

Tesis de Posgrado

Composición del aceite esencial del Eucalyptus globulus de Tunuyán, Provincia de Mendoza

Glusman, Julio

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:

Glusman, Julio. (1950). Composición del aceite esencial del Eucalyptus globulus de Tunuyán, Provincia de Mendoza. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0631_Glusman.pdf

Cita tipo Chicago:

Glusman, Julio. "Composición del aceite esencial del Eucalyptus globulus de Tunuyán, 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_0631_Glusman.pdf

TESIS

Julio Glusman.

Tesis 631

- 1960 -

Año del Libertador General San Martín



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

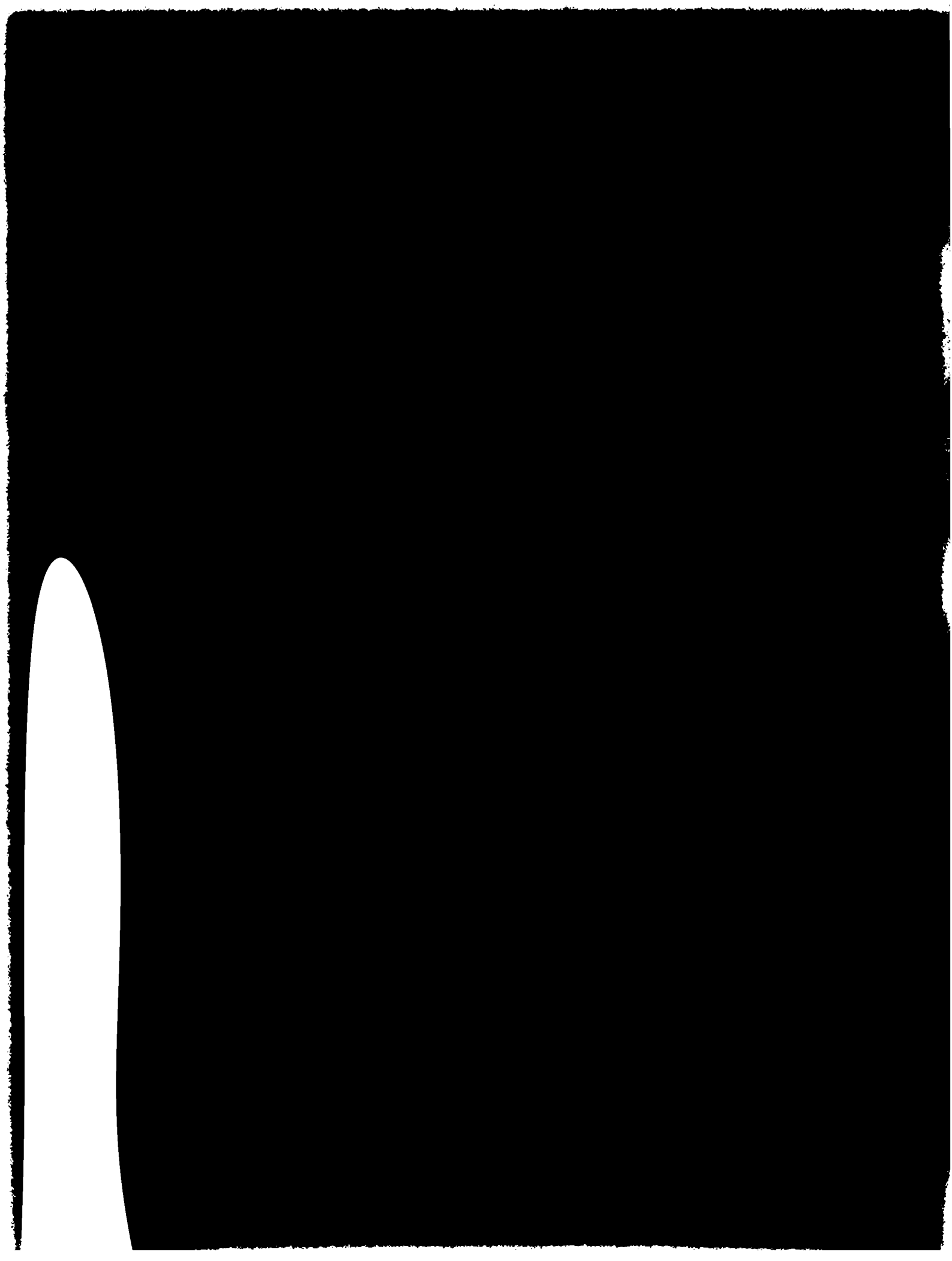
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

---0---

Composición del aceite esencial del EUCALYPTUS GLOBULUS
de Tunuyán, provincia de Mendoza.-

---0---

Tesis para optar al título
de Doctor en Química.-



MI AGRADECIMIENTO AL DR. ADOLFO L. MONTES POR
SUS INDICACIONES Y OPORTUNOS CONSEJOS QUE ME LLE-
GARON DURANTE LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.-

INDICE

	Pag.
1- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	
Descripción botánica.....	1
Caractere del aceite esencial del <i>E. globulus</i>	3
Caracteres de la esencia; componentes.....	10
Métodos generales de extracción de los aceites esenciales...	21
2- ESTUDIO EXPERIMENTAL	
Determinación de características físicas.....	26
Determinación de características químicas.....	32
Aislamiento e identificación de componentes.....	47
3- RESUMEN Y CONCLUSIONES	
Resumen de las características y composición del aceite esencial de <i>E. globulus</i> estudiado.....	63
Conclusiones.....	65
BIBLIOGRAFIA	

I- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

a) Descripción botánica:

En la clasificación sistemática del reino vegetal propuesta por la moderna escuela alemana encabezada por el Prof. Wettstein se ubica el Eucaliptus globulus de la manera siguiente:

División	Fanerógamas
Clase	Dicotiledoneas
Subclase	Choripetales
Grado evolutivo	Monochlamydeas (1er grado)
Orden	Myrtales
Familia	Myrtaceae
Tribu	Leptospermoideae
Género	Eucalyptus
Especie	globulus

Ya en la agrupación de las Myrtaceae nos encontramos con caracteres importantes desde nuestro punto de vista, pues en la clasificación mencionada se describe a los integrantes de la familia como "individuos que normalmente poseen glándulas oleíferas, lisígenas y de forma redondeada en diversos tejidos. Por eso las hojas son olorosas y con puntos traslúcidos".(1).

El E. globulus es originario de Australia y Tasmania, donde se le conoce con el nombre de "Blue Gum" (güero azul o árbol de goma azul). Fue descubierto por La Billardiere en Tasmania en 1792 y llevado a Europa en 1856, (2). Sarmiento lo introdujo en nuestro país en 1860 con fácil aclimatación. Se extendió por las zonas cálidas y templadas y formó muchas veces bosques grandes y espesos. Por sus hojas evapora mucha agua por lo cual se le puede utilizar como desecador de zonas pantanosas. Su cultivo se ha hecho mucho mejor en zonas húmedas y bajas del norte y centro del país. Sin embargo puede resistir

muy bien largos periodos de sequia y frios, a veces de menos de 5° C. Sin embargo las plantas nuevas se hielen facilmente.

Hojas: sobre las plantas nuevas, ramas y brotes nuevos del año, las hojas son anchas y óvalo-oblongas, cubiertas con una capa seroidea glauco-blancuzca. Las hojas de las ramas de varios años en los árboles más desarrollados son agudas, lanceoladas, coriáceas y de color verde oscuro.

La transformación de las hojas primarias en follaje secundario se inicia por la cima de los árboles. Como característica se puede decir que las hojas tienen glándulas oleosas. Baker y Smith llegaron a establecer una relación entre las nervaduras y la composición de la esencia. Se puede prever en una especie no estudiada o no conocida las características de la esencia por la morfología de la hoja.(4).

Los tipos principales son cuatro:

1) Pinénico: presencia de pineno y ausencia total o casi total de ~~pinenol~~ cineol y felandreno. Tiene nervaduras secundarias paralelas y muy juntas, como una pluma y no dejan casi espacio para las glándulas secretoras de esencia. Es llamado "tipo pluma" y su ejemplo es el E. corymbosa.

2) Cineólico: predomina cineol y pineno pero falta total o casi totalmente el felandreno. Ejemplo de este tipo es el E. globulus. Las nervaduras centrales son más distanciadas y además hay mayor espacio entre las nervaduras marginales y el borde.

3) Felandrénico: tienen felandreno y piperitona; el ejemplo de este grupo es el E. radiata. Las nervaduras divergen en ángulo más agudo y menos abundantes que en los casos anteriores. Tienen espacios internervales relativamente grandes que permiten la formación de pequeños depósitos de aceite. Este tipo es llamado "ala de mariposa".

4) Citronélico: tiene como característica una alta concentración de citronela, geraniol o citral.

Ramas: son redondas y cuadriculadas en las plantas y brotes nuevos.

Flores: tienen pedúnculos cortos y a veces solitarios o en grupos de hasta tres. Son blancas con estambres amarillos. Las cápsulas, de consistencia leñosa en la parte inferior, son cuadrangulares, grandes, verrugosas y cubiertas con una capa fina ceroidea. Están divididas estas cápsulas en cuatro, cinco o seis valvas que contienen las semillas, que son verrugosas, pequeñas y de color negro.

Tronco: es cilíndrico, liso, y en los de edad se arrencan muy bien las ramas inferiores hasta alturas considerables. Se caracteriza por su crecimiento derecho y espiralado.

Corteza: sobre los árboles nuevos y parte superior de los adultos es lisa y delgada. Se desprende anualmente en largas y extensas tiras de color ceniza. La corteza que cubre la parte inferior de los árboles adultos toma aspecto rajado.

Madera: es pesada y de aspecto amarillento y difícil de partir transversalmente porque tiene fibras torcidas y espiraladas. Se caracteriza mucho este Eucalyptus por la torción y el desarrollo espiralado de las fibras de la madera y de la corteza.

Crecimiento y desarrollo: en los primeros años tiene más bien aspecto piramidal, provisto de follaje hasta la base de las ramas, que son opuestas. En los años siguientes ya aparecen las hojas definitivas más irregularmente repartidas y el aspecto general del follaje es menos tupido.

Según observaciones el mayor ejemplar medido fué uno de Tasmania con 125 m. de altura.

En pocos años alcanza alturas muy grandes.

b) Caracteres del aceite esencial del E. globulus.

Son muy diferentes las esencias que se obtienen de las diversas especies del género Eucalyptus. Algunos son parecidos entre sí. Más adelante

hablaré de los cuatro grupos en que se pueden reunir de acuerdo con Backer-Smith y dentro de cada grupo las esencias tiene mucha semejanza en su composición y son en cambio muy diferentes comparadas con las de otros grupos. Como caracteres definitivos del E. globulus (5) la Farmacopea británica define como aquella esencia que tiene fundamentalmente cineol y ausencia de cantidad importante de felandreno. Por eso en todo lo que se refiere a transacciones comerciales de esta esencia es importante indicar el porcentaje de cineol contenido. Desde este punto de vista es importante el dosaje de cineol y de allí los esfuerzos para encontrar buenos métodos de valoración. El primer método empleado fué el de destilación. Es un método que da bajos resultados y es además muy laborioso. Consiste en esto: se hacen una serie de destilaciones guardando lo que pesa entre 173 y 190° C. Se enfría a menos 15° C y se filtra en frío. El líquido filtrado se refracciona y se vuelve a congelar y separar cristales. Por pesada de la fracción separada se conocía el contenido en cineol. Según los autores daba este método un 10 % de inseguridad si la esencia contenía entre 50 y 60 % de cineol.

El método de Scamell lo desplazó por ser más rápido y mejores los resultados obtenidos aunque tampoco era exacto. Los autores no están de acuerdo sobre la magnitud de este error. Según Scamell este error tenía como límite el 3 % siempre que el contenido de cineol fuera mayor del 40 %. Si fuera menor se indicaba un fraccionamiento previo.

Este método utiliza ácido fosfórico de 85 % de concentración que en frío forma con el cineol un compuesto de adición que se destruye con agua caliente. En la pag. N° 56 se da la técnica a emplear. Si se hacen diluciones previas de la esencia con éter de petróleo los resultados obtenidos por diferentes observadores son más concordantes.

Schimmel & Cia. recomiendan un procedimiento basado en la absorción con resorcina en solución acuosa al 40 o 50 %. La parte no absorbida

queda en el cuello del cassia-flask y la determinación es por volumen. El cineol se deduce por diferencia. Posteriormente esta firma recomendó hacer un fraccionamiento previo de la esencia utilizando para dosaje la fracción entre 165 y 190° C. De este modo los resultados concuerdan muy bien con los obtenidos por el método del ácido fosfórico.

Absorción con resorcina resore. y fracc. previo método Beasnell

82%

68%

65%

Algunos investigadores sostienen que solo se puede llegar a un buen resultado en algunos casos especiales y han dado ejemplos.

Pero en el E. globulus el procedimiento da buen resultado. En otros E. en cambio el error es grande.

El método presenta además el problema del desdoblamiento del compuesto cineol-resorcina para obtención del cineol puro.

Dodge propuso un método de oxidación con permanganato de potasio al 5% a 0° C y estacionamiento por 20 horas en ambiente frío. Se trata luego con ácido sulfuroso o bien una mezcla de sulfito de sodio y ácido clorhídrico. Se lleva a un cassia-flask y se separa el cineol del cuello, con una pipeta. Este método es objetable pues el permanganato de potasio si bien no reacciona con todos los acompañantes del cineol con algunos de ellos si lo hace.

Hay un método que utilice ácido arsénico de 85% y que se basa en la formación de un compuesto cristalino. La precipitación se facilita con éter de petróleo, pero un exceso puede molestar en la cristalización. Este método sirve para contenidos no menores del 50% de cineol. Si es menor, el precipitado no es suficientemente bien formado y con menos de 25% de contenido no es cuantitativo. Se soluciona esto agregando a la muestra una cantidad conocida de cineol puro que luego se tiene en cuen-

ta en los cálculos.

El método de Cocking es el más moderno para este dosaje. Cocking lo standardizó pero con mezclas de cineol y alfa-pineno puros en distintas concentraciones. Pero en la esencia hay otros acompañantes que pueden interferir. Eso da al método un 3% de inseguridad. La técnica para este dosaje se describe más adelante.

Del género Eucalyptus se conocían una 300 especies. Razones económicas y científicas fueron las que movieron al exacto conocimiento de este género, con especies muy semejantes. Este trabajo fue ejecutado por J. H. Maiden y publicado con el título de "A Critical Revision of the Genus Eucalyptus" en Sidney 1903 y 1933. Así mismo H/ G. Smith y R. T. Becker realizaron profundos trabajos sobre los Eucalyptus de Australia y los publicaron entre los años 1895 y 1921. Su obra más importante fue "A Research on the Eucalyptus, Specially in Regard to their Essential Oils" en Sidney, 1902 y 1920. (6).

Como conclusiones de interés práctico se deduce que la composición de la esencia de una misma especie es muy aproximadamente constante aunque varíen las condiciones climáticas y el terreno. Pero su rendimiento aumenta mucho con el cultivo. El rendimiento es aproximadamente del 1% o menos pero en algunas especies, como sucede en el E. australiana se llega a obtener hasta un 4%. En nuestro país el cultivo se comenzaba efectuar hace pocos años. Se recurrió siempre en gran escala y aún hoy, al material que ofrecen los bosques de las zonas húmedas del norte.

Actualmente se trata de obtener un material más limpio para la extracción y en lo posible, cercano a medios de transporte cómodos. Para eso se procede a efectuar cultivos en zonas convenientes. Se plantan los árboles y una vez llegados a un cierto desarrollo se cortan a 60-90 cm. del suelo. De ese modo se producen muchas ramas cortas y con muchas hojas que se pueden cosechar sin que sufra el árbol. Estos vegetales dan una esencia muy poco diferente de la que se obtiene del material de desmonte.

Esto confirma que la conclusión a que arribaron Backer y Smith respecto de la constancia de la composición se puede hacer extensiva a las esencias obtenidas de árboles cultivados.

De acuerdo con los conocimientos que se tienen sobre las variaciones de la composición de las esencias, se puede decir que son muchos los factores que originan esas variaciones. Estos factores son: suelo, condiciones climáticas de la zona y sus variaciones, época de recolección, material a extraer, método utilizado en la extracción, tiempo de estacionamiento, etc. El juego de todos estos elementos introducen modificaciones al producto final. Por eso los índices que se encuentran en la tabla tienen variaciones, aunque dentro de límites relativamente estrechos, en cambio se note una gran oscilación en los datos de contenido cineólico expresados en la tabla. Pero es necesario hacer notar que no se indica en las publicaciones que método de dosaje se utilizó. Como comercialmente interesa el porcentaje en cineol y así mismo es muy importante para la preparación de medicamentos, en todos los países se indica un contenido mínimo de dicha sustancia. La farmacopea británica exige que sea 55%; la de USA 70% y la de la Rep. Arg. fija el límite en 65%.

Como ya se ha dicho, en 1896 empiezan los trabajos serios sobre esta esencia. Desde entonces se han publicado muchos trabajos sobre sus componentes y sobre las constantes de la esencia entera. Algunos de estos resultados se indican a continuación.

Otto "L'Industrie des Parfumes" (1924) pag. 428.

Rendimiento: 0,9% y en hojas secas hasta 3%.

D-15% C : 0,910-0,930

α_D^{20} : +1° hasta +20° (en tubo de 10cm.).

Composición: cineol (50-70%); Pineno, aldehído valérico, butírico y caproico; alcoholes etílico y amílico.

F. Ullman "Enciclopedia de Química Industrial". (1931) T. III, pag. 173.

ANALISIS DE ESENCIAS DE EUCALYPTUS GLOBULUS.

Chemical Abstract.	Origen	⁽¹⁾ P. especific.	Rot. opt.	I. refrac.	Cineol
3-941	S. Africa Transvaal	15°5/4 0,9227	3° 33'	-	83,7 %
4-2027	"	15°/4 0,9236	1° 45'	20° 1,4633	65 %
20-262	Rhodesia	15/4 0,9389- 0,913	15° /3° 56'	15°/ 1,4695- 1,4663	65 %
20-2718	Rusia	20/4 0,9157	7° 70'	1,4667	65 %
1931-172	Santander (España)	16/4-0,9192 21/4-0,9148	5° 65'	19°/ 1,4664	57 %
1931-4087	Italia	0,9100 0,9300	+1+15°	1,4658	70 %
1932-3616	Formosa	15/15 0,9220 0,9224	+3° 7 +4° 7	20°/ 1,4606 1,4617	72-80 %
1942-4666	Sud de Brasil	17/ 0,9127	+2,8	1,4680	70 %
1946-5201	Australia	15/15 0,9133	+1° 7	20/ 1,4609	68 %
1947-1391	Turquia	0,934	+2° 8	20/ 1,4660	66 %
1947-1812	India	30°/ 0,902	20/ 9° 68'	20/ 1,4608	62 %
1948-8783	España	20/ 0,9220	+4° 5'	1,4700	60 %

⁽¹⁾ Se determina un coeficiente de diferencia de 0,0080 por grado de diferencia.

F. Ullman "Enciclopedia de Química Industrial" (1931) T. III, pag. 173.

Rendimiento: 0,90%; puede llegar a 3%.

D. 15° : 0,910-0,930.

α_D : hasta +15°.

n_{20}^o : 1,4660-1,4669.

Solubilidad en alcohol

: 70° mayor de 3 volúmenes.

Componentes comprobados

: cineol; alfa-d-pineno; canfeno; aldehidos valérico, butírico, caprílico; alcohol iso-amílico; acetato de pinocarveol; globulol (alcohol sesquiterpénico. $C_{15}H_{26}O$.)

E. Perry "The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes", (1922), Vol. II, pag. 342.

Rendimiento: 0,8-1,5%.

D. 20° : 0,910-0,930.

α_{20}^o : +0° 30' - +12°.

n_{20}^o : 1,4600-1,4700.

Solubilidad en alcohol 70°

: mayor de 2 volúmenes.

Composición: cineol (60%-70%); alfa-d-pineno; terpenos no identificados; aldehidos valérico, butírico, caprílico; alcohol iso-amílico; éster del pinocarveol y un alcohol sesquiterpénico (globulol), compuesto cristalino que funde a 88,5° C; eudesmol y sesquiterpenos.

H. Finckh "The Essential Oils, their Chemistry and Technology", (1926), pag. 565.

Rendimiento: 0,92%.

D ₂₀ ^o	: 0,913.
α ₂₀ ^o	: 8,4°.
n ₂₀ ^o	: 1,4663.
Solubilidad en alcohol 70°	
	: 1:1 1/2.
Componentes	: cineol (57%); pineno; pinocardeol; sesquiterpeno; aldehidos volátiles.

Caracteres de la esencia del E. globulus:

De acuerdo con los datos de dosaje, de separación e identificación de componentes se llegó a la conclusión de la existencia de un corto número de ellos en el material de estudio, número mucho menor que el indicado por los trabajos consultados. Más adelante, en pag. 63 se indican las características físicas y químicas de los componentes hallados. Entre estos componentes el más importante es el cineol. Es el que de interés a la esencia como agente desinfectante en medicamentos y como aromatizante en la fabricación de cereales y de insecticidas (en esta última tiene como fin enmascarar olores).

ACIDOS: son muy poco abundantes y no interesan en cuanto a las aplicaciones de la esencia.

ALDEHIDOS: el único identificado es el valeralehido, de interés por sus propiedades medicinales expectorantes. Del furfurool no puede asegurarse que esté preformado en la esencia pues puede originarse durante la destilación. No tiene interés industrial.

ALCOHOLES: el amílico es el único que fué identificado químicamente. Se establece la existencia del linalol en base a los datos de dosaje pero no se ha podido preparar un derivado de punto de fusión conocido. Será suficiente para nuestro caso la reacción de coloración para considerarlo entre los componentes de la esencia. La dificultad insalvable para poder preparar dicho derivado es el pequeño porcentaje en que se encuentra.

Parte de los alcoholes están esterificados: el linalol se encuentra totalmente al estado libre y el amílico se encuentra libre y combinado. TERPENOS: en su mayor parte constituidos por alfa y beta pinenos, con una pequeña parte de felandreno. Son sustancias importantes que por estacionamiento pueden formar goma con lo que disminuye el valor de la esencia.(7).(8).

ACIDOS.

Acético: es el más frecuente de los ácidos. Es líquido, de olor penetrante característico. Se disuelve en agua en toda proporción y puede ser arrastrado con vapor. Todas sus sales son solubles en agua.

El ácido tratado con Cl_5P o con Cl_3P y Cl_2Zn o bien con $SOCl_2$ produce cloruro de acetilo de P.E.: $51^{\circ}C$.

El ácido acético a diferencia del fórmico y del acrílico no reduce el permanganato de potasio.

Hay un micrométodo para su identificación, de Feigl, Zappert y Vazquez (9) basado en la reacción de Piria y la determinación de la acetona formada con o-nitrobenzaldehído.

Se pueden preparar algunos derivados y tomar sus constantes físicas como guía para su identificación:

D. Nitro-benzil-acetato de P.F.: 78° .

acetamida, muy soluble en agua e insoluble en éter. Se puede recristalizar mejor del acetato de etilo por adición de éter;

P.F.: $81,5^{\circ}$.

acetanilida de P.F.: $114,1^{\circ}$.

Propiónico: tiene olor semejante al ácido acético. Es soluble en agua cuando este tiene disuelto cloruro de Ca. Puede ser arrastrado por vapor de agua. " semejanza del acético, su vecino en la serie de los ácidos grasos, no es oxidado por el permanganato de potasio.

Tratado con Cl_5P o bien con Cl_3P y Cl_2Zn o con $SOCl_2$, produce cloruro

de propilo de P.F: 80°.

Para determinar lo se pueden hacer derivados: su las de Ag es muy insoluble y tiene 59,67% de Ag.

Se pueden preparar derivado de características físicas muy bien definidas:

El p. nitro-benzil-propionato de P.F.: 31°.

La propionamida de P.F: 83°.

Propion-anilida de P.F.: 105,6°.

Propion-p-toluidida de P.F.: 123°.

Valerínico: el olor del ácido y de sus sales es semejante al del queso estacionado.

El ácido tratado con Cl_5P o con Cl_3P y Cl_2Zn o con $SOCl_2$ produce n-valeril-cloruro de P.F.: 127°-128°.

Su sal de Ag es muy insoluble y su contenido en metal es 51,67%.

Algunos derivados relativamente fáciles de preparar y de P.F. característico son:

n-valeramida de P.F.: 106°.

n-valeranilida de P.F.: 63°.

n-valero-p-toluidida de P.F.: 74°.

n-valero-alfa-naftalidida de P.F.: 109°-110°.

N-caproico: es de cedens de 6 Carbonos. Sustancia aceitosa, de olor desagradable, muy difícilmente soluble en agua y arrastrable por vapor. Con los reactivos mencionados ya, se puede preparar el n-caproico-cloruro de P.F. 152,6°.

El caproato de Ag es muy poco soluble en agua caliente en cambio el de Ca es soluble en 37 partes de agua.

Derivados de constantes bien conocidas son:

n-capramida de P.F.: 101°.

n-capro-anilida de P.F.: 96°.

n-capro-p-toluidida de P.F.: 7b°.

Caprílico u octanoico: Es soluble en alrededor de 400 partes de agua a 100°, pero mucho menos en frío. Soluble en alcohol, éter, hexano, etc. Se puede clorurar y se obtiene el n-octanoil-cloruro de P.E. 195,6°. Sus sales son muy poco solubles y los compuestos de conciliante son:

n-capril-amida de P.F.: 106°.

n-capril-anilida de P.F.: 55°.

n-capril-para-toluidida de P.F.: 70°.

ALDEHIDOS: (7a).

Veleraldehido: $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

Líquido oleoso, poco soluble en agua. Con el agua fría forma un compuesto de P.E. 80,6° a 750 mm con 86% de aldehído. Con una solución acuosa saturada de SO_3Na forma diferentes compuestos solubles de adición

1) Reacción coloreada del nitroprusiato de sodio:

una suspensión acuosa del producto se trata con solución 0,50% de nitroprusiato alcalinizado. Se produce una coloración violeta que desaparece lentamente al agregar ácido acético. Esta reacción lo diferencia del isovalérico.

2) N-veleraldoxima (10):

la suspensión acuosa del producto se trata con $ClH.NONHg$ y CO_3K_2 . Se produce rápidamente una oxima que se recristaliza en éter de petróleo. Su P.F. es 52°.

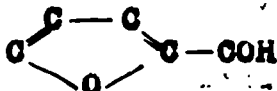
3) Dinitrofenilhidrazona:

con 2-4-dinitro-fenil-hidrazina precipita rápidamente en cristales de la solución alcohólica. Estos cristales tienen P.F. 98°.

4) Tiosemicarbazona:

cristalizado del alcohol acuoso o éter etílico; P.F. 65°.

Furfurol:



Por acción de la luz o por estacionamiento cambia de color. Este efecto se puede retardar si se le agregan trazas de pirogalol.

Puede disolverse en agua, a 20° su solubilidad es 8,3%. Puede ser oxidado con KNO_3 ; HOAg ; $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y SO_4H_2 bien con FeCy_6K_3 en alcohol. Por oxidación produce ácido furóico.

Si el furfurol se trata con 5 volúmenes de HONH_2 concentrado da, luego de varios días, furfureamida. Estas agujas se reprecipitan en alcohol y su punto de fusión es 117°.

Con fenil-hidrazina produce la hidrazona correspondiente de P.F. 67°.

Con acetato de anilina da color rojo intenso, usado en la determinación colorimétrica.

Con solución saturada de SO_2Na produce un compuesto de adición utilizado en su dosaje en solución alcohólica.

Reduce los reactivos de Tollens y Fehling.

Disuelto en alcohol absoluto y estacionado por espacio de 5 días con alcoholato de aluminio produce 88% de 2-furan-carbinol.

Se puede preparar p-nitro-fenil-hidrezona de P.F. 154°. Se usa para determinaciones cuantitativas de furfurol.

Con orceína clorhídrica y calentada suavemente se produce coloración azul violeta en corto tiempo.

ALCOHOLES:

Alcohol amílico: pentanol-1 $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{COH}$

Es el único componente de función alcohol primario que se encontró en la esencia. Es una sustancia viscosa, incolora, soluble en 5 volúmenes de agua a 30°. Forma un azeótropo de P.E. 68,8°, constante y de composición: 45,6% de alcohol y 54,40% de agua.

Si se trata con BrH y se destila se obtiene el α -amil-bromuro de P.E. 129,7°.

Se puede oxidar con CrO_3 y SO_4H_2 y se obtiene así el aldehído valérico.

y luego ácido valerianico.

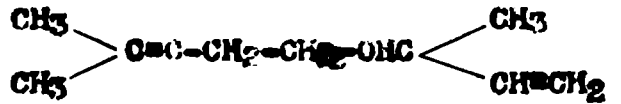
Se pueden preparar una serie de derivados para su identificación: (7b)

n-amil-3-5-dinitrobenzoato de P.F.: 46,4°.

n-amilftalato ácido de P.F.: 75,5°.

n-amil-n-fenil-carbonato de P.F.: 46°.

Linalol:



Es un alcohol terciario isómero del geraniol. Es de cadena abierta y opticamente activo. Es el constituyente fundamental de algunas esencias como la de la Salvia esclareae. Es levógiro siendo llamado el isómero dextrógiro "coriándrol".

Su purificación es muy difícil por lo cual su poderrotatorio no está muy seguramente determinado.

Hay una reacción de coloración para su reconocimiento: (11)

Reacción de Bourgers; unas gotas de la fracción se traten con otras tantas de solución de SO₄H₂ al 10% en SO₄H₂ al 25% y se produce un color violeta muy marcado.

Oxidándolo con mezcla sulfocrómica diluida y calentado a 80-90° C precipita citrel. Si se lo oxida en cambio con KNO₃ y luego con CrO₃ y SO₄H₂ producen acetona y ácido levulínico en buena cantidad.

Calentado con Na produce el alcoholato de Na.

Para su identificación, los métodos más seguros son los que utilizan:

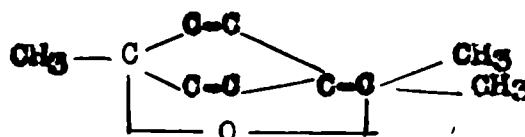
p-nitrobenzoato de linalilo de P.F.: 70°.

fenil-carbonato de linalilo de P.F.: 65°.

alfa-naftil-carbonato de linalilo de P.F.: 53°.

Oxidos:

Cineol: (7c)



Líquido incoloro con olor alcanforáceo característico. Ópticamente inactivo a diferencia del aceite esencial de eucaliptus. Es un compuesto higroscópico y muy poco soluble en agua, en soluciones acuosas de ácidos o álcalis.

No reacciona en frío con ClBr ni con Cl_3P . No da color con Cl_2Fe , es inerte a la fenil-hidrazina y al clorhidrato de hidroxil-amina. Disuelto en éter y tratado con Br y luego con bromhídrico da un compuesto de adición: son agujas enarrajadas rojizas de fórmula $\text{Cineol}, \text{Br}_2, \text{BrH}$.

El cineol tratado con lugol en solución ácida produce cristales verdes oscuros de composición $2 \text{Cineol}, \text{I}_2, \text{IH}$.

Reacciona con muchos fenoles: tratado con o-cresol, en igual concentración ambos, da un compuesto de P.F. $56,3^\circ$.

Con igual volumen de ácido acético y ácido clorhídrico gaseoso, da el cis-clorhidrato de dipentano de P.F. 25° . En cambio a $40^\circ-50^\circ$ tratado con clorhídrico gaseoso produce trans-clorhidrato de dipentano de P.F. $50^\circ-51^\circ$. Si el mismo tratamiento se hace pero hirviendo la masa reaccionante, produce dipentano.

Disuelto en acético frío y tratado con ácido bromhídrico en solución acética precipita un compuesto de adición que es bromhidrato de cineol de P.F. 39° . Si se disuelve en éter y se trata en frío con bromhídrico gaseoso, precipita un compuesto de adición que es también un bromhidrato de P.F. $56^\circ-57^\circ$.

El cineol se puede oxidar con una solución acuosa de permanganato de potasio en caliente y produce d-l-ácido cineólico de P.F. $204^\circ-206^\circ$.

Con ácido fosfórico o arsénico concentrados y en frío, produce un compuesto de adición que se desdoble en presencia del agua y más fácilmente aún en caliente. Los cristales del compuesto de adición son blancos y alargados. Se utiliza esta propiedad para separar el cineol de los otros componentes de la esencia.

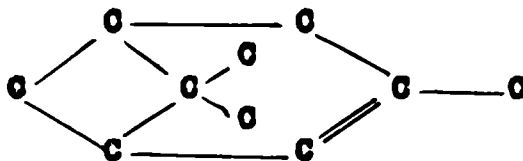
Terpenos: (12).

Son de fórmula general $C_{10}H_{16}$. De propiedades físicas muy semejantes es difícil su separación por su tendencia a transformarse unos en otros por pequeños estímulos externos. Además tienen la propiedad de presentarse bajo diversas formas: levo y dextro y su mezcla hace tomar muchas veces como inactivo a un químico.

En los terpenos del grupo del pineno trabajaron intensamente Berthelot, Tilden, Shenstone, quienes separaron los distintos terpenos que lo integran. Fué Tilden quien identificó el alfa-pineno. (5a)

El pineno es un terpeno típico y se conocen 4 distintos: alfa, beta, delta y el iso-pineno. El alfa existe como dextro y levo, el beta solo como levógiro y ambos se pueden encontrar en el *L. globulus*. Las diferencias físicas entre ambos son muy pequeñas. Químicamente difieren porque por oxidación el isómero beta produce ácido norpinico. El alfa produce un nitroso cloruro de P.F. característico y en cambio el beta no da nitroso cloruro derivado.

Alfa- pineno:



Este compuesto se encuentra en la esencia de trementina. Es de olor penetrante y característico, aparece naturalmente en las formas dextro y levo: el de origen americano o inglés (Australeno) es por lo general dextro-rotatorio; el de origen francés (Terebenteno) es levógiro. También se puede hallar una forma inactiva dextrólevo.

La rotación óptica varía y sus valores límites son a $20^\circ, 51,14^\circ$ y $-51,28^\circ$ en solución alcohólica 4%. Si se calienta a 200° por 50-100 horas pierde su actividad, no por racemización sino por conversión a dipenteno del que no se puede separar por destilación.

Si el pineno se trata con un poco de nitrito de sodio concentrado y acético glacial se produce color verde esmeralda. Backer y Smith estu-

dieron y aseguraron que se debe al pineno, siendo el dextro de color más intenso que el levo.

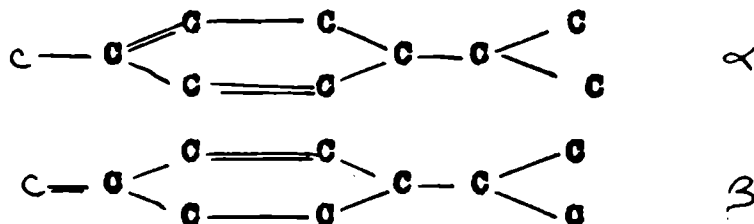
Al alfa pineno adiciona bromo. A 0° se trata con una corriente de bromo seco y anhídrido carbónico (por burbujeo de anh. carbónico en bromo) y se obtiene dibromuro de pineno (2,6-dibromo camfano) que precipita en cristales que recristaliza en alcohol, acetato de etilo o cloroforno P. F. 169°.

El alfa pineno tratado con gas clorhídrico seco en solución de éter a 10-15° y estacionado luego a -5° por una hora, da primero el verdadero clorhidrato de pineno, que se transforma en seguida en clorhidrato de bonilo, que se purifica por cristalización en metanol o por sublimación. Su P.F. es de 138,5°.

El compuesto pineno en cloroforno y tratado con BrH precipita bromuro de bonilo de P.F. 89°.

El alfa-pineno disuelto en alcohol metílico de 90% y con nitrito de etilo y luego tratado a -20° con clorhídrico en metanol (5N) por 2 1/2 horas y estacionado, precipita nitrosocloruro de pineno. Del filtrado, luego de enfriar a -20°, por adición de alcohol metílico de 90% precipita la forma activa. El nitrosocloruro tiene P.F. 86,5°-90°. La mezcla tiene P.F. 115°. El resultado o rendimiento depende del origen del pineno y es el de mayor rotación óptica.

Terpenos:



Es el dihidro-p-cimeno. Tiene formas alfa y beta. Hasta hace poco se creyó que existía en formas d y l. Luego se descubrió que también había isómeros de estructura, el alfa y beta. Del alfa hay formas dextro y levo en el E. globulus.

Es un terpeno fácilmente alterable. Por acción de ácidos es fácilmente modificable y convertido en terpineno con SO_4H_2 en alcohol es-
liente.

El clorhidrato y derivado halogenado no se forma muy bien y se con-
vierten en otros compuestos. El que da mejor resultado es el nitrosito
 $C_{10}H_{16} (NO) (NO_2)$, que se prepara tratándolo con NO_2Na y ácido acético.
Más adelante se describe la técnica de Wallach para prepararlo. Se
puede recristalizar y entonces se presentan dos variaciones: recris-
talizando en alcohol y acetona se tiene:

alfa-felandreno alfa-nitrosito	P.F. $112^{\circ} \rightarrow 115^{\circ}C.$ $\alpha_D = 138^{\circ}.$
alfa-felandreno beta-nitrosito	P.F. $105^{\circ}.$ $\alpha_D = 40^{\circ}-46^{\circ}.$

Son los dos probables estereo-isómeros, pues tienen iguales propie-
dades químicas.

El beta-felandreno presenta solo un isómero óptico, el dextrógiro.

Se preparan de él, con las técnicas conocidas:

beta-nitrosito	P.F. $97^{\circ}C.$ $\alpha_D = 0$ (ópticamente inactivo).
alfa-nitrosito	P.F. $102^{\circ}.$ $\alpha_D = -159,3^{\circ}.$

	P.ebullic.	P.fusión	I.ref.a 20?	Dens.a 20?	I.rotac.
Ac.acético	118°2	16°63	1.3697	1,04v	-
Ac.propión.	141°3	20°8	1.3838	0,9933	-
Ac.valérico	186°3	34°5	1.4086	0,93v2	-
Ac.caproico (C6)	205°35	3°9	1.4163	0,9356	-
Ac.ceprílico (C8)	239°3	16°3	1.4268	0,9088	-
Ald.valérico	103°	91°5	1.3943	0,8096	-
Furfurol	1617	365	1.5260	1,1594	-
Alc.amílico	138°	78°5	1.4099	0,8148	-
Linalol	199°	-	1.4623	0,8622	-
Cineol	176°	1°3	1.4583	0,9267	-
felendreno	61°a//mm	-	1.4732	0,844	40°4
felendreno	57°a//mm	-	1.4788	0,8520	15°-18°
pineno	155°-166°	-	1.7656	0,865	48°40
pineno	164°-166°	-	1.4755	0,865	19°29

e- Métodos generales de extracción de los aceites esenciales.

El problema que se presenta siempre es la masa grande de material que debe tratarse en relación con el bajo rendimiento. Una cuestión que debe tenerse muy en cuenta es la de las modificaciones que se pueden presentar en el tratamiento extractivo. Los procedimientos son descriptos en la obra de Allen. (12a).

- 1- Estrujado o expresión.
- 2- Destilación por arrastre por vapor.
- 3- Fijación en sustancia grasa.
- 4- Extracción con solventes.
- 5- Fermentación seguida de destilación.

1- Estrujado o expresión: (13)

Se aplica muy poco y solamente en algunas regiones de Italia, como Sicilia y Calabria, se sigue usando y casi exclusivamente para algunos citrus. Es un procedimiento muy rudimentario, con rendimiento muy bajo y que no agota el contenido de esencia del material. Se aplica para esencias de cáscaras y el olor de estas esencias es exactamente el del natural, sin ninguna diferencia.

Hay dos formas de hacer la expresión: a mano o con escudilla.

a) a mano o método de esponja: al fruto se le quita la parte carnosa dejando solo la cáscara. Ese cáscara se aprieta a mano y el jugo se recoge en una esponja. Cada tanto se exprime el jugo que absorbió la esponja sobre un recipiente metálico. Se puede comprender el trabajo que esto requiere y el bajo rendimiento.

b) de escudilla: las cáscaras son frotadas contra la aguja de una escudilla que la sostiene. Estas agujas rompen los receptáculos naturales de la cáscara en que está contenida la esencia y esta se recoge en el fondo de la escudilla. El rendimiento es un poco mejor que en el anterior.

En ambos métodos el aceite mezclado con jugo de la cáscara se reco-

ge en recipientes metálicos. Dejado en reposo, el aceite sobrenada y por decantación se puede separar. Se purifica en caso necesario por filtración.

Estos procedimientos no pueden ser considerados como industriales por la mano de obra que requieren. Se prefiere usar prensas hidráulicas con mayor rendimiento.

2- Destilación:

Este método o conjunto de métodos necesita para su aplicación un material preparado previamente y si es posible fresco.

La preparación previa consiste en un aumento de la superficie de este material tratado y de ese modo los depósitos naturales o células oleíferas estarán más expuestas a la acción del agente, en este caso el vapor. Si son hajas, raíces o hierbas se las corta; las semillas se trituran en molino y las maderas se muehen en molinos a bola.

En cuanto a la frescura del material, esta es aconsejable pues en el material estacionado el contenido el contenido en aceite esencial es bajo por la evaporación.

Todos los métodos que se aplican se basan en el hecho de que con el agua los compuestos orgánicos forman mezclas de vapores saturados que destilan a una temperatura más baja de la que corresponde al P.K del compuesto.

a) destilación acuosa: en un recipiente se pone agua y el material de extracción/ Se calienta el recipiente y los vapores que se emiten son arrastrados por el vapor de agua. Se pasa esta mezcla por un condensador y la masa líquida se deja en reposo, separándose por decantación o bien se recoge la mezcla en un florentino y se separa a medida que destila. Para reponer el agua hay inyectores especiales que mantienen el nivel en el interior de la caldera.

b) destilación por vapor: se trata de hacer pasar vapor seco por la masa que sirve como fuente de aceite esencial. Para eso se dis-

tribuye el material sobre una placa o bandeja cribada que se coloca sobre la fuente de vapor o bien varias fuentes cribadas. Es importante que el vapor se conserve seco durante todo el trayecto hasta el condensador.

Este método se aplica también a los aceites obtenidos por otros procedimientos.

e) destilación acuosa y por vapor, combinados: este método ofrece ventajas para sustancias que no se descomponen con facilidad ya que la distribución del vapor es uniforme. El método más caro por el consumo de vapor es el de la destilación acuosa. Este método es intermedio en cuanto al consumo, mientras que el de destilación por vapor es el más económico.

Este método consiste en una caldera sobre la cual están colocados platos perforados que contienen el material a extraer. El agua de esa caldera se calienta o bien se hace hervir con vapor a sobrepresión. Sobre cuando habrá que aplicarse este método es algo que se debe resolver para cada caso. Siempre deberá ensayarse el material para ver cual es el más económico.

Todos estos tres métodos de destilación se hacen generalmente a presión ambiente. Para casos de sustancias muy lábiles se los puede realizar a presión reducida.

3- Fijación en sustancias grasas:

Es uno de los sistemas más antiguos. Ya Plinio cita un método de obtención de esencia de rosas, poniendo en contacto pétalos de flores con grasas. Las flores deben ser frescas y no deben ser trituradas porque sino se ponen en libertad enzimas que modifican el olor. Actualmente en el sur de Francia se usa una mezcla llamada "axong" de grasa de serdo (70%) y sebo de buey (30%), siendo previamente depurada con procedimientos especiales. El sebo se distribuye en placas de vidrio y sobre él, los pétalos. Se hacen filas de estas placas y se dejan de

24a 48 horas. En este lapso, la flor sigue produciendo perfume que se recoge en esa grasa, de la que se separa con vapor de agua.

Recientemente, en lugar de grasas animales, se utilizaron aceites vegetales (oliva, etc.) y parafinas (sólida y líquida) que no necesitan preparación anterior.

Los aceites minerales tienen ventajas sobre las grasas y los aceites animales o vegetales y esas ventajas residen en que no se enrancian por estrocionamiento.

El procedimiento por maceración es como sigue: algunos tipos de flores que pueden ser sometidas a este tratamiento son colocadas en cubos que contienen grasa caliente, por una media hora y luego se dejó en reposo por una hora, siempre en caliente. Se filtra luego para separar las flores. Esas flores se estrujan en prensas hidráulicas. Las tortas que quedan se deshacen con agua caliente y se vuelven a prensar en caliente. El material que se obtiene se dejó decantar y se separa la capa grasa. Esta capa contiene todavía perfume y por eso se refina con la cantidad inicial.

Con esa grasa se reinicia el proceso tantas veces como sea necesario para saturarlo con el aroma de las flores.

4- Extracción con solventes:

Son sustancias que disuelven los aceites esenciales y también las grasas. Como en los vegetales las partes odoríferas son poco grasosas, sirve muy bien. Separado el solvente queda lo que se llama "esencias concretas". La materia prima no necesita ser triturada ni prensada. Se prefiere trabajar en seco pues el agua, que no es miscible con los solventes, forma una capa de protección y no permite que el solvente lleve al interior del material. Siempre es menester encontrar el solvente adecuado y además debe ser depurado: toda sustancia que puede quedar en la esencia, una vez separado el solvente, será un factor de devaluación de ese producto. Como se emplea una masa grande de sol-

vente para llegar a poca esencia, una proporción pequeña de impurezas se amontonaría sobre esa pequeña cantidad constituyendo un factor importante de impurificación.

Los aparatos no deben tener pérdidas pues los solventes son en general inflamables y por la pérdida de material caro.

5- Fermentación y destilación:

Hay muchos vegetales que contienen lo que se podría llamar una pro-ensa_zima, inodora, que por acción enzimática se transforma en odorífera. A estas sustancias no se podrían aplicar los métodos descritos anteriormente porque no tendrían ningún fin. Pero una vez modificados si se los puede extraer.

Las sustancias mencionadas son algunos glucósidos, que una vez desdoblados adquieren aroma y las enzimas que favorecen esa acción se encuentran por lo general en el mismo vegetal.

Para aplicar este método se desmenuza previamente en agua y se deja en reposo. De este modo las diastases liberadas pueden actuar. Llegado al punto final se destila por algún método nombrado y se podrán así obtener las sustancias resultantes de la fermentación. Como ejemplo se puede citar la fabricación de la mostaza.

Obtención de la esencia del *N. globulus*.

El método utilizado para la obtención de la esencia en estudio es el de arrastre por el vapor de agua.

Se procede a llevar la corriente de vapor sobre las hojas y ramas tiernas. Como fuente de vapor se tienen una caldera móvil y en un alambique móvil se coloca el material que se trata en equipos móviles para poder llevarlos hasta los lugares de desmonte y así economizar en la explotación por economía en el transporte.

El destilado se recoge en un vaso florentino en el cual se separa el agua y la esencia y este se purifica luego si es necesario. En general basta una decantación prolongada seguida de filtración para separar los

II- ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL AGUITE ESNCIAL DE E. GLOBULUS.

a- Determinación de características físicas y químicas.-

Se trabajó con 500 gr de esencia de E. globulus, obtenidas por medio de arrastre con vapor de agua, de acuerdo con el procedimiento descripto oportunamente y efectuado en los terrenos de desmonte de la firma C/DYA, que posee en Tunuyán, provincia de Mendoza. Del Eucalyptus globulus se han efectuado plantaciones en dicha zona con el fin de tener una producción más uniforme y con mayor rendimiento. (6b).

La composición se conserva, pero debido el gran lapso que debe transcurrir para que un árbol comience a ser productivo y lo poco que se ha podido plantar hasta ahora, es necesario utilizar en gran parte material obtenido en desmonte. El material para extracción comprende hojas, frutos y renos tiernos. Fueron cortados en la época de marzo a mayo de 1948, y por gentileza de la firma C/DYA fué posible obtener la muestra.

Características físicas.-

Breve resumen de los caracteres físicos determinados:

Peso específico a 20°/20°C	0,9148.-
I. de refracción a 20°C	1,4626.-
Rotación óptica	5,90.-
Solubilidad en KOH a 70°	1:10
" " " " 80°	1:1,50.-
" " " " 90°	en toda proporción.-

Métodos seguidos:

Como guía en estos trabajos se siguieron las técnicas recomendadas por Ernest Guenther en su obra. (14).

Peso específico:

El método más apropiado por la cantidad de muestra con que se trabaja y por los valores que se puedan obtener, es el método del píndmetro. Para asegurar las temperaturas de los líquidos se utilizó un píndmetro provisto de termómetro y la técnica seguida fue la indicada en la obra de Guenther. Para llevarla a $20^{\circ}/20^{\circ}\text{C}$, se utilizan factores de corrección que ya vienen mencionados. Las lecturas fueron hechas a 26°C en la pesada del aceite esencial y del agua. Para reducirla a 20° es necesario multiplicar por el factor de corrección 0,00084 por cada grado de diferencia. Ese factor es solo para la esencia del E. globulus. Su valor es positivo cuando las lecturas se han hecho a más de 20° . A $26/26^{\circ}\text{C}$ el peso específico fue de 0,9098. Hechas las correcciones con dicho factor $0,9098 (6 \times 0,00084) = 0,9148$. Siendo el valor dado por H. Finemore de 0,913.- (15)

Índice de refracción:

Se utilizó para esta determinación el refractómetro de Abbé que tiene como característica importante el disponer de un sistema óptico de compensación que evita la dispersión y además no necesita como fuente de luz la lámpara de sodio sino que se puede utilizar con la luz artificial. Con esto se simplifica el trabajo pues no requiere cámara oscura y los resultados son de suficiente precisión.

La lectura se hizo a 29°C , siendo su valor de 1,4587. Como en todas las publicaciones se menciona el valor correspondiente a 20°C , es menester hacer la corrección. Para ello se utiliza un factor especial para el E. globulus, mencionado en la obra de Guenther en la pag. 246. Dicho factor es 0,00044 por cada grado centígrado, siendo editivo cuando la lectura se hace a más de 20°C . En total la corrección fue de:

$n_D^{20} = 1,46266$ que surtido a la lectura nos da el n_D^{20} de refracción a 20°C $n_D = 1,46266$.-

Rotación Óptica:

La esencia es una mezcla compleja de sustancias en proporción aproximadamente constante para cada esencia. Cada uno de los componentes tiene sus propiedades particulares, entre las cuales se cuenta la actividad óptica. Las sustancias conservan estas propiedades y el aceite esencial entero tendrá una actividad óptica que depende de sus componentes. Además de los componentes influyen otros factores en la observación del plano de vibración de la luz polarizada, pero estos factores no dependen de la esencia en sí, razón por la cual es necesario trabajar en condiciones estándar, de tal modo que sea posible establecer comparaciones entre los distintos trabajos efectuados y relacionar esta constante de cada uno de los componentes con la que se determine para la esencia entera. Esos factores que influyen son: longitud del tubo, temperatura y la longitud de onda de la luz utilizada.

La esencia secada con SO_4Na_2 anhidro se colocó en un tubo de 5 cm. de longitud, la lectura se efectuó con luz de sodio y a 20°C de temperatura. El valor leído fué de $5,90$.-

Solubilidad en alcohol:

Es una determinación de interés práctico para determinar el agregado de adulterantes. En nuestro trabajo esto no es problema pues se trata de material en buenas condiciones, pero interesa para caracterizar la presencia de componentes poco solubles en alcohol.

Se ensayó solubilidad con alcohol de 70° ; 80° y 90° a la temperatura de 20°C .-

Se utiliza un tubo de ensayos graduado, en el cual se colocan 1 mL exactamente medido de esencia y luego se va agregando el alcohol, con agitación enérgica, hasta la disolución total. Se lee el volumen agregado.

De las observaciones hechas resultó la siguiente solubilidad:

EOH 70° _____ 1:10

80° _____ 1:1 1/2

90° _____ todas proporciones.

Para obtener esas diluciones de alcohol, a partir del alcohol de 96° se hicieron las siguientes mezclas:

	70°	80°	90°
EOH	67,50	79,60	92,70
H ₂ O	32,40	20,40	7,30

Residuo de evaporación:

Es el porcentaje de fracciones no volátiles del aceite, calentado a baño maría hasta constancia de peso. Incluye todas las sustancias de alto P.F. y que ordinariamente están en solución en los demás componentes. En el aceite esencial de eucalyptus se han descrito una sustancia con esas características, aunque su existencia no está definitivamente demostrada. Se trata del GLOBULOL, alcohol sesquiterpénico el que se atribuye la fórmula bruta C₁₅H₂₆O y descrito en la publicación que la firma Schimmel & Co. edita. (16).

Le asigno como constantes P.K. a 755 mm igual 283°C. al hacer el residuo seco, queda en las últimas fracciones y cristaliza. Se recristaliza en alcohol a 70° y se obtienen agujas brillantes de P.F. 88,5°. Como queda aclarado no se pudo demostrar definitivamente la existencia de esta sustancia y en nuestro trabajo no se llegaron a obtener los cristales mencionados. Se trabajó en un pesafiltro con aproximadamente 5 gr de sustancia. Se obtuvo un extracto seco de 0,141 gr%, valor bajo comparado con los obtenidos con trabajos con otros aceites esenciales. Pero es menester tener en cuenta que en la esencia del E. globulus hay muy pocas sustancias que pueden polimerizarse u oxidarse por acción del calor y dar así compuestos no volátiles.

Destilación en balón de Ledeburg:

Es una destilación fraccionada en un balón especial cuyo cuello tiene tres ensanchamientos en forma de bolas que trabajan como deflegmadores. Como una calefacción brusca puede modificar los componentes de la esencia, se utiliza para calefacción un baño de aceite con lo que se consigue una amplia zona de calefacción y un modo de modificar la temperatura en pequeña escala. Se obtiene así una destilación gota a gota, uniforme.

Este destilado tiene un fin de orientación, para ver que fracciones predominan y permitió saber que era innecesaria la búsqueda de compuestos de P.E. mayor de 190° pues estos no se manifestaron en la destilación. Los monoterpenos e hidrocarburos alifáticos destilan a menos de 180°. Los oxigenados terpenicos entre 220° y 240°C. A mayor temperatura destilan otros compuestos, pero aquí ya conviene hacerlo a baja presión para evitar la descomposición.

Se recogieron fracciones:

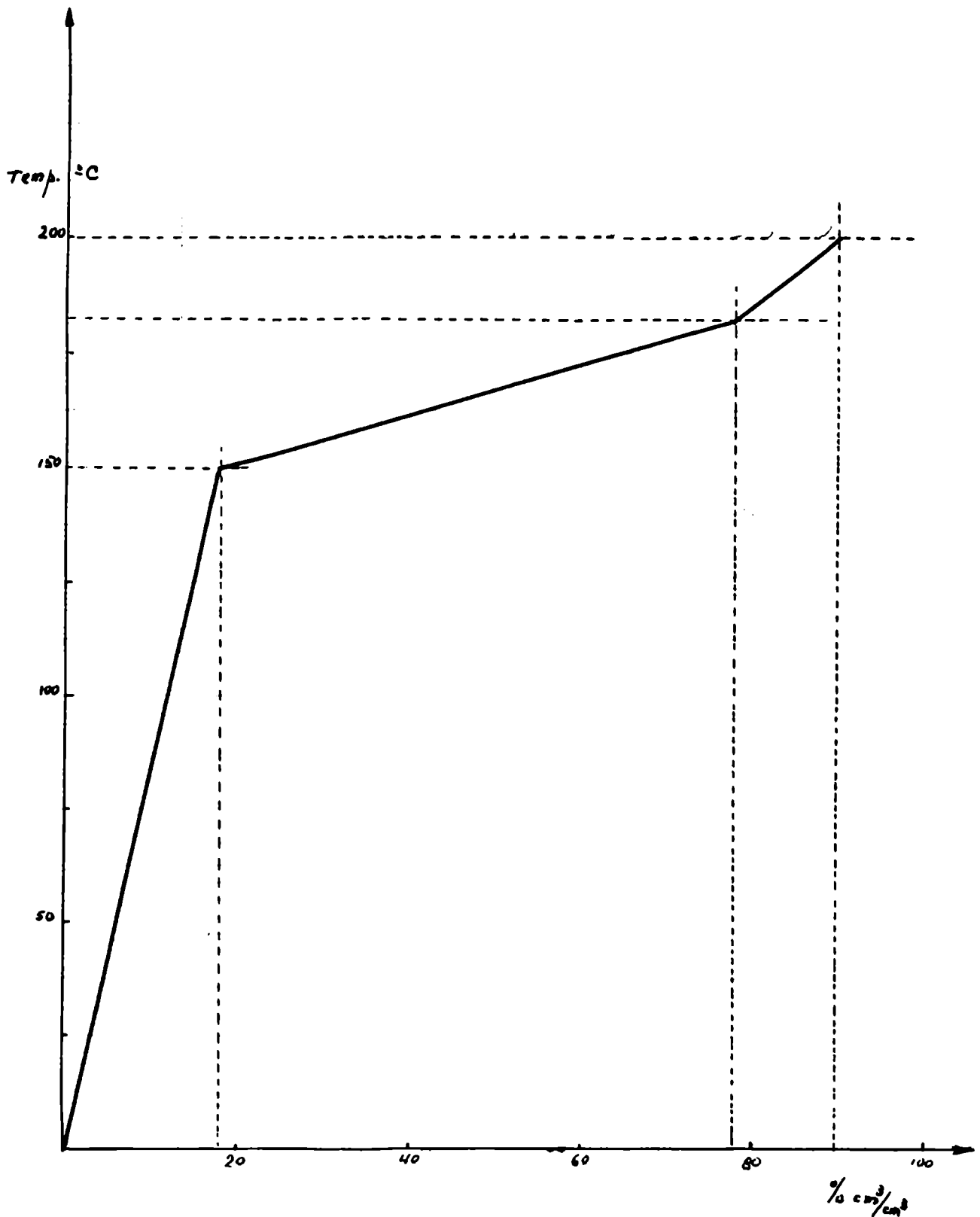
- 1° hasta 150°C.-
- 2° hasta 180°C. (150-180°C).
- 3° 180°-200°C.-

Las proporciones de cada una de estas fracciones se expresen en el gráfico.

Se recogió la primer gota a 102 - 105°.-

	+150°C	150-180°C	180-200°C	Residuo
cm ³	4,8	15	3	2,5
g/cm ³ /cm ³	18	60	12	10
gr.	4,09	13,65	2,73	2,30
n ₂₀ /20°C	1,4607	1,4620	1,4662	1,4769

Destilación en balón Lademburg.



Características químicas.

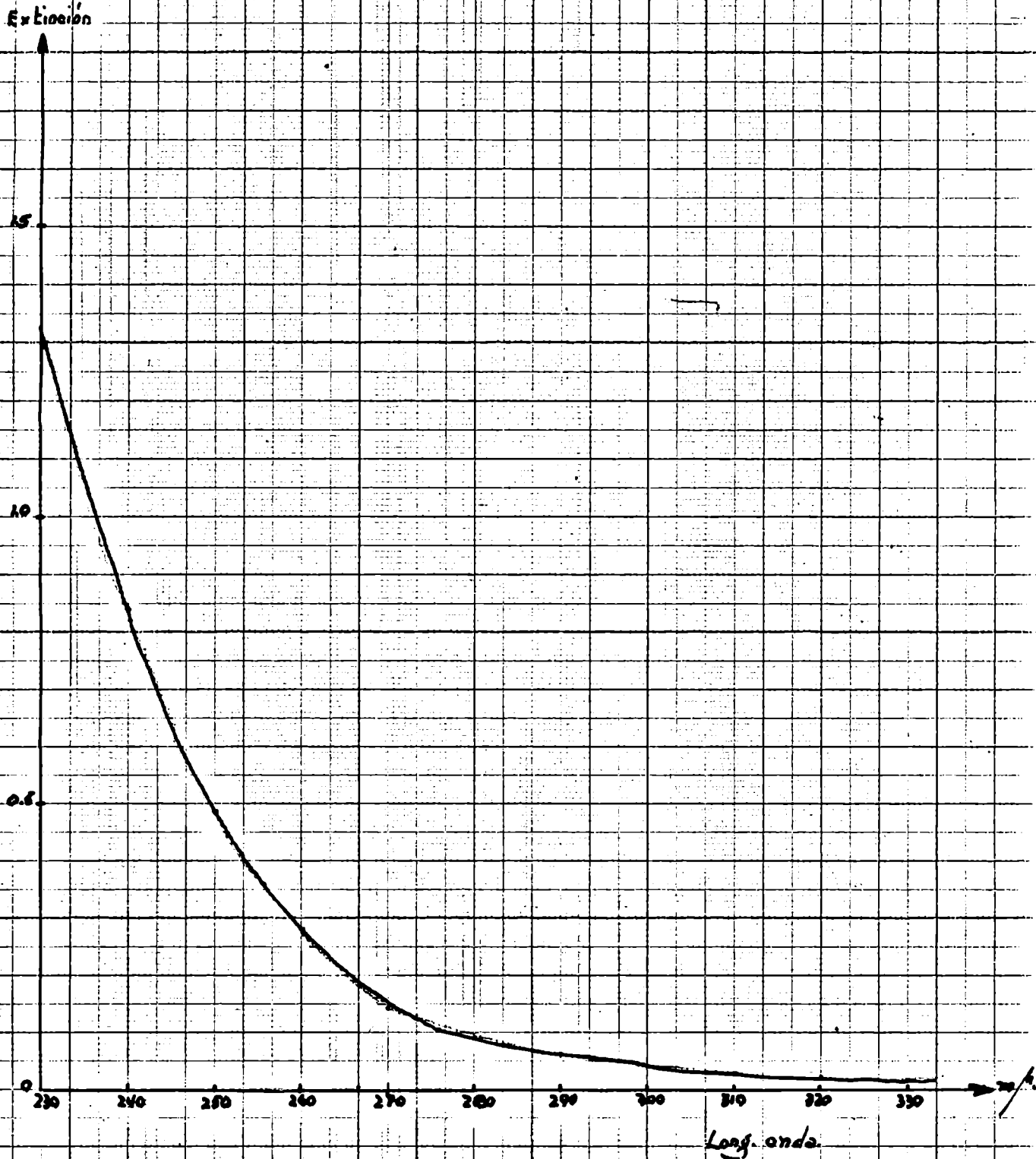
Indice de acidez	1
I. saponif.	8
I. ester	7
Fenoles	no cont.
Aldehidos (met. hidroxilamina)	0,5 gr % (valerald.)
Cineol	66-69 gr %
Alcoholes libres totales	2,71 gr %
" primarios totales	1,81 gr %
" " libres	1,30 gr %
" " secund.	0,51 gr %
Linalol total	1,41 gr %
" libre	1,41 gr %
" secund.	0,00
Indice acetilo esencia entera	8,25 gr %
" " " acetilado	16,60 gr %
(net. dimetil-anilina)	

Espectro de absorción de la esencia seca.

Se utiliza para esta determinación esencia bien seca y entera. Cuando se efectúa la observación al espectro-fotómetro, cada uno de los componentes de la esencia producirá su espectro de absorción. El resultado leído es resultado de dicho efecto de cada uno de los componentes de la esencia. La absorción se hace en condiciones estándar para que sea influyente solamente la longitud de onda empleada. Se utiliza la gama del ultravioleta y el espectro-fotómetro es el de Beckmann. Para poder tenerlo como fuente de información y compararlo con datos de otros experimentadores, se utiliza la dilución en etanol al 1 por mil y cubeta de cuarzo de 1 cm. de diámetro. Sobre empleo de disolventes se puede consultar el tomo Brode Chemical Spectroscopy, pag. 185. En las determinaciones se usan longitudes de onda entre 230 y 350 mμ.

<u>Longitud de onda en mμ.</u>	<u>Extinción</u>
230	1,30
240	0,84
245	-
250	0,485
255	-
260	0,275
265	-
270	0,146
275	-
280	0,095
285	-
290	0,062
300	0,040
310	0,028
320	0,022
330	0,016
340	0,013
350	0,010

Curva de absorción en la zona del ultravioleta



Métodos seguidos.

Se siguieron las técnicas recomendadas por E. Guenther. (14a).-

Número de ácidos:

En un relenmeyer de 200 cc se colocan 2,5-5 gr de aceite esencial que se diluyen con 15 cc de alcohol etílico de 96°, previamente neutralizado de ácidos libres con fenolftaleína. Para la titulación se utiliza solución 0,1 N de HONa, con buena agitación. Un tono rosado que perdure hasta 10 segundos indica que la reacción ha llegado a su punto final. Para comparación se utiliza un testigo en blanco.

$$N^{\circ} \text{ de ácido: } \frac{5,61 \times p}{m}$$

n: N° de cc de solución 0,1 N de HONa

m: peso del aceite

$$\text{Ácidos libres: } \frac{m \times b}{100 \times w}$$

m: peso molecular del ácido

b: N° de cc de solución de 0,1 N de HONa usados en neutralización.

w: peso del aceite en gramos.

Datos experimentales:

m: 1,6170 y 1,7939.

n: 0,311 y 0,311.

Índice de saponificación:

En un relenmeyer de saponificación con tapón de vidrio esmerilado y bayoneta, se colocan 2-5 gr de esencia y 5 ml de KOH de 95° previamente neutralizado con fenolftaleína. Se agregan 20 ml de HOK 0,5 N en solución alcohólica y se calienta a baño maría por una hora. Con tapón esmerilado se consigue la seguridad de no haber absorción de sustancias por el tapón de corcho. Cuando ya se saca el baño maría y se deja enfriar, se lava la bayoneta y el tapón con un chorro de agua destilada y se titula con solución 0,5 N de ClM. Se hace paralelo a éste,

un ensayo en blanco.

$$I. \text{ sap.} : \frac{28,05 \times \text{ml de ClH N/2}}{\text{peso de muestra}}$$

I. ester_g I. sap.- I. ácido

En este trabajo hice índice de éster pues previamente con la misma muestra había efectuado la determinación de Índice de Ácido.

$$I. \text{ Á.} : \frac{28,05 \times \text{N}^\circ \text{ de ClH utilizado}}{\text{peso de muestra}}$$

Resultado obtenido: I. Á.: 70.-

Datos experimentales:

muestra; 1,3115 gr y 1,4007.

ml ClH N/2 : 9,12 y 9,04.

" " " del ensayo en blanco: 9,42.

Alcoholes.

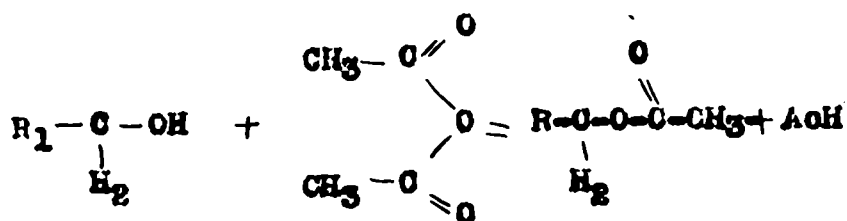
El procedimiento seguido para el dosaje de alcoholes constituyentes del aceite esencial, es el de la acetilación y eso se consigue por diversos procedimientos.

Los que se han seguido en este trabajo son:

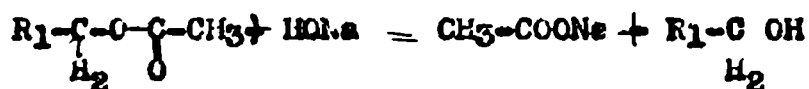
- a) Método del anhídrido acético y piridina.
- b) " " dimetil-anilina y cloruro de acetilo.
- c) " " anhídrido ftélico.

Todos estos procedimientos tratan de salvar interferencias que influyen en la acetilación de las funciones alcohólicas. Una vez acetilado el aceite por los métodos b y c, se procede a determinar el índice de éster de la esencia el estado entero. Se calcula luego los alcoholes totales y por diferencia se puede conocer la cantidad de alcoholes libres presentes.

El proceso se puede representar esquemáticamente:



Además de R₁ pueden estar unidos al carbono con función alcohol, otros radicales R₂; R₃ que reemplacen los hidrógenos unidos a ese carbono. Por acción del HONa se produce la saponificación del compuesto formado. Utilizando cantidades controladas se pueden efectuar dosajes:



Estos métodos de acetilación son completamente generales y se aplican por lo tanto a los alcoholes 1°, 2°, 3°, alifáticos, cíclicos, etc. Para realizar estos trabajos se utilizaron vasos de erlenmeyer con tapón de vidrio esmerilado y beyonets que hacía las veces de refringente.

Método de la dimetil-anilina y Ac₂O.

En un erlenmeyer enfriado con hielo y 125 ml de capacidad se ponen 2 ml de aceite secado con SO₄Na₂ y se enfría. Se agregan 4 ml de dimetil-anilina pura, se mezcla bien y se agrega 1,6 ml de cloruro de acetilo y 1 ml de anhídrido acético que actúa como solvente para evitar que cristalice la masa reaccionante. Se enfría unos minutos y luego se deja a temperatura ambiente por 30 minutos más. Se calienta luego a baño maría de 40°C (±1°C) por 3 horas.

El aceite acetilado se lava con agua helada: 75 ml, por tres veces. Luego con SO₄H₂ al 5% para que la dimetil-anilina se elimine, y luego se efectúan tres lavados hasta que se obtenga la desaparición del color azul. Los lavados se hacen con CO₃Na₂ al 10%, para quitar el resto del ácido, hasta dar reacción alcalina el papel de tornesol y luego se elimina el exceso de álcali con agua hasta la neutralidad.

El aceite se separa y se seca con SO_4Na_2 y sobre una parte exactamente pesada, se determinan el índice de éster con HOK N/2 en solución alcohólica.

$$\% \text{ de alcohol libre: } \frac{d \times 154,14}{561 - 0,42 d}$$

$$\% \text{ alcohol total: } \frac{a \times 77,07}{P - (a \cdot 0,0021)} (1 - E \cdot 0,0021) \frac{1}{10}$$

El segundo término es una corrección por el acetato original.

a: ml de HOK N/2.

P: peso de la muestra de aceite acetilado.

d: diferencia del índice de éster antes y después de la acetilación.

77,07: $\frac{1}{2}$ P.M. del alcohol (linalol).

0,0021: acetilo por ml N/2.

$$0,0021: \frac{42}{100(154 + 42)}$$

E: % de éster en esencia original.

En este método es de fundamental importancia la ausencia de agua en los elementos de la acetilación. Si no se toma en cuenta este factor, se obtienen resultados arbitrarios imposibles de comparar.

Por este método de acetilación se tratan todos los alcoholes, incluyendo el linalol.

Comparando con el método del anhídrido ftálico, se obtendrán diferencias que se deben atribuir al linalol. No se puede hacer una separación del linalol al estado puro, ni obtener un derivado, pues el único que se podría preparar es un fenil-uretano y hallar su P.F. El bajo porcentaje de alcoholes presentes no permite llenar esta etapa.

El dosaje se hizo por triplicado, y los resultados son:

Peso muestra	d: dif. respecto del blanco en titulaciones.	I.E. corresp.
2,71	1,70 ml	17,60
2,15	1,24 "	16,10
2,23	1,26 "	16,20

Diferencia con el I.E. anterior 16,60-7: 9,60.-

Método del anhídrido ftálico.

El anhídrido ftálico reacciona con las funciones alcohol, llevando a la formación de un ftalato ácido de alcohol y presenta una característica muy importante: la de reaccionar con los alcoholes primarios mucho más rápidamente que con los secundarios y mucho más aún que con los terciarios. En condiciones apropiadas estándar solo reacciona los primarios y por lo tanto solo ellos son dosados.

Es importante usar anhídrido ftálico libre de ácido ftálico, lo que se puede observar poniendo 1 gr de anhídrido ftálico en 10 gr de benzol y entibiando a 40°C. Si hubiera ácido ftálico presente se produce turbidez en la solución. (14b).-

Técnica: en un vaso de acetilación, colocar alrededor de 1 gr de anhídrido ftálico bien pesado y alrededor de 2 gr de esencia bien pesada y seca. Agregar con pipeta 2 cc de benzol. Se calienta a baño maría por 2 horas, con agitación frecuente y luego se deja enfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Se agrega a continuación 60 ml de NOK 0,5N en solución acuosa, medidos exactamente. Tapar el frasco de acetilación con un tapon de vidrio y agitar fuertemente por 10 minutos para llevar el anhídrido ftálico no combinado a ftalato.

Titular el exceso de álcali con CHN 0,5N utilizando fenolftaleína al 1% como indicador. Hacer simultáneamente un ensayo en blanco sin aceite y de este dato calcular cual es la cantidad de álcali que será necesario para la cantidad de anhídrido ftálico usado en la determinación.

Calcular el porcentaje de alcohol primario por esta ecuación:

$$\% \text{ alcohol primario: } \frac{m(b-a)}{20.p}$$

m: peso molecular del alcohol primario.

a: ml de HOK acuoso 0,5N utilizado realmente.

p: peso de la muestra en gr.

b: N° de ml de HOK acuoso 0,5N requeridos por la cant. de anhídrido puesto.

El valor se obtiene haciendo una saponificación con HONa 0,5N y de una cant. de anhídrido y luego se lleva ese dato al anhídrido que se utilizó en la esterificación.

Se determinó el P.F. del éster obtenido: 76,5°C.

Este trabajo se efectuó con esencia entera para determinar alcohol amílico libre y luego con esencia saponificada. De este modo tenemos el dato de alcoholes primarios totales libres y por diferencia, el porcentaje de alcoholes primario combinados formado éster.

Con esencia entera: los datos experimentales son los siguientes:

Ensayo en blanco: Anh. ftálico 1,764 gr.

HOK 0,5N (descontado el retorno con

ClH 0,5N): 52,25 cc.

Ensayo con muestra:

1. ensayo: peso muestra: 1,965 gr.

anh. ftálico: 1,833

HOK 0,5N: 54,28 cc.

De acuerdo al dato del ensayo en blanco serían necesarios 54,50 ml.

$$\% \text{ de alcohol primario libre: } \frac{80(54,50-54,28)}{20.1,965} = 0,492.-$$

en alcohol amílico

2. ensayo: peso muestra: 1,990 gr

" anh. ftálico: 1,680 gr.

HOK 0,5N: 55,76.

De acuerdo con el dato del ensayo en blanco son necesarios 56 ml de

HOK 0,5N.

% de alcohol primario libre: 0,531. como alcohol anílico

Resultado promedio: 0,511% de alcohol primario libre.-

Para esencia saponificada: ensayo con anh. ftálico: 1,663gr.

Corresponde HOK 0,5N: 46,40 cc.

1. ensayo: peso muestra: 1,705 gr.

" anh. ftálico: 1,895 gr.

HOK 0,5N: 56,89 ml

De acuerdo con el dato del ensayo en blanco a 1,895 gr corresponden 56,45 ml.

% de alcohol primario total: 1,50 gr.

2. ensayo: peso muestra: 1,434 gr.

" anh. ftálico: 1,827 gr.

HOK 0,5N: 53,76 ml.

De acuerdo al dato del ensayo en blanco a 1,827 corresponden 54,45 ml.

% de alcohol primario total: 2,12 gr.

Promedio: 1,81 gr % de alcoholes primarios totales.

Por diferencia hallamos el porcentaje de alcoholes primarios combinados:

1,81-0,61: 1,30 gr %.

Conclusiones:

Combinando los resultados obtenidos por los dos métodos de dosajes de alcoholes, se puede llegar a establecer la proporción en que se encuentran cada uno, libres y combinados. Este problema no es complejo para el caso del alcohol anílico, pues el método del anhídrido ftálico nos da directamente los porcentajes de alcohol libre y total, aplicando el método a las fracciones que corresponda, tal como se aclaró ya.

Pero si es laborioso para el caso del linalol pues no hay método de dosaje que lo sea solo para los alcoholes terciarios. Si se aplica el método de la dimetil-anilina y anhídrido acético, se valoran todos

los alcoholes y si bien se puede "expresar" como linalol, no es el dato de linalol, pues lo que se dosó fué una mezcla de alcoholes.

El modo de resolver el problema es utilizar los datos de dosaje y hacer comparaciones como "Indices de saponificación".

Los indices que podemos establecer por dosaje serán:

1).- Del método de la dimetil-anilina y anh. acético, I.S.₁ que es el de alcoholes totales.

I.S.₁: 16,60.-

2).- Del método de anh. ftálico, I.S.₂, que se refiere al indice de saponificación del alcohol primario libre.-

I.S.₂: 3,47.-

3).- Para el alcohol primario total: I.S.₃.

I.S.₃: 11,48.-

4).- Para tener el dato de linalol total, es necesario comparar dos de estos indices: el que se refiere a alcohol total I.S.₁, y el que corresponde a alcohol primario total I.S.₃.

I.S.₁-I.S.₃: 16,60-11,48: 5,12; este I.S.₄ corresponde a linalol total.

5).- El dato de linalol libre sería el que se obtiene restando de alcoholes totales (I.S.₁) el indice de saponificación de la esencia en-

I.S.₅: I.S.₁-I.S.₂-I.S.₂: 16,60-(8+3,47): 5,12.-

Es decir que el I.S.₄ que corresponde al linalol total: 5,12 y el que corresponde a linalol libre: 5,12.

Se deduce que todo el linalol está libre y no hay linalol combinado.

Ya tenemos de antes los datos en porciento de alcoholes primarios:

alílico libre: 0,51 gr %.

" total: 1,81 gr %.

" comb.: 1,30 gr %.

Podemos hallar los valores correspondientes en gramos por ciento, de linalol, utilizando para ello los indices hallados.

I.S.₄: 5,12 corresponde a 1,41 gr % de linalol.

La suma de los alcoholes es: 1,81 + 1,41: 3,22 gr %.

Así se puede llegar a obtener los datos que corresponden a los alcoholes totales y a su distribución entre los componentes. Se establece que el linalol se encuentre totalmente al estado libre y que no hay linalol combinado.

El alcohol amílico se encuentra en su mayor parte combinado, con solo una tercera parte al estado libre. Todos los ésteres son de amílico y serán entonces acetato, propionato, caproato y caprilato de amilo.-

Fenoles.

A 5 a 10 ml de aceite esencial se agrega 5 ml de solución de HOK N en medio acuoso. Se agita bien y se calienta a baño maría por 10 minutos. Se deja enfriar y una vez frío, se extrae con éter el aceite no combinado.

Luego, mediante ácido mineral (ClH₂O%) se liberan los fenoles y se extrae con éter. Se lava bien y se seca con SO₄Na₂ anhidro. Se pasa la solución etérea a un cristelizador tarado y se evapora el éter a baja temperatura, pesando luego el residuo que estará formado por fenoles. Como reacción orientadora de si los cuerpos aislados son en realidad fenatos o por el contrario las sales de Na de los otros componentes de la esencia, se utiliza la que produzcan los fenoles con el Cl₂Fe en medio ácido.

Aldehidos y cetonas.

Se prepara una solución al 10% de clorhidrato de hidroxil-amina en alcohol de 80° y se ajusta a neutralidad con metil-orange o rojo de metilo. Es preferible el último.

Una cantidad adecuada de muestra se disuelve en alcohol de 80° y se neutraliza en presencia de metilorange o rojo de metilo. Se agrega a la muestra una cantidad adecuada de solución de hidroxil-amina y se deja en contacto por una hora o más, agitando de vez en cuando. Se agrega luego 150 cc de agua destilada y se titula en ClH liberado con H₂NNa en

solución N/2. Cada mol de ClH liberado corresponde a un mol de aldehído o cetona.

De acuerdo con los datos bibliográficos, el aldehído que predomina y el que le da mayor valor terapéutico es el aldehído valérico.

Date experimental:

esencia: 4,640 y 4,310 gr.

HONa 0,420N: 0,45 y 0,55 ml.

blanco: 0,20 ml.

El N° de moles que se determinaron en promedio es de 0,0061 por ml.

El aldehído valérico tiene P.M.: 86.-

0,0061 x 86: 0,48% de aldehído.

Cineol.

Desde que H.T. Backer y H.G. Smith iniciaron en 1895 sus trabajos sobre esencias de eucalyptus, se presentó el problema del dosaje de cineol en las esencias que lo contenían.

Anteriormente, en 1870, Cloes lo separaba por destilación fraccionada de la esencia del E. Globulus. En 1895, H.G. Smith y J.H. Maiden hicieron trabajos sobre el cineol del E. Globulus y más tarde Backer y Smith (1895-1921) realizaron trabajos que fueron publicados en 1902 y 1921 en Sidney, Australia, con el título de "A Research on the Eucalyptus, Especially in Regard to their Essential Oils" (Montes, Vol 2, N° 9- mayo-junio 1946, Madrid).-

De todos los métodos propuestos, los más aceptables son los de Beesnell, modificados por Backer y Smith y el de Cooking.

El de Beesnell, se basa en los compuestos de adición con PO_4H_3 en frío y que se desdoble con agua caliente.

El de Cooking se basa en un compuesto de adición con el o-cresol, que tiene una temperatura de cristalización que varía con la riqueza en

cineol.

El método de Cooking se utilizará para el dosaje de cineol de la esencia y el de Semell para el aislamiento del cineol.

Hay otro método, de Kleber y Heckenberg, que se basa en el punto de congelación del que se deduce la riqueza de cineol de la esencia. Los valores viene tabulados en la obra de Guenther ya mencionada (14b).

Valoración del cineol; método de Cooking.

Es un método que ofrece ciertas ventajas mientras que el punto de congelación del producto en reacción esté bastante por sobre la temperatura ambiente. La reacción es fácil y los datos se pueden reproducir.

De acuerdo a los trabajos publicados, tiene una aproximación del 3% para el caso del Eucalyptus. Es el método oficial del la Farmacopea Británica y de la Argentina.

Técnica: en un tubo de paredes gruesas, de unos 15 mm de diámetro y 80 mm de largo, se pone 3 gr de esencia exactamente pesada, previamente deshidratada con SO_4Na_2 anhidro, junto con 2,1 gr de o-cresol fundido. El o-cresol debe ser puro y seco, con P.F. no inferior a 30°C . Es higroscópico y se debe guardar en un frasco tapado, pues la presencia de humedad da resultados bajos.

Se coloca un termómetro graduado al 1/10 de grado; se mezcla y se calienta suavemente hasta la fusión total de la mezcla, (45°C). Se coloca el tubo en un frasco de boca ancha, que va a servir como cámara de aire y hacer bajar lentamente la temperatura impidiendo un enfriamiento brusco. El termómetro se debe poner suspendido de un anillo o soporte y de tal modo que no toque las paredes del tubo. Esto es importante para la correcta observación de los puntos finales.

Dejar enfriar suavemente hasta que la cristalización comience o hasta que la temperatura haya caído hasta el punto previamente notado. Agitar ahora el contenido del tubo vigorosamente con el termómetro, frotando éste contra los costados del tubo con un movimiento de arriba hacia

abajo para producir una rápida cristalización. Continuar con la agitación y frotamiento mientras la temperatura aumenta.

Tomar el punto mayor leído luego del descenso como el punto de congelación. Repetir el procedimiento hasta tener 2 lecturas con $0,1^{\circ}\text{C}$ de diferencia. El porcentaje de cineol lo da la tabla 4.14 de la obra de Guenther.

Cuando se calienta la masa y funde y se deja enfriar hasta el punto de congelación, la temperatura queda estacionaria, porque el calor cedido al cristalizar compensa el que se pierde por radiación. Podría suceder que se hubiere pasado esa zona y se esté en zona de sobrefusión. En ambos casos el frotamiento produce un aumento de temperatura hasta la de congelación y luego vuelve a caer.

Hay que hacer notar que en aceites de alto porcentaje de cineol se tienen resultados analíticos más exactos. Por eso si el contenido de cineol de una esencia es bajo, la determinación se lleva a cabo mucho mejor mezclando en partes iguales esencia y cineol puro (P.F.: $1,2^{\circ}\text{C}$ más o menos). Esto se hace si el contenido de la esencia en cineol es menor del 50%. Hechas las determinaciones, se obtuvieron valores ligeramente diferentes de acuerdo al 3% de exactitud del método. Los valores oscilaban entre 66 y 69%.

Se hicieron varias lecturas con una muestra: $39,4$ $39,4^{\circ}\text{C}$
 $39,2$ $39,2^{\circ}\text{C}$

Se toma como promedio $39,3^{\circ}\text{C}$, que según datos de tablas corresponde a 65,7%.-

Se repitió la experiencia y se leyó $41,2^{\circ}$ y $41,2^{\circ}$ que corresponde a 69% de cineol.

En una tercer experiencia se leyó 40°C y 40°C que corresponde a 66,80% de cineol.

Separación y caracterización de los Componentes.-

Ácidos:
acético

propiónico

valeriánico

capríco

ceprílico

Aldehidos:
valérico

furfuroi

Oxidos:
cineol

Alcoholes:
primarios

linalol

Esteres:

Terpenos:
alfa-pineno

beta-pineno

falandrene.

Separación: el aceite esencial está constituido por la mezcla de un número relativamente grande de compuestos. Para poder reconocer la existencia de ellos ha sido necesario idear una marcha cuya forma original se halla en la obra de Wattier et Sternon. (17).-

La marcha ha sido modificada por el autor para adaptarla al estudio de la esencia de *R. globulus* de acuerdo a sus características.

Se ha tratado de hacer una primera separación de las sustancias por sus grupos funcionales y luego en cada fracción reconocer y dosar en lo posible los constituyentes.

Se trabajó con 300 gr de sustancia diluidos con 500 gr de éter etílico y se trató con solución de CO₂Nag al 5%. Se efectuaron 3 lavados con buena agitación con 100 cc cada vez. La solución acuosa que arrastró

los ácidos, se separó por decantación.

El resto de la esencia se trató con solución de NaOH al 5%. Se hicieron otros 3 lavados con 100 ml cada vez. Para tener la seguridad de no dejar ninguna fracción de aldehído o cetona en la solución etérea, los 30 cc últimos de los líquidos de lavado se trataron con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sólido, que descompone el compuesto bisulfítico y en caso de aparecer manchitas oleosas en la superficie del líquido, se tiene la prueba de que aún queda sustancia que podía ser separada. Este tratamiento con bisulfito se basa en la propiedad de la función carbonilo, de formar con el reactivo un compuesto de adición.

E. Guenther y G. Langemann (18), recomiendan la utilización de un buffer. Tiempos anteriormente ya había indicado la gran influencia del buffer en la formación de cristales de bisulfito. El buffer tiene esta composición: Na_2SO_3 126 gr NaOH 168 gr agua 2 litros. Se estaciona por 7 días cada vez. Con este reactivo se forman los cristales de bisulfito de aldehído que se pueden descomponer con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 10%. La utilización del buffer es necesaria para evitar la formación de compuestos estables de bisulfito que sean luego imposibles de descomponer con FeCl_3 ni con ácidos.

Una vez separados aldehídos y cetonas, se procedió a evaporar el éter con un baño de 40°C y tratar el resto de la esencia con NaOH según la técnica citada por E. Guenther.

Se formó el compuesto cristalino, se separó del resto de la esencia por filtración y de él se obtuvo el cineol por adición de agua caliente.

El resto de la esencia separada por filtración en frío, se le agregaron los líquidos de lavado del precipitado cineol-fosfórico. En esta fracción quedarán los alcoholes, ésteres y terpenos. Los alcoholes, de acuerdo con los datos bibliográficos, no son todos alcoholes primarios, lo que se confirmó por los datos de dosaje hechos con los métodos del anhídrido ftélico y dimetil-anilina o anhídrido acético y piridina. La diferencia

se debe al linalol, el cual se lo identifica haciendo su derivado con isocianato de fenilo que lo lleva el fenil-uretano correspondiente con P.F. característico.

La fracción de alcoholes, ésteres y terpenos se saponifica con NaOH acuoso calentando a reflujo por 12 horas. En esas condiciones se saponifican los ésteres y en la fracción acuosa quedan los jabones. Se decanta y se procede en esa fracción, a la determinación de ácidos empleando la misma técnica que para los ácidos libres.

La fracción que queda se trata con ftálico-anhidrido, según la técnica ya indicada, lo que va a permitir la separación del alcohol primario, libre y procedente de los ésteres saponificados. El linalol no puede ser separado porque el único reactivo seguro es el iso-cianato de fenilo.

Del resto de la esencia se hacen las separaciones de terpenos. Como el felandreno está mucho más concentrado que en el aceite entero, se ensaya la reacción indicada en la obra ya mencionada de K. Guenther, con (14a) nitrito de sodio y acético glacial. Se formó un precipitado algodonoso en la zona de contacto.

Los otros terpenos posibles son alfa y beta pineno, según datos bibliográficos. Para tener un dato de orientación, se tomó el índice de refracción de ese mezcla, indicando una pequeña variación debida a impurezas, respecto del que corresponde al alfa y beta pineno, que tienen ese constante con igual valor numérico.

Esquema de la marcha.-

300 gr esencia + 500 gr de éter

Sol CO_2Na_2 al 5%.

capa acuosa
con ácidos.

solue de CO_2H_2

arrastre con vapor

recolección sobre
filtro

solubles

insolubles

capa etérea

Sol de $SO_3Na + CO_2H_2$

capa inferior

HOK 10%

aldehidos

capa sup.

evaporación éter

saponif. ésteres

decentración

jabones
en sol.

marcha de
ácidos

fracción
residua

tratamiento
con ald. stálico

alcoholes 1°

con HOK aq. reflujo

alcoholes 1°

α y β
pineno

reacción
felandreno

Identificación de los componentes.-

Ácidos grasos:

Los líquidos provenientes del tratamiento en un balón de la esencia con CO_2/Na_2 al 5%, se reúnen todos en un balón y se tratan con ácido clorhídrico hasta la neutra acidez y se procede con ellos según la técnica de Leffman-Bean y Polenske. (14).-

Las sales ácidas en solución son tratadas con ácido clorhídrico y se procede enseguida a su arrastre con vapor, recogiendo el destilado sobre un embudo con filtro. Se recogen hasta 100 cc para tener seguridad de que todo el material arrastreado pasó. Con la filtración se consigue separar los ácidos solubles, que pesan, de los insolubles, que son los que luego son disueltos con alcohol. Ambos filtrados se titulan con HClNa N/10, resultando los ácidos insolubles expresados en caprílico 0,01 % de la esencia entera y los solubles expresados en acético 0,06 gr %.

Se concentran a baño maría y se procede al reconocimiento de los uniones. No se pueden hacer derivados y tomar el P.T. de estos para identificarlos, debido justamente a la pequeña cantidad de ácidos libres existentes.

Ácidos solubles:

Fórmico: 1 ml de solución se trata con $\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{K}_2$ acuoso, diluido y 1 cc de NO_2H . El ácido fórmico reduce el Cr llevándolo de Cr^6 a Cr^3 y produce nitrato de cromo azul. (17a)

Acético: Treadwell-Hell indican la siguiente técnica; Microquímica: se trata con cloruro férrico en medio ácido y se compara con un testigo de Cl_3Fe y agua solo, en iguales cantidades que en el ensayo. Se forman los compuestos férricos. Se calientan ambos tubos: el acético por acción del calor, produce sub-acetatos insolubles que producen turbidez, la que se observa por comparación con el testigo.

Se ensayó también otra técnica. (20 y 21).- Consiste en evaporar unas gotas de líquido en presencia de CO_2/Ca . El residuo es orientado y se pone en la boca del tubo un papel humedecido en el éter o-nitrobenzoico

alcalinizado. Se forma color azul resultante del indigo producido en la reacción de la acetona que se sintetiza al calentar acetato de Ca (síntesis de Pirie). La acetona reacciona con el aldehído.

Esta técnica se modifica reemplazando el aldehído o-nitrobenzoico por una solución de nitroprusiato al 10% mezclado con un volumen igual de AcH y estratificado con NH_3 . (22).- Se produce un color violeta característico en la zona de contacto entre las dos soluciones. Se hizo también, una vez calentado, agregando 3 gotas de reactivo y $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ y estratificando con HONH_4 . Se produce un aumento en la coloración.-

Propiónico: el líquido de titulación se trata con éter etílico y unas gotas de Cl_3Fe . El propionato de color amarillo. (17b).-

Butírico: a 2 ml de la solución de titulación se agregan 5 ml de agua oxigenada y 1 ml de sol 5% de SO_4Fe amoniacal en SO_4H_2 al 1%. Se lleve a baño maría por 5 min. a 70°C , se agregan 6 gotas de HCl 1N y se filtre para eliminar el $(\text{HO})_3\text{Fe}$. A 5 ml de filtrado se agregan 3 gotas de nitroprusiato de Na y 5 ml de AcH . Se agita y se produce coloración violeta. Esta reacción fue modificada también, utilizando un reactivo algo distinto para tener un aumento de color. En lugar de reemplazar esta reacción, llamada de Legal, se usó la de Imbert, que es la mencionada al hablar de ácido acético. La reacción se basa en la producción de ácido beta-hidroxi-butírico por oxidación y reacción de la función cetónica por el reactivo de Imbert.

Iso-valerianico: (23). Se trata con Cl_3Fe que forma un precipitado rojizo que por agitación se agrupa. Todos los componentes de la reacción deben estar bien limpios. Se diferencia del acetato férrico y del propionato, en que se forma precipitado no soluble en éter. El Cl_3Fe debe agregarse en pequeña cantidad.

Insolubles:

Caproico y caprílico: (24). Tratado con solución saturada de AgNO_3 forma lentamente un precipitado que se disuelve parcialmente al

lentar el líquido sobrenadante y por enfriamiento cristaliza en hojuelas en forma de escamas muy poco solubles en agua hirviendo y fácilmente soluble en alcohol calentado, del cual cristaliza libre de agua en forma de agujas, grisesas al tacto y de brillo pardo.

El valerianico no da esto y el butirico tampoco; ambos podrían encontrarse en esta fracción.

Para observar los cristales, se hizo un preparado microscópico y se vieron perfectamente los micro-cristales en forma de escamas de pescado. La observación se hizo con 100 aumentos.

Dirístico: a una solución de 0,5 gr de clorhidrato de anilina en 25 cc de alcohol de 96° se agrega una mezcla de SCu al 1%, una solución alcohólica de furfural al 5% y 1 cc de fenol. Se agrega luego aproximadamente 10 gotas de HONH_2 hasta obtener un color amarillo rojizo. Se deja en reposo por 2 horas y si hay dirístico, da un color rojo brillante.

Este trabajo se repitió con los ácidos provenientes de la saponificación de los ésteres, luego de la separación de ácidos libres, aldehidos, y cineol. Los resultados fueron: los ácidos libres son los mismos que los esterificados, menos el valerianico.

Ácidos libres.

acético
propiónico
cáprico y caprílico.

Ácidos esterificados.

acético
propiónico
valerianico
cáprico y caprílico.

No se pueden hacer de ellos derivados constantes, bien definidos, debido a la muy escasa cantidad de ácido presente.

Aldehidos:

De acuerdo a los trabajos de Backer y Smith, el principal aldehido encontrado en las esencias del *E. globulus* de Australia, es el valeraldehido

y en el que hay interés terapéutico por su poder expectorante.

Según el dato obtenido en la valoración de aldehídos, el contenido es de 0,52 gr %, es decir que debe haber en total alrededor de 1,60 gr de aldehído. Este dato es un poco alto pues entre en él el furfural, que si bien no es un componente natural de la esencia, aparece en ella durante la destilación por calentamiento de las pentosas. El producto acuoso y con cristallitos, proveniente del tratamiento bisulfítico de la esencia, se descompone tratando con ácido hasta la neta acidez, luego hasta la neta alcalinidad con HONa y luego se saturó con CO_2 . De este modo y extrayendo cada vez con éter, se aseguró la descomposición total del compuesto bisulfítico pues hay derivados que se descomponen en uno u otro medio. Se consiguió obtener 0,7-1,0 ml de aldehídos totales. En la suposición que estuvieran formados en gran parte por aldehído valérico, se tomó el P.K. con el micrométodo siguiente: Se preparan tubos capilares de vidrio bien limpio de 7 a 10 cm de largo y diámetro exterior 0,6-1,2 mm y espesor de la pared 0,1 mm. Los tubos están abiertos en ambos extremos; uno está estirado en un capilar de 2 cm de largo y 0,05 mm de sección.

Se sumerge el extremo estirado en una gota dejando ascender en la parte cónica alrededor de 1 mm cúbico. Se cierra el extremo del capilar, tocándolo con una pequeña llama. Se forma así una pequeña burbuja de gas de la que depende el éxito. Es indispensable y volumen debe ser pequeño respecto del volumen de vapor que se va a formar. Para las dimensiones dadas para el capilar, basta una longitud de la burbuja de alrededor de 1 mm, para una sección del capilar de 0,05-0,11 mm. Si el capilar es más grueso, la burbuja debe ser más corta.

El tubo así preparado se une a un termómetro igual que un tubo para determinar P.F. y se coloca en un vaso, sumergiéndolo por lo menos 4-5 cm. El calentamiento se hace rápido hasta que aumenta el volumen y la gota disminuye. Se calienta lentamente y se agita vigorosamente. La gota asciende y finalmente eleva el nivel del líquido del baño. La temperatura leída

en el termómetro es la constante buscada.

Se puede repetir la determinación dejando enfriar el tubo, pero puede suceder que se formen 2 gotas separadas y entonces ya no se puede repetir. Puede ser que la burbuja no asciende sino que hierve y aparezca una verdadera ebullición.

Se da una variación para líquidos de alto P.E. que producen condensación en la zona superior o la superficie, variando el dispositivo.

Hecho esto para la fracción separada, se vió que el P.E. leído era de 130°C y el n_D^{20} : 1,4054.

Para ver si es aldehído valérico o isovalérico, se hizo la reacción siguiente: (7b); se trata con nitroprusiato de Na 0,5% alcalinizado y dió violeta, que desaparece con agregado de AcH . Esto lo diferencia del isovalérico. Se hizo una reacción con hidroxilamina y CO_2K_2 y se halló el P.F. de la valeraldoxina. Se prepara por agitación de solución acuosa de ClH , HONH_2 y CO_2K_2 . Se deposita luego de cristalizados en láminas de P.F. 52°C . (10c).-

Furfurol: por ser soluble en agua ya se habría arrastrado en los primeros ~~lavados~~ lavados de la esencia. Para investigarlo, en un tubo de decantación se toma esencia entera y se gita con agua destilada. (14d). Luego de 2 lavados se supone que se arrastró todo. En esa agua de lavado se hacen reacciones de reconocimiento y luego se concentra y se hacen reacciones de identificación.

1- Reacción de orcina clorhídrica: se hizo con esencia entera; a una gota de esencia se agregan 3 cc de ClH puro y concentrado con algunos mg de orcina. Se calienta suavemente a $40-50^{\circ}\text{C}$; el color azul-violeta aparece pronto.

2- Reacción del acetato de anilina: algunos ml de solución de furfurol se agregan algunas gotas de AcH y una gota de anilina. Produce color rojo intenso aún con poca cantidad de sustancia.-

Oxidos.

Cineol: para la separación del cineol se siguió el método de Scemell, con la modificación de Becker y Smith, que está basado en la formación de un compuesto molecular separado de cineol y ácido fosfórico, del cual el cineol puede ser preparado con agua caliente. El procedimiento recomendado es: 50 cc del resto de la esencia en un vaso de precipitado, se pone a enfriar en una mezcla frigorífica de hielo y sal. La esencia se secó bien previamente con SO_2 anhidro. Agregar lentamente ácido fosfórico (85%), unas pocas gotas por vez, mezclando el ácido con el aceite con mucho cuidado luego de cada adición. Luego que todo el ácido ha sido agregado, dejarlo en frío por 5 minutos más. En total lo que se ha agregado son 20 ml de ácido. Ese tiempo de 5 min. es para asegurar la formación del compuesto cineol-fosfórico. Se agregó 30 cc de éter de petróleo que ha sido previamente bien enfriado con hielo y sal; mezclar bien con una varilla de extremo robusto. Pasarle enseguida a un embudo de Buchner de 5 cm de diámetro y separar la fracción combinada con ayuda de una bomba de vacío. Lavarlo con 10 cc de éter de petróleo por 2 veces. Ponerlo luego sobre papel de filtro y extenderlo hasta formar un área de 6 x 8 cm. Colocarlo entre hojas de papel de filtro y prensarlo por 5 min. Romper el compacto y llevarlo a un erlenmeyer chico; agregar agua caliente para descomponer el compuesto cineol-fosfórico y luego pasarlo a una ampolla de decantación para separarlo. Luego de decantado el cineol, se agrega éter etílico al erlenmeyer y se trvasa a la ampolla. Se pasa a un cristalizador tarado, se evapora el éter y se pesa el cineol. Se puede así hallar el valor por ciento de esencia entera. Como este método está indicado para contenidos no mayores de 60%, se repitió con otra fracción diluida con los terpenos separados la primera vez; se tiene en cuenta al hacer los cálculos. Se determinaron constantes del cineol, que fueron:

	Determinado, .	De Tables
	170°C	176°C
P.E. por destilación		
P.F.	- 1,2°C	- 1,3°C
Rotación Óptica	0°	D ₂₀ ²⁰ : 0,9267
n _D ²⁰ refracción	a 16,5° 1,4698	1,4684
	a 20° 1,4650	P.M.: 1,4614

Con este cineol puro se repitió el dosaje por el método de o-cresol de Cooking y los datos obtenidos fueron 99,4%.-

Alcoholes.

En esencia ya desprovista de ácidos y aldehídos y cineol, se procede a la separación de alcoholes primarios por medio del anhídrido ftálico y luego a la obtención de derivados sobre el resto para separar alcoholes terciarios, porque secundarios no se conocen en la esencia del E. globulus.

De acuerdo a los resultados obtenidos al hacer dosaje de alcoholes, resulta que la cantidad de alcoholes libres es 1/3 del total.

Como la cantidad es pequeña, se procede a saponificar los ésteres y luego identificar alcoholes libres y esterificados juntos. De este modo la cantidad de sustancia es mayor.

Se saponifican los ésteres con potasa y calor en baño maría con reflujo. Una vez finalizada la saponificación, se separan los jabones lavando con agua varias veces. Estos jabones en solución son los utilizados para identificar los ácidos de los ésteres ya mencionados al hablar de separación y reconocimiento de ácidos.

Los alcoholes quedan en la fracción etérea. Se secan y se hace el tratamiento con anhídrido ftálico.

Técnica: se pone la fracción etérea de acetilación. Se agrega un exceso de anhídrido ftálico, teniendo en cuenta los datos de dosaje ya efectuados. Se diluye con benzol y se calienta a baño maría por 2 horas.

Se deje enfriar a temperatura ambiente. En esas condiciones ya han reaccionado los alcoholes primarios. Se agrega HONa por tubo refrigerante en pequeñas porciones hasta la ligera alcalinidad. En esas condiciones se forman ftalatos de Na y alcohol, solubles en agua. Se separa la capa acuosa en la que están disueltos los ésteres. Esta fracción se trata con HONa concentrado y se calienta a baño maría con refrigerante a reflujo para saponificar los ésteres.

Hecho esto se deja enfriar, se trata con éter de petróleo y se separa por decantación la capa etérea, lavando la capa acuosa por tres veces con 20 cc de éter de petróleo cada vez. Se saca con HONa estas fracciones etéreas reunidas y luego se evapora el éter a baño maría a 40°C .

Queda en el cristalizador una pequeña cantidad de sustancia líquida que son los alcoholes primarios; en total: 1,9 cc.

Por el método para P.E. se procedió a determinar el P.E. de esta fracción. Se determinó $137,8^\circ\text{C}$; esto permite suponer que se trata de alcohol amílico con unas pocas impurezas de otros alcoholes que pueden ser, de acuerdo a los datos bibliográficos: etanol, isoamílico, geraniol, globulol.-

Para reconocerlo se hace un derivado con ácido 3,5 dinitro-benzoico, que forma un 3,5 dinitro-benzoato de amilo de P.F.: $46,4^\circ\text{C}$. (26).-

Se determinó además de la fracción aislada n_D^{20} : 1,4085, siendo el del alcohol amílico: 1,4099.-

Linalol: por diferencia entre los datos de dosaje y rendimiento de esta operación, que da 1% de alcoholes primarios esterificados, se admite que la diferencia se debe a los alcoholes terciarios: linalol, cuya técnica de aislamiento y de identificación consistiría en obtener un fenil-uretano de linalol. Por falta de isocianato de fenilo no se pudo hacer. Solo se puede hacer la reacción de Buregens (27); una gota del mismo con una gota de solución de sulfato de Hg al 10% en 25% de SO_4H_2 .

producen una coloración violeta marcada en caso de haber linalol.

Ésteres.

No se puede aislarlos al estado de sales, debido a su escasa proporción y a dificultades técnicas que se presentan. Pero de acuerdo con los datos obtenidos en el estudio de los alcoholes, de los ésteres, se llega a la conclusión que se trata de ésteres del alcohol amílico y del linalol. El estudio de los ácidos obtenidos en la fracción alcohólica soluble, obtenida en la saponificación de los ésteres, lleva a la conclusión que se trata de ésteres de los ácidos acético, propiónico, cáprico y caprílico.-

<u>Ácidos</u>	<u>Alcoholes</u>
acético	amílico
propiónico	linalol
cáprico	
caprílico	

No se puede llegar a asegurar cuales son los ésteres que existen y se dan los componentes de esta manera.-

Terpenos.

Los tratamientos a que fueron sometidos durante todas las separaciones, de fracciones, no influyeron sobre los terpenos.

Son constituyentes neutros de las esencias, no atacables por los reactivos utilizados para la caracterización de otros grupos.

Los abundantes son el alfa y beta-pineno y como la concentración aumentó enormemente respecto de la esencia entera, también se puede poner de manifiesto el felandreno.

Felandreno: se hizo un ensayo de nitrito de felandreno.

Guenther indica la técnica (14d) para hacer el ensayo cualitativo, que se basa en la formación de un nitrito sólido, cristalino, blanco, cuya abundancia y rapidez de precipitación, depende de la concentración

de felandreno. La esencia entera no precipite si hay una concentración menor del 5%. El ensayo se hizo en la esencia entera y en la fracción terpénica.

Técnicas: en un tubo de ensayo se ponen 5 gr de NO_2Na en 8 cc de agua. Se agregan 5 cc de muestra disuelta en 10 ml de éter de petróleo. Agregar lentamente 5 gr de ácido acético glacial y se agita el tubo con un movimiento de rotación. En la zona de contacto se forma un precipitado flocculento que indica la presencia de felandreno. Si hubiera mucho éter quedará como una masa gelatinosa. Los cristales se separan por filtración y se lavan con agua y alcohol metílico. Se redissuelve el CHCl_3 y se precipita con metanol. Como hay 3 isómeros posibles, el P.F. tiene poca importancia en la identificación, a menos que se consigan separar los isómeros ópticos.

En el % globular se encontró que la proporción que hay en la mezcla de isómeros es tal que el P.E. oscila alrededor de $102^\circ\text{C}/(20)$.-

Como el ensayo cualitativo fue positivo, la fracción terpénica fue tratada de acuerdo a la técnica indicada y separados los cristales de nitrito de felandreno.

El alfa y beta-pineno no reaccionan de este modo.

Alfa-pineno: Para ver si el resto es una mezcla de alfa y beta-pineno, se tomó la densidad de la mezcla. Si hubiera concentración importante de otro terpeno, el índice común a ambos variaría. La lectura dió 0,870, siendo el dato bibliográfico 0,868. Esto nos da idea de que se trata de una mezcla de ambos, siendo el más importante el alfa-pineno, ya que el índice de refracción está mucho más cerca del alfa que del beta-pineno. La lectura dió 1,7250. El alfa-pineno se puede encontrar en forma d y l. El d-alfa-pineno es el más común y se lo llamó antes eucalipteno.

El alfa y beta-pineno se distinguen entre sí porque difieren algo en sus propiedades químicas; el alfa-pineno produce un nitroso-cloruro de P.F.

característico y el beta-pineno no lo da. En cambio, el beta por oxidación da un compuesto característico: el ácido nopínico.

Para la identificación del alfa-pineno lo más cómodo es utilizar el nitroso-cloruro ($C_{10}H_{16}.NO.Cl$) con las técnicas de Tilden, Wallach y Bhestaedt. (5a, 29, 30).

Se siguió la técnica de Bhestaedt por ser más simple y dar buenos resultados.

Técnica: se diluye la fracción en igual volumen de éter. Se enfría la solución con hielo picado y se hace burbujear en él, gas producido por reacción de una solución de NO_2Na saturado que cae gota a gota sobre ClH . Se separan cristales de nitrosocloruro de pineno.

Estos funden a $103^{\circ}C$ y por cristalizaciones sucesivas se aumenta su P.F. La recrystalización se hace en solución clorofórmica, agregando alcohol metílico y el P.F. se eleva a $115^{\circ}C$.

Otra técnica que se ensayó fué la de ácido clorhídrico gaseoso sobre esencia entera. Se trata que todo sea perfectamente anhidro, tanto el gas como la esencia. Es necesario mantener frío el recipiente y la masa que reacciona. Se forma una masa cristalina de los hidratos de pineno $C_{10}H_{16}ClH$ que se separa, se seca por presión entre papeles de filtro y se recrystaliza en una mezcla de alcohol-éter. Se obtuvo un producto de olor alcanforado y P.F. $107^{\circ}C$.

Otra forma simple de identificarlo es la formación de un hidrato de terpinina $C_{10}H_{16}(OH)_2.H_2O$ de P.F. $125^{\circ}C$. Secado con SO_4H_2 de terpinina anhidra de P.F. $105^{\circ}C$. Se mezcla el aceite con un volumen de una solución de 65% de SO_4H_2 , enfriando y agitando continuamente. Durante 4-6 horas se lo mantiene con agitación. Se lava con una solución fría de CO_3Na_2 y se recrystaliza con agua hirviendo.

Reacción cualitativa: se hizo esta reacción como orientación en la búsqueda de terpenos. Becker y Smith la estudiaron y sostuvieron que sería debida al alfa-pineno, siendo el d-alfa-pineno más intenso que el l-alfa.

Argadéndreno: es un sesquiterpeneo de fórmula $C_{15}H_{24}$. (31).

Los datos consignados son: P.R. 265-260°C a 760 mm de presión.

Densidad 0,923 a 15,0°C.

Se hicieron 2 reacciones de coloración en el aceite, propuestas por Backer y Smith.

1- Reacción con Br: disolver algunas gotas del aceite en 3 cc de ácido acético glacial y hacer entrar al tubo vapores de Br. Se produce un color carmín que pasa a violeta y luego a azul oscuro.

2- Reacción con PO_4H_3 : la solución acética se adiciona con PO_4H_3 siruposo en estratos, sin mezclar. En la zona de separación se forma un color rosado. Si se mezcla el conjunto toma color carmín y lentamente vira al violeta.

Ambas reacciones fueron realizadas con resultado positivo, aunque fueron muy débiles.-

Resumen de las características y composición del aceite esencial de E. globulus estudiado.-

Zone de cultivo: Tunuyán, Prov. de Mendoza.
Cosecha: marzo-mayo de 1948.
Obtención: destilación por arrastre por vapor.
Rendimiento: 0,8-1 %, es decir unos 10 ml por Kg de ramitas y hojas.

Caracteres físicos:

Olor: característico; influye el cineol.
Color: ámbar.
Aspecto: límpido.
Solub. en KOH 70°: 1 : 10.
" " " 80°: 1 : 1½
" " " 90°: toda proporción.
Peso esp. a 20°C: 0,9184
Rotación óptica: - 5,90
I. de refracción: 20°C: 1,4626

Caracteres químicos:

Índice de acidez: 1
Índice de saponif.: 8
I. de éster: 7
I. de acétilo: 8,25
Saponif. después de acetilado: 16,60
Alcoholes totales: 3,22 gr %
" libres: 2,72 gr %
" primarios totales: 1,81 gr %
" " libres: 0,51 gr %
" " comb.: 1,30 gr %
Linalol total: 1,41 gr %
" libre: 1,41 gr %

Linalol combinado:	0,00 gr %
Aldehidos (hidroxilarina)	0,52 gr % (valerald.)
Cineol	66-69 gr %
Alfa-pineno	. 25 gr %
Beta-pineno	
Felandreno	
Fenoles	no contiene.

Componentes.

Ácidos: acético, propiónico, valérico, capríco y caprílico.

Aldehidos: valeraldehído.

Alcoholes: amílico y linalol

Oxidos: cineol

Terpenos: alfa y beta-pineno, felandreno, aromandreno.

III- RESUMEN Y CONCLUSIONES.

a- Comparación de esencia estudiada con las de otros países.

Muchos son los resultados publicados sobre la composición química y constantes físicas de aceite esencial de *E. globulus*. El aceite estudiado ha concordado en mucho con estos trabajos, pero también se han encontrado variaciones.

Ha concordado en cuanto a sus constantes físicas. Tanto los extranjeros, como este nuestro de Landoza, mantienen sus constantes dentro de estrechos límites. Solo se encuentra una divergencia en la solubilidad en alcohol a distintas concentraciones: el aceite en estudio es mucho menos soluble que los otros países y su solubilidad es menor que los más bajos límites dados por la bibliografía; en alcohol de 70° llega hasta 1 : 10.-

En cuanto al contenido en cineol concuerde con muchos de los ejemplos citados en la pag ..., pero en este punto hay que hacer notar que no se encontró referencia, en todos los casos, sobre el método empleado en el dosaje.

Respecto de los otros componentes no se dan en bibliografía datos sobre los contenidos. De todos modos, muchos de esos componentes que se han mencionado en pag. ... no se han encontrado. Son ellos: aldehidos butirico y caproico; alcoholes iso-amílico y etílico, pinocarreol, globulol, eudesmol; terpenos y sesquiterpenos, canfeno.-

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

- 1) Wettstein - Tratado de Botánica Sistemática pag. 738-740.-
- 2) Rev. Fac. Cienc. Químicas. La Plata. (1940) t 15 pag. 16.-
- 3) E.L. Bernath - Cultivo del pino, álamo y eucalyptus.
Santiago de Chile (1939) pag. 139.-
- 4) Rev. Flora Medicinal. Abril-Mayo (1915) Rio de Janeiro.-
- 5) Ernest Perry - The Chemistry of Essential Oils and Artificial
Perfumes. (1922) vol 11, pag 342 y sigtes.
a) t 1, pag 41.-
- 6) Montes - vol 2, N°9. Mayo- Junio (1946) Madrid.
b) Idem.
- 7) Huntress-Mulliken - Identification of pure Organic Compounds.
(1941) pag. 67 y sigtes.
a) pag. 50
b) pag. 51
- 8) Heilbron - Dictionary of Organic Compounds (1934).
- 9) Mikrochemie, 17, 165 (1935).
- 10) Blaise - Bull. Soc. Chim. 31, 491 (1904).
a) pag. 50
b) pag. 442
c) pag. del cineol.
- 11) The Analyst (1900) pag 265
- 12) Allen's - Commercial Organic Analysis. t 4, pag 427.
a) t 4, pag 583.
- 13) Ullman - Enciclopedia de Quim. Industrial (1931) t 5, v 111, pag 131.
- 14) E. Guenther - The Essential Oils (1948) pag. 236 y sigte.
a) pag. 265 y sigtes
b) pag. 275
c) tabla 4.13, pag 295
d) pag. 313
- 15) Finnermore - The Chemistry of Essential Oils and Artificial Per-
fumes (1922).
- 16) Schirmel & Co. - Report (ed. inglesa) (1904) pag. 51.
a) octubre 1912 (34).
- 17) Wattier & Sternon - Elements de Chimie Vegetale.
a) pag. 216
b) pag. 217
- 18) Guenther & Lengeneu - J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) pag 959-963.

- 19) Tratado de Quimica Analitica Aplicada (1944) v 11 pag. 500.
- 20) Guenther - Revista de la Flora Medicinal. Abril-Mayo (1945)
Rio de Janeiro.
- 21) Feigl-Zappert-Vazquez - Mikrochemie 17, 165 (1935).
- 22) A. Fisher - Laboratorio. pag 39 (1945).
- 23) Berl Lunge D'Aus - Método de Análisis Industriales. t 11, (1946)
pag. 809.
- 24) Mulliken 195 Freund. - J. Prakt. Chem. (2), 3, (1933) pag 232.
- 25) Em. Loneth - 38, pag 219 (1917).
F.O. Götter - J.B. Niederl - A.A. Benedetti - Pichler -
Mikrochemie 11, (1932) pag. 174.
- 26) Malone - J. Am. Chem. Soc. 51, 3456 (1929).
- 27) Burgess - The Analyst. (1900) pag. 265.
- 28) Tardy - Bull. Soc. Chimique. 27 (1902).
- 29) Wallach - Ann. 245, 251, (1888). Ann. 258, 251, (1889).
- 30) Tilden - Journ. Chem. Soc. 85, (1904), pag 759.
- 31) H.G. Smith - Journ. and Proc. R. Soc. NSN 35, 124 (1901).

---0---

