogieron unos tres mls. de un líquido aromático (2.5 gr) $n_D^{20} = 1.468$.

5) Esteres: El aceite no destilado se saponificó con una solución 2 N de HOK en alcohol metílico (200 mls.) durante $2\frac{1}{2}$ hs. a baño maría.

El alcohol metílico fué eliminado por destilación a baño maría (temperatura hasta 68°C).

Quedó por lo tanto un resto formado por las sales de potasio de los ácidos grasos; alcoholes y el exceso de KOH , que fué tratado con 200 mls. de agua para extraer las sales de potasio y el exceso de KOH ; y con 100 mls. de éter de petróleo para extraer los alcoholes.

Investigación de ácidos libres:

La porción tratada con solución de CO_3Na_2 se destiló, agregando H_2SO_4 para liberar los ácidos. La destilación se llevó a cabo de acuerdo al método Leffmann-Beam y Polenske (47) con un aparato de iguales medidas. El destilado se recoge en un embudo con papel de filtro, donde quedan retenidos los ácidos grasos insolubles, pasando los solubles a un matraz, destilándose hasta un volumen de 110 mls.

Se titula con HONa N/10 obteniéndose los siguientes resultados:

Acidos volátiles solubles:

Se gastaron 2.90 mls HONa N/10.

Expresado en ácido acético representa 0.0174 %

Acidos volátiles insolubles (gotas amarillas, redisueltas en etanol):

Se gastaron 0.59 mls. HONa N/10

Expresado en ácido láurico representa 0.0120 %

La suma de los resultados anteriores coincide con la determinación de acidez libre en la esencia tal cual, (Ver pág.(41).

Investigación de los ácidos combinados (provenientes de la saponificación de la esencia).

La fracción acuosa, de reacción alcalina se trata con H_2SO_4 hasta viraje neto al naranja de metilo.

Se destila igual que en el caso de los ácidos libres obteniéndose una fracción de ácidos volátiles solubles y otra de insolubles.

Acidos combinados solubles:

Se gastaron 214 ml. de HONa N para neutralizarlos, que representa 12.84 % de ácido acético.

Acidos combinados insolubles:

Se gastaron 1.91 ml. de HONa 0.1 N para neutralizar esta fracción lo que representa 0.038 % en ácido láurico.

El dato teórico de ácidos combinados de acuerdo al porcentaje de éster obtenido, 44.17, sería de 13.50 % expresado en ácido acético.

Identificación de ácidos grasos por medio de la toluidina

Se empleó el método de Kamm (48).

Se llevó a sequedad (al final a B.M.) el destilado de ácidos grasos combinados solubles, ya neutralizados. Se coloca en un tubo de ensayos, 0.4 gr. de las sales de los ácidos grasos; 1 gramo de p-toluidina y 0.4 ml. de HCl concentrado.

Se calienta media hora con micromechero rodeando al tubo con una placa de amianto para evitar sobrecalentamiento.

Se enfría y agrega 5 ml. de etanol hirviente, vertiéndose todo sobre 50 ml. de agua caliente, hirviéndose hasta reducir el volumen a 10 ml. Se filtra en caliente, por filtro pequeño de papel cristalizando en el filtrado la toluidina, Como eran cristales amarillentos se redisolvió en agua caliente y filtrando.

Esta vez se obtuvieron cristales incoloros, a los cuales una vez secos se determinó el punto de fusión \approx 152° C.

Según Heilbron (loc. cit.) el P. F. del acetil derivado de la p-toluidina es de 153° C. con lo que se demostró la presencia de ácido acético.

Se trató de identificar los ácidos grasos insolubles por medio de sus sales de plomo y determinación del punto de fusión de éstas, pero debido a la pequeña cantidad existente (0.088 %) el resultado fué negativo.

Alcoholes totales:

La fracción etérea conteniendo los alcoholes fué sometida a un calentamiento a baño maría para eliminar el éter.

Los alcoholes fueron desecados con SO_4Na_2 anhidro y pesados correspondiendo a 66 % del aceite total, lo que concuerda con los datos provenientes de la acetilación.

Se destiló a presión reducida la fracción alcohólica, repitiéndose la destilación con el objeto de aislar el linalol.

Se recogieron las siguientes fracciones:

	1ª fracción	2ª fracción	Residuo
Temperatura	hasta 99° C	100-120° C	
Presión	30 mms	50 mms	
gramos	20	25	13
α_{20}	-18°3'	-11°8'	-8°3'
n_D^{20}	1.4630	1.4655	1.4770
n_D^{25}	1.4610	1.4630	1.4755
d_{20}	0.869	0.875	0.904

Por los datos que anteceden se deduce que la 1ª fracción está constituida prácticamente solo por linalol (ver cuadro pág. 18).

Los datos de la 2ª fracción demuestran que está formada en su mayor parte, también por linalol. Las 3 fracciones dieron reacción positiva del linalol, según Buregess (49). Se produce una coloración violácea al mezclar una gota de la fracción en estudio con una gota de solución de sulfato de mercurio al 10 % en ácido sulfúrico al 25 %.

Como confirmación de la presencia de linalol se realizó el método de deshidratación, según Guenther (loc. cit.).

Se basa en la descomposición de los alcoholes terpénicos terciarios en presencia de catalizador (Iodo), y la medición de la cantidad de agua obtenida.

Los alcoholes primarios y secundarios no interfieren, solo lo hacen las hidroxicetonas e hidroxí aldehídos no existentes en nuestro caso.

Procedimiento: Se seca el aceite con SO_4Na_2 anhidro. Se coloca en un balón de 1 litro, una cantidad suficiente de muestra para dar unos 5 mls. de agua luego de la deshidratación. Se agrega 0.5 % de Iodo sólido como catalizador y 500 mls. de xilol. Se conecta el balón a una trampa de agua (Dean-Stark), y a un refrigerante a reflujo.

Se calienta con baño de aceite, midiendo al final la cantidad de agua recogida, calculando el porcentaje de alcohol terciario.

Hemos trabajado sobre 19.320 gr. de la fracción conteniendo prácticamente solo linalol, de la cual obtuvimos 1,2 mls. de agua, siendo el dato teórico de 2,2 mls. Es de hacer notar que el método no da, según la bibliografía resultados muy exactos, pero nos es útil en el nuestro como confirmación de la presencia de linalol.

Determinación de alcoholes primarios mediante anhídrido ftálico

Con los alcoholes primarios el anhídrido ftálico forma ftalatos ácidos a la temperatura de 100° C; con los secundarios también los forma, pero se requiere un tiempo de reacción mucho mayor; no obteniéndose en cambio ftalatos con alcoholes terciarios.

Hemos usado anhídrido ftálico resublimado pues la presencia de ácido ftálico es perjudicial para la exactitud del método.

La determinación se efectúa agregando 2 gramos de anhídrido ftálico, 2 gramos de aceite, en un frasco de acetilación de 125 mls, añadiendo 2 mls. de benceno.

Se deja a baño maría durante 2 horas, a reflujo, con agitación frecuente. Se enfría y agrega una cantidad medida de HONa 0.5 N (50 ó 60 mls.) agitando durante unos minutos, titulándose luego el álcali no combinado. Paralelamente se efectúa un ensayo en blanco. El porcentaje de alcoholes primarios está dado por:

$$\frac{\text{Peso Molecular alcohol (b - a)}}{20 \times \text{peso muestra}} \quad \text{donde}$$

b: mls HONa 0.5 N gastados en el ensayo en blanco

a: mls. HONa 0.5 N gastados con la muestra

Peso de la muestra (gr)	HOK N/2 (mls)	% alcoholes primarios (Geraniol)
2.1352	0.87	3.14
2.0890	0.88	3.24
1.7950	0.84	3.60
1.7500	0.79	<u>3.47</u>
	Promedio:	3.36

Identificación de alcoholes primarios. Geraniol.

Por tratamiento con anhídrido ftálico se obtiene el ftalato ácido de geraniol, siendo el método semejante al empleado para la determinación de alcoholes primarios.

Una vez producida la ftalización, se evapora el benceno, tratándose el residuo con HONa y agua tibia.

Se agita con éter para eliminar impurezas, agregándose luego solución diluida de HCl para liberar los ésteres. Estos son extraídos en éter de petróleo a 25° C.

La solución etérea se concentra, enfriándose luego a - 5°C con hielo y sal, separándose cristales de ftalato ácido de geraniol de P.F. 47° C.

En nuestro caso se tomaron 5 mls. de la fracción residual de la destilación de alcoholes, obteniéndose cristales de P.F.: 46°5, con lo que quedó demostrada la presencia de geraniol. La evaporación del resto de la fracción etérea dejó un aceite amarillo (ftalato ácido de citronelol).

Citronelol. Se efectuó el ensayo por formilación (Guenther, loc. cit. pág. 278).

La mayoría de los alcoholes terpénicos son deshidratados por acción del ácido fórmico concentrado, dando terpenos que no se saponifican.

El citronelol en cambio es transformado en el formiato correspondiente, por lo que saponificando el aceite formilado puede obtenerse el porcentaje de citronelol aplicando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ citronelol} = \frac{a \cdot m}{20 (s - 0.014 \cdot a)}$$

donde

a = mls HONa 0.5 N necesarios para saponificar el aceite formulado

m = P.M. del citronelol: 156.26

s : peso en gramos del aceite formulado.

Hemos efectuado la formilación sobre una fracción alícuota de la destilación de alcoholes, con estos resultados

Peso de muestra gramos	HOK alc.0,5N mls.	I.Saponif. después de la formi- lación	% citrone- lol en la fracción alcohólica	% citrone- lol en el aceite
2.130	5.4	71.11	3.68	2.48
1.831	4.7	72.00	<u>4.29</u>	<u>2.89</u>
		Promedio	3.98	2.68

Por consiguiente sobre un total de 3.36 % de alcoholes primarios, de los cuales 2.68 % corresponde a citronelol y 0.68 % a geraniol.

Hidrocarburos

Para caracterizarlos hemos utilizado la formación de los nitrosocloruros correspondientes según la técnica de Wallach (Cuenther, T. II. loc. cit.).

Se enfría una mezcla en partes iguales de ácido acético, nitrato de amilo, y la mezcla que contiene los terpenos. Se agrega gota a gota HCl al 32 % (15 mls. para 150 gr. de mezcla).

El precipitado de nitrosocloruro se filtra, lava con alcohol, y recristaliza la acetona.

En nuestro caso se observó la formación de cristales en muy pequeña cantidad, de modo que sólo se pudo hacer una observación microscópica en gota de aceite que reveló la presencia de cristales en forma de pirámides (nitrosocloruro de pineno).

Cetonas

Se trabajó sobre el residuo oleoso resultante del tratamiento con SO_3Na_2 y HONa (pág. 50).

Sobre una parte se efectuó la reacción del nitrato de plata amoniacal dando reacción negativa de aldehidos.

Se ensayó una reacción cualitativa de cetonas (50) que consiste en tratar una gota de la solución alcohólica del extracto, con solución de nitroprusiato de sodio en HONa , agregando 1-2 gotas de ácido acético glacial se obtuvo coloración violácea (positiva).

Esta misma reacción se efectuó con aldehido benzoico obteniéndose color pardo claro; con metiletiletona pura se obtuvo color pardo violáceo.

La identificación de las cetonas se hizo mediante la semicarbazona y 2-4 dinitro-fenil hidrazona.

Semicarbazona

Se preparó de acuerdo al A.O.A.C. (51). Se disuelve 11.2 gr. de clorhidrato de semicarbazida y 12,5 gr. de acetato de sodio anhidro en 80 mls. de agua caliente. Se filtra y lleva a 100 mls. La

fracción conteniendo las cetonas se disuelve en alcohol (1gr. de cetona en 10 mls. de alcohol) y añade 10 mls. del reactivo. Se agrega 25-50 mls. de agua y deja por una noche. Los cristales obtenidos se filtran y secan a 100° C. Se determinó el punto de fusión: 118-119°C

El punto de fusión de la semicarbazona de la metil amil cetona es 120-122° C Heilbron (loc. cit.).

2-4- dinitrofenilhidrazona

Se preparó según Staudinger (52) disolviendo 1 gr. de 2-4 dinitrofenilhidracina en 2 mls. de H₂SO₄ concentrado y 15 mls. de alcohol. Se agrega la cetona disuelta en alcohol. Se deja por una noche, filtra y determina el punto de fusión: 86° C (cristales amarillos).

Punto de fusión de la 2-4- dinitrofenilhidrazona de la metil amil cetona 89° C (53).

Como la etil amil cetona no forma compuestos bisulfúricos se trató de identificarla con los compuestos anteriores en las fracciones del destilado. En el caso de las semicarbazonas se obtuvo un pequeño precipitado que no fué suficiente para determinar el punto de fusión.

Con la 2-4- dinitrofenilhidracina no se observó apreciable precipitado.

Alcanfor

Se efectuó la determinación según J. Huzita y K. Nakahara (54) sobre el residuo de la destilación de alcoholes.

Consiste en obtener la 2-4 dinitrofenilhidrazona, calentando a baño maría por 1 $\frac{1}{2}$ horas a reflujo, filtrando por Gooch de vidrio y pesando. Se aplica la fórmula:

$$\% \text{ de alcanfor} = \frac{W' \times 45,8}{W}$$

W: peso de la muestra
W': peso de los cristales
45,8 = factor de conversión

En los casos en que la cantidad de alcanfor no llega al 20% se agrega alcanfor puro en cantidad exactamente pesada y se aplica la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de alcanfor} = \left[W' \cdot 0,467 - \frac{W''}{W} \right] 100$$

W'': peso de alcanfor agregado.

Se hicieron dos determinaciones: en una con 1.09 gr. de la fracción alcohólica residual, no obteniéndose precipitado alguno.

La otra con 1.205 gr. de la misma fracción y 0.507 gr. de alcanfor puro (29.02 %).

Se obtuvieron 1.513 gr. de cristales que representan 28.6% de alcanfor lo que reproduce con aproximación el dato inicial, confirmándose así la ausencia de alcanfor.

Borneol

Hemos seguido la técnica indicada por A. Gandini y T. Vignola (55) en la que determinan el borneol por oxidación con MnO_4K al 2 %. Se disuelve en benzol unos 10 mls. de la fracción residual de la destilación de sicoholes, agregándole la mezcla oxidante. No se observó formación de óxidos de manganeso ni olor a alcanfor. Se de-

jó en contacto varios días, filtrándose luego al vacío, no quedando en el crisol de placa filtrante ninguna sustancia sólida, lo que demuestra la inexistencia de borneol en nuestra esencia.

Cineol

Se efectuó su determinación según el método de Cocking, por medio del o-cresol (Guenther, loc. cit., pág. 294).

Consiste en la medición del punto de congelación de una mezcla del aceite en estudio, con o-cresol. En los casos como el nuestro, en que la cantidad de cineol es menor de 50 %, es necesario mezclar el aceite con cineol puro en partes iguales, de modo que se obtenga un punto de congelación mayor de 25° C lo que facilita las mediciones.

Se hizo primero una determinación de la pureza del cineol utilizado, con estos resultados:

Fundido a	Desciende hasta	Sube hasta (cristalizando)
74°	53°	53°5
72°	52°5	53°5
73°	53°	53°5

Por consiguiente la pureza de este cineol era de 95.1 % (ver tabla en Guenther, loc. cit. p. 297).

Se destiló el cineol, recogándose la fracción que pasó a 176° C, obteniéndose estos resultados:

Fundido a	Desciende hasta	Sube hasta (cristalizando)
73º	53º	54º8
72º	54º5	55º1
72º	54º5	55º1

Cineol: 99.7 %

Determinación con cineol y aceite en partes iguales

Fundido a	Desciende hasta	Sube hasta (cristalizando)
40º	27º9	29º1
39º5	28º5	29º05
41º	28º4	29º1
40º	28º6	29º0
38º5	28º5	29º1
40º2	28º6	29º0
40º3	28º6	28º9
40º5	28º5	28º9
40º1	28º6	29º0
41º2	28º7	29º0
41º	28º6	29º0

Porcentaje de cineol en la esencia: 4.50

Cumarina

Hemos seguido para su aislamiento el método de Elmer (Guenther loc. cit. tomo II, pág. 608).

Consiste en disolver el aceite en la misma cantidad de al-

cohol metílico, titulando con álcali N hasta rojo con fenolftaleína, para separar los ácidos libres. Inmediatamente se agita la solución con éter y agua helada. Se separa la capa etérea y se la extrae tres o más veces por 1 hora en solución concentrada de $(HO)_2Ba$.

Se regenera la lactona, tratando las soluciones de $(HO)_2Ba$ con HCl diluido. La cumarina se extrae con éter, eliminándose éste por destilación o evaporación.

Hemos efectuado el método sobre 10.42 gramos de aceite, obteniendo 0.195 gramos de un sólido cristalino de P.F. 66^5 °C. (P.F. de la cumarina, Guenther, loc. cit. 68^2 C.)

Los cristales fueron examinados al microscopio y comparados con cristales de cumarina pura extraídos de una mezcla con aceite de lavanda, por este método, siendo en ambos casos de forma rómbica.

Porcentaje de cumarina: 1,9 %.

IX

RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE
DE LAVANDA ESTUDIADO

Planta utilizada	:	Lavandula vera
Zona de cultivo	:	Tumuyán (Pcia. de Mendoza)
Cosecha	:	1948
Método de extracción	:	arrastré con vapor de agua
Rendimiento	:	0,9 - 1,0 %

Características Físico-químicas

Color:	Amarillo verdoso
Olor:	Característico a lavanda
Sabor:	Amargo y picante
Aspecto:	Límpido
Residuo de evaporación:	2.06 %
Solubilidad en alcohol de 70°:	3,9 vol.
Solubilidad en alcohol de 80°:	0,8 vol.
Solubilidad en alcohol de 90°:	miscible en todas proporciones
Peso específico 20°/20°:	0.8892
Índice de Refracción n_D^{20} :	1.4662
Poder rotatorio:	-7°16'
Absorción en el ultravioleta (máximos para 270 mm)	
Solución al 1‰	log k.p.100 = 0.172
Solución al 2‰	log k.p.100 = 0.363

Indice de ácido:	0.28
Indice de éster:	126.24
Indice de éster después de la acetilación:	231.68
Esteres (acetato de linalilo):	44.17 %

Composición química

Alcoholes totales	69.86 %
Alcoholes libres	35.18 %
Alcoholes combinados	34.68 %
Alcoholes primarios	3.36 %
(Geraniol	0.68 %)
(Citronelol	2.68)
Acetato de linalilo	44.17 %
Acidos libres (acético)	0.03 %
ácidos volátiles solubles	0.017 %
" volátiles insolubles	0.012 %
Acidos combinados solubles (acético)	12.84 %
Acidos combinados insolubles (láurico)	0.038 %
Cetonas (etil-amil-cetona)	3.21 %
Aldehidos	No contiene
Fenoles	No contiene
Hidrocarburos (110°C a 100 mm Hg)	2.5 %
Cineol	4.5 %
Cumarina	1.9 %

Componentes identificados

Alcoholes primarios :	citronelol	2.68 %
	geraniol	0.68 %
Alcoholes terciarios	linalol	
Acidos	acético	
Metil-amil-cetona		
Hidrocarburos :	pineno	
Lactonas:	cumarina	1.9 %
Oxidos :	cineol	4.5 %

X

COMPARACION DE LA ESENCIA ESTUDIADA CON LA DE OTROS PAISES

Es notable la semejanza que ofrece el aceite estudiado, con aceites esenciales franceses registrados en la bibliografía.

Se puede observar en el capítulo II la similitud de las constantes de los aceites franceses o de tipo francés (12) (14) (15) (22) (25) y (28) con este aceite extraído en la zona de Tunuyán (Pcia. de Mendoza).

Entre las constantes que presentan mayor similitud pueden citarse: el elevado poder rotatorio, el bajo índice de ácido y el alto contenido en ésteres y alcoholes.

Con respecto al aceite de la Prov. de Buenos Aires estudiado por Marey (loc. cit.) existe una completa diferencia de características.

Este último es semejante a los de origen inglés; siendo bajo su índice de éster al igual que el poder rotatorio, teniendo en cambio un elevado contenido en alcoholes libres.

Se observa así la posibilidad de obtener en nuestro país, mediante cultivos adecuados, los dos tipos más apreciados de aceites de lavanda en sus formas más genuinas.

Se podrá llegar a ese resultado modificando en forma inteligente ciertas variables (suelo, clima, métodos de extracción, etc) guiándose además de los métodos empíricos, por los datos del análisis físico y químico completo.

XI

COMENTARIO FINAL

Es este otro de los trabajos que bajo la eficaz dirección del Profesor Dr. Adolfo L. Montes se realizan con el objeto de estudiar aceites esenciales argentinos. Pese a la importancia que ha adquirido la industria de perfumes en el país, pocos eran los trabajos efectuados sobre éstos temas hasta ahora. Si bien es cierto que hay que salvar dificultades apreciables en el análisis total de esencias, no es menor la importancia de conocer con exactitud la composición de los aceites cultivados en el país. En este trabajo hemos determinado las propiedades físicas y químicas, aislando y dosando los componentes más importantes del aceite extraído de Lavandula vera de la zona de Tunuyan (Pcia. de Mendoza).

El no contar con una columna rectificadora y otros elementos, al igual que la relativamente pequeña cantidad de esencia que disponíamos ha impedido que nuestro trabajo haya sido todo lo completo que hubiéramos deseado; pues entre otras cosas, la obtención de un gran número de fracciones simplifica en extremo la tarea analítica.

En cambio hemos podido gracias a la deferencia de la Fundación Campomar, obtener datos sobre la absorción en el ultravioleta de esta esencia, determinación aún no de rutina en este tema en nuestro medio.

Es de desear que el interés por el estudio de los aceites esenciales argentinos aumente de modo que el esfuerzo común sea recompensado con un conocimiento amplio sobre tan interesante tema.

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

- 1) WETTSTEIN R. - "Tratado de Botánica Sistemática" 1944.
- 2) SCHRATZ E. y SPANING M.- C.A. 40. p. 6756.
- 3) PERROT EM. - Matieres premieres usuelles du Regne Vegetale 1944.
- 4) SALGUES R.- C.A. 41. p. 7673.
- 5) FONARD L. y AUTRAN E. C.A. 19 p. 1177
- 6) JAKOB J.- C.A. 35 p. 6736
- 7) STURA A.- Los aceites esenciales. Dirección Cultivos Especiales. Ministerio Agricultura de la Nación. 1945.
- 8) GATTEFOSSE R.M. - C.A. 31 p. 7599
- 9) FRANCESCONI L. - C.A. 21 p. 985
- 10) LANGLAIS P. y GOBY J. - C.A. 21 p. 798
- 11) PARRY - C.A. 21 p. 984
- 12) ESTABLEC. A. CHIRIS - C.A. 21 p. 1519
- 13) ANONIMO - C.A. 21 p. 3707
- 14) ESTABLEC. A. CHIRIS - C.A. 18 p. 3683
- 15) SCHIMMELL Y CO. - C.A. 4 p. 2181
- 16) ELLMER A. - C.A. 31 p. 6413
- 17) ANONIMO - C.A. 24 p. 3323
- 18) JANICSEK M. - C.A. 24 p. 2235
- 19) JANICSEK M. - C.A. 29 p. 1938
- 20) RECLAIRE A. - C.A. 17 p. 2345
- 21) GASOPULOS I. - C.A. 21 p. 1327
- 22) GUENTHER E. - C.A. 32 p. 3086
- 23) PELLINI G. Y MORANI V. - C.A. 18 p. 3682
- 24) ESTABL. A. CHIRIS - C.A. 19 p. 873

- 25) SORRIDENTE L. - C.A. 27 p. 1715
- 26) SABBATINI N. - C.A. 29 p. 5990
- 27) FERNANDES COSTA A. - C.A. 34 p. 1128
- 28) BENEZET L. - C.A. 40 p. 6757
- 29) RUTOVSKII B.N. y OTROS - C.A. 23 p. 1993
- 30) SFIRAS J. y VANDERSTREEK L. - C.A. 40 p. 4480
- 31) IGOLEN G. - Riv. Ital. Essenze Prof. 30 3, (1948)
- 32) GATTEFOSSE J. e IGOLEN G. - C.A. 38 p. 3777
- 33) MAREY A.F. - Composición del Aceite de Lavandula vera de la Prov. de Bs.As. Tesis F.C.E.F.N. 1949
- 34) SCHINZ H. y SEIDEL C.F. - C.A. 37 p. 5955
- 35) SCHINZ H. - C.A. 41 p. 1392
- 36) SCHINZ H. y SCHAPPI G. C.A. 42 p. 2921
- 37) WINTON y WINTON - Analysis of foods. 1945
- 38) ZAPPI E. - Tratado de Química Orgánica 2 . 963; 1942.
- 39) HEILBRON I.M. - Dictionary of organic compounds. 1934
- 40) WATTIEZ y STERNON - Elements de Chimie Vegetale p. 635. 1942.
- 41) GRIGNARD V. - Traité de Chimie Organique XVI, p. 469 y sig.
- 42) GATTEFOSSE J. - C.A. 20 p. 1926
- 43) VAN OS D. y DYKSTRA K. - Journal de Pharmacie et Chimie 25 p. 437
- 44) GUENTHER E. - The Essential Oils 1 (1948) 2 y 3 (1949)
- 45) SABETAY - Bull. Soc. Chim. II, 17, p. 1717. 1935
- 46) MONTES A. - Comunicación personal.
- 47) VILLAVECCHIA - Tratado de Química Aplicada 2 p. 500 (1944)
- 48) KAMM O. - Análisis Orgánico Cualitativo. 1930
- 49) The Analyst , 1900, 265

- 50) MULLIKEN - A method for the identification of pure organic compounds.
- 51) A.O.A.C. - Vol. XIII; Nº 3; 390
- 52) STAUDINGER - Introducción al Análisis Orgánico Cualitativo, p. 124. 1935
- 53) CHEM. ABS. - 24, 4002
- 54) J. HUZITA, K. NAKAHARA - Chem. Abs. 36. 2685
- 55) GANDINI y VIGNOLA - Ann. Chim. Appl. 24 p. 431 (1934).

Roberto L. Spontón

Jorge Cavallotti