

Tesis de Posgrado

Determinación de la composición de un aceite esencial de Mentha piperita cultivada en la Provincia de Mendoza

Bertrand de Nevrezé, Andrés Pablo

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:

Bertrand de Nevrezé, Andrés Pablo. (1950). Determinación de la composición de un aceite esencial de Mentha piperita cultivada en la Provincia de Mendoza. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0652_BertranddeNevreze.pdf

Cita tipo Chicago:

Bertrand de Nevrezé, Andrés Pablo. "Determinación de la composición de un aceite esencial de Mentha piperita cultivada en la Provincia de Mendoza". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0652_BertranddeNevreze.pdf

T

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE UN ACEITE ESENCIAL
DE MENTA PIMENTA CULTIVADA EN LA
PROVINCIA DE MENDOZA.

Andrés Pablo Bertram de Nevresé.

Tesis para optar al título
de Doctor en Química

Tesis 652

Año del Libertador General San Martín
1950.

PADRINO DE TESIS:

DOCTOR ADOLFO LEANDRO MONTES

FOENAS

A.P. Bertrand de Nevrezé

COMPOSICION
DE UN
ACEITE ESENCIAL
DE
MENTHA PIPERITA

TELA NEGRA

A 1

A

T E S I S

652

Agradeces:

al Doctor Adolfo Leandro Montes,
por su deferencia al aceptar la dirección
de esta tesis y por su valiosa ayuda y ase-
soramiento durante el transcurso de este
trabajo;

al Doctor Ernesto A. Grandolini,
por su amable colaboración;

al Director Nacional de Química,
Doctor Anselmo I. Menéndez y al Jefe del
Laboratorio Central, Doctor Walter Jung, por
brindarme la oportunidad de efectuar este tra-
bajo en los laboratorios de la Dirección Na-
cional de Química.

INDICE

	Pág.
Antecedentes bibliográficos.	1
Estadísticas mundiales de producción de esencia de menta.	4
Características del aceite esencial de <i>Mentha piperita</i> - Composición del mismo	7
Descripción de los cuerpos aislados e identificados en la esencia de <i>Mentha piperita</i>	11
Propiedades	12
Antecedentes de la muestra.	31
Parte experimental.	32
Determinación de las características químicas generales de la esencia de <i>Mentha piperita</i>	35
Aldehidas y Cetonas.	42
Cineol.	46
Destilación analítica del aceite esencial	49
Investigación cualitativa de los distintos componentes de la esencia de menta.	52
Acidos.	59
Esteres	62
Hidrocarburos	64
Residuos de la destilación.	68
Conclusiones.	69
Apéndice.	73
Bibliografía.	74

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Descripción botánica. Características del aceite esencial de
Mentha Piperita y de sus componentes.

La planta de Mentha Piperita Corresponde a:

Treco - Crenophyta
División - Anthophyta
Subdivisión - Angiospermas
Clase - Dicotiledonas
Subclase - Sympetalas
Orden - Tubifloras
Familia - Labiatae
Tribu - Stachyoidae
Género - Mentha
Especie - Piperita

Esta clasificación responde a las últimas convenciones sobre la
la materia e interpretadas por Wettstein, R. (1).

La menta Piperita puede ser considerada una triple crusa (B-)
entre Mentha sylvestris L. x Mentha Rotundifolia L. x Mentha aquati-
ca L. Las variedades y cepas de Mentha Piperita en cultivo son el re-
sultado de crusas naturales ya que la planta, aún no ha sido producida
por hibridación controlada.

En realidad, casi todas las variedades de Mentha Piperita des-
cienden de la black mint inglesa. Hay también la Mentha Piperita va-
riedad officinalis L. planta más pequeña que la anterior se cultiva
casi exclusivamente alrededor de Mitcham, condado de Surrey, Inglate-

rra; produce la esencia considerada como la más fina y de mayor calidad.

También existe la *Mentha Arvensis*, pero que no debe ser confundida con la *Mentha Piperita*; produce una esencia con 75-90% de mentol mientras que la de *Mentha Piperita* contiene de 50-65% de mentol total.

La *Mentha Piperita* es una planta herbácea de 45-90 cm. de altura, de hojas opuestas lanceoladas, ligeramente dentadas de 2,5 a 3 cm. de longitud; tiene el carácter de un pasto grande. Crece mejor en los suelos no ácidos de pH 6,0 a 8,0, óptimo también en rendimiento de esencia. Es muy necesario tener el campo libre de malezas para que éstas no influyan en el aroma de la menta.

La esencia se encuentra en numerosas glándulas muy pequeñas situadas en la superficie inferior y superior de las hojas. Los tallos contienen poca esencia; es necesario favorecer en lo posible la frondosidad de la planta.

Un campo debe estar plantado con menta no más de tres años; pues decrece luego la producción. Conviene hacer "rotación" de cultivo.

En nuestro país, las plantaciones de menta se pusieron a título experimental por el año 1936, cerca de Buenos Aires, luego en la provincia de Córdoba y después en Mendoza. La variedad plantada fue importada en parte de Mitcham, Inglaterra y parte de Italia (Italo-Mitcham), (es la variedad vulgaris); que es la única que se cultiva actualmente.

La industria de la menta se desarrolló principalmente en Mendoza a una altura de 700 a 900 metros; en 1947 cubría unas 600 Has. Debido

a las pocas precipitaciones anuales la menta demanda mucho riego artificial, y las tierras con derecho de agua son muy caras, lo que limita fuertemente su cultivo.

Ultimamente se plantó en Rio Negro cerca de Cheelo Cheel, según noticias que obtuvimos de vecinos de aquella región; la variedad plantada es vulgaris. (la misma plantada en San Rafael por Bodegas Arizu).

Su periodo de plantación es de Junio a Agosto; el 1er. corte se efectúa en enero, y el 2do. a fines de Marzo y principios de Abril; el 1er. corte es considerablemente más importante que el 2do.

El 1er. corte se efectúa con segadoras, y el 2do. generalmente con machete a mano, por ser más pequeño el desarrollo de la planta.

La planta cortada se emparva y deja por 12 horas a secar. Luego se lleva a destilería.

La destilación se efectúa a vapor directo, dejando cada carga de 1 a 2 horas para extraer la esencia lo más completamente posible.

El rendimiento en esencia del primer corte es de 3 a 4 %, siendo en cambio el del segundo de 2 a 3%. Citaré un ejemplo: En las plantaciones de Bodegas y Viñedos Arizu-Villa Atuel- (San Rafael), el rendimiento del 1er. corte fué de 2,95% en esencia rectificada (Año 1946); efectuase dicho primer corte entre el 14 de enero y el 23 de febrero; el total de esencia obtenida de 214.000 kilos de pasto fué 2.425,2 Kg. de esencia rectificada más 104 kg. de terpenos.

En el segundo corte, efectuado entre el 23 de abril y el 3 de junio se cosechó 279.023 kg. de hierba y se obtuvo 496,8 kg. de esencia rectificada o sea el 1,78 %.

Luego de destilado, el aceite se rectifica para aumentar su contenido en mentol; en este caso que he citado se efectuó la rectifica-

ción a vacío. En otros casos se efectúa por arrastre con vapor.

El rendimiento en esencia por Ha. varía debido a las condiciones climatéricas del suelo, el fertilizante usado, el riego, etc.: el promedio es de 24-26 kg. por Ha.

Nuestro país produjo en el año 1947 (según Gunther) alrededor de 20 toneladas métricas de esencia de menta, toda ésta esencia es consumida en el mercado interno.

El desarrollo de las plantaciones fué debido a la carencia de esencias causada por la 2da. guerra mundial; no se podía importar de los países que habitualmente proveían a nuestro país.

Estadísticas mundiales de producción de esencia de menta:

Año 1938: En libras (0,453 kg.)

EE.UU.	732.000
Rusia	330.000
Bulgaria	143.600
Italia	77.000
China	10.100
Hungría	8.800
Rumania	7.700
Inglaterra	5.000
Francia	4.400
Otros países	<u>10.000</u>
En total	1.323.500 (o sea 601.810 kg)

Año 1947 parcial:

EE.UU. 1.500.000

Italia	67.000
Argentina	<u>45.000</u>

1.612.000 (o sea 730.240 kg-)

Datos estadísticos de importación de esencia de menta en nuestro país, obtenidos del Ministerio de Agricultura de la Nación (3).

Año 1938	12.124 kg.
Año 1940	9.978 kg.
Año 1941	13.095 Kg.
Año 1942	11.740 Kg.
Año 1942	9.919 Kg.
Año 1944	7.687 Kg.
Año 1945	10.120 Kg.
Año 1946	14.119 Kg.
Año 1947	8.082 Kg.

Producción Nacional (dato estimado):

Año 1946	17 Tn. métricas
Año 1947	11 Tn. métricas
En la actualidad	20-24 Tn. métricas

Ensayos de rendimiento en laboratorio de las mentas producidas en el país.

Territ. de Rio Negro	14,4 %.
Prov. de Catamarca	11 %.
Prov. de Córdoba	14 %.
Prov. de Buenos Aires	18 %.
Prov. de Salta	8,5 a 13,3 %.

El rendimiento se expresa en kilogramos de aceite por kilogramos

de planta seca.

Rendimiento por Ha. en escala industrial, en todas las regiones cultivadas del país: 24 a 25 Kg. por Ha. de esencia en las dos cosechas.

Es interesante notar que el máximo de contenido en mentol de la esencia se obtiene cuando se corta la planta cerca del final de la floración, lo que es conveniente para obtener esencia de alta calidad.

Rabak observó que las esencias de las plantas que habían crecido a la sombra contienen menos ácidos, ésteres de mentilo y mentol que las plantas que han crecido a la luz solar, en cambio contienen más mentona.

Esto explica el porque cuando el tiempo está nublado o lluvioso cuando el crecimiento de las plantas, el contenido en mentona es alto mientras el contenido en mentol se mantiene bajo.

En cuanto al contenido en esencia de las hojas, Sardanowsky observó que las hojas contienen el máximo en el período entre la inflorescencia y la colocación de las flores, además Mikhalovskí la concluyó que el contenido en esencia está en función directa de la temperatura media durante el período de crecimiento de la planta; y cita un ejemplo: la menta cosechada en Julio dió 2% de esencia y la cosechada en Octubre solo el 0,6% (en Rusia).

Los rendimientos siguen la curva de la temperatura media durante el período de crecimiento. En cuanto al mejor momento para efectuar la cosecha de la menta Ellis y colaboradoras sacaron la conclusión de que el rendimiento en esencia es máximo y ésta se acerca más a las especificaciones de U.S. Pharmacopola, cuando la planta se acerca a la madurez o sea en plena floración; después si se deja pasar dicho período el rendimiento en esencia se hace cada vez menor.

El rendimiento, solo dejando pasar 15 días el momento oportuno de cosecha baja un 30 %.

Características del aceite esencial de Mentha Piperita - Composición del mismo. (4)

Las características de esta esencia varían según la región donde se cultiva la planta que la originó, el clima y sus variaciones, el factor edafológico (suelos), variando también los componentes y sus proporciones; hasta la época de cosecha de la planta influye, pues según observaciones de Kleber en menta americana, la planta al principio de su desarrollo produce mentona, que más tarde parece reducirse a mentol; otros suponen (Bacon y colaboradores) que la mentona y mentol provienen de la reducción de una mentenona previamente formada al principio del desarrollo de la planta y que luego desaparece.

En apoyo a éste se inserta un cuadro de variación de mentol y mentona en el proceso de crecimiento de la planta (Rutovsky y Travin sobre menta rusa)

Fecha de cosecha	Estado de crecimiento	Ester	Mentol Libre	% Total	Mentona %
17 a 18/VII	Mucho antes de florecer	8,21	39,67	47,88	13,04
2/VIII	Sin botones de flor	7,28	44,85	52,10	---
14/VIII	Con botones de flor	7,97	46,07	54,04	6,32
21/VIII a 2/IX	Principio de floración	11,16	49,82	59,98	7,22
17 a 18/IX	Plena floración	13,04	46,32	59,73	1,43
22/IX a 3/X	Fin de floración	15,63	45,00	60,63	2,46

////

Sardanovsky halló (5) que el porcentaje de mentol en esencia de menta aumenta con el crecimiento progresivo de la planta y llega al máximo cerca del final de la floración.

La composición de los distintos aceites de menta varían según el lugar de origen de la planta que produjo la esencia. A continuación se inserta un cuadro demostrativo de los caracteres físico-químicos de esencias de menta, provenientes de distintos países del mundo.

La esencia de *Mentha Piperita* de composición mejor conocida es la norteamericana. La mayoría de los constituyentes de esta esencia fueron identificados por Power y Kleber, los químicos de Schimmel, y Kremers y Gordon (6).

La lista siguiente está ordenada aproximadamente de acuerdo con los puntos de ebullición de los componentes.

Acetaldehida: 0,044 % - Identificada por Power y Kleber.

Sulfuro de dimetilo: Identificado por Schimmel.

Aldehida isovalerianica: 0,048 % - Identificado por Power y Kleber.

Ac. Acético libre: Identificado por Power y Kleber.

Alcohol isomílico: (2-metil-4-butanol) por Gordon, como alfa-naftil uretano de PF 61°.

Alcohol amílico: Identificado por Schimmel como acetato.

Alfa-pineno inactivo: Identificado por Schimmel como nitrolo piperidina de PF 118° y pineno nitrolo benzilamina de PF 128°.

Acido isovalerianico libre: Identificado por Power y Kleber.

Alfa felandreno: Identificado por Power y Kleber como nitrito de PF 100°.

Cineol: Identificado por Power y Kleber como ácido cineólico de PF 136° y como hidrobromuro.

- l-limoneno:** Identificado por Power y Kleber como tetrabromuro de PF 104°.
- Terpineno:** Identificado por Gordon como nitrosito de PF 150-155°.
- d-mentona:** Identificado por Gordon como tiosenicarbazona de PF 155-157°.
- l-mentona:** Identificado por Power y Kleber por conversión a mentol.
- l-mentol:** Identificado por Power y Kleber.
- Una mentenonona:** Identificada por Kremers de P.Eb 215-221° y de refracción molecular 46,6.
- l-p-menten-3-ona:piperitona:** Identificada por Kremers como semicarbazona de PF 215°.
- Isovalerato de mentilo:** Identificado por Power y Kleber.
- Ester mentílico de un ácido $C_8H_{12}O_2$:** Identificado por Power y Kleber.
- Cadineno:** Identificado por Halsey como dihidrocloruro de PF 118°
- Una lactona: $C_{10}H_{16}O_2$:** Identificada por Power y Kleber, de PF 23° y cuyo hidroxácido cristaliza en agujas brillantes de PF 93°.
- Mentofurano(3,6 - dimetilmarenotetrahidrido- (4-5-6-7):** Bedoukian en 1948 determinó sus constantes físicas:
- | | |
|-----------------|--------|
| P.Eb. 17mm | 92-94° |
| d. 20 | 0,930 |
| α_D^{25} | + 61°0 |
| n_D^{25} | 1,4657 |
- Su producto de adición con el anhídrido maleico tie-

ne PF 133-133,5° (se halla en esencia proveniente de menta cortada a muy temprano desarrollo y sin dejar secar mucho).

Rectificando grandes cantidades de esencias de menta americanas, búlgaras, rusas e italianas con vapor vivo, Schmidt halló que el olor (spicy = de especias) agradable que contribuye tanto al aroma de la esencia, está asociado con las fracciones de alto punto de ebullición.

Halló unos cuantos compuestos que se encuentran sólo en muy pequeñas cantidades. Aisló e identificó:

Un ácido estílico no saturado.

Tinol.

Carvacrol.

Alcohol sesquiterpénico $C_{15}H_{18}O$ de n_D^{20} 1,4954

Jasmona: cuya semicarbasona tiene PF 206-208°.

Cetona sesquiterpénica $C_{15}H_{24}O$ de n_D^{20} 1,4998.

Cariofileno: Identificado como Hidrato de PF 94-95°

Sesquiterpene bicíclico $C_{15}H_{24}$ n_D^{20} 1,5033-1,5073.

Cita Bibliog. Guenther III	Esencia P. esp. de Men- ta de:	20 cc a 20° frac.a 20 g.	Rotac. Índice Alcoh. calc. óptica de re- Mentol % total	Ester calc. como Acet. Mentilo %	Cetonas como Mentol %	Solubilidad en alcohol de 70°
1949						
622	Rusia	0.899 ²⁵ 25	-25°10' 1,4610	5,6	23,2	en 3 vol.
622	Rusia	0.900 ²⁵ 25	-26°45' 1,4610	6,6	23,8	en 3 vol.
622	Rusia	0.902 a 0.909	-21°0' a -29°15' 1,459 a 1,472	3,1 a 12,5	21,0 a 25,4	en 2,5 a 3 vol.
624	Bulgaria	0.9102 a 0.9135	-18°0' a -22°12' 1,4614 a 1,4645	4,3 a 6,6	- -	en 2,75 a 3 vol.
626/7	Italia	0.906 a 0.912	-18°0' a -25°0' 1,462 a 1,470	3,0 a 6,0	15,0 a 30,0	en 3 vol. y más.
629/30	Inglat.	0.901 a 0.912	-21°0' a -33°0' 1,460 a 1,463	3,0 a 21,0	9,0 a 12,0	2 a 3,5 vol. y más sol. más diluída es opalescente.
632	Francia	0.910 a 0.927	- 5°0' a -35°0' 1,462 a 1,471	4,0 a 21,0	17,4	3,5 vol. de 70° 1,5 vol. de 80°, opalescente y turbia con agregado de más alcohol.
636	Hungría	0.9014 a 0.9063	-14°25' a -27°31' 1,4610 a 1,476.9	5,07 a 12,8	7,4 a 14,11	-- --
635	Rumania	0.9042 a 0.9113	-21°10' a -27°09' 1,4602 a 1,4618	3,3 a 12,5	7,9 a 10,1	en 2,7 a 3 vol.
610	E.U.N.A. Oregón/Wash.	0.900 a 0.907	-20°10' a -28°08' 1,4612 a 1,4631	3,1 a 9,2	17,3 a 21,0	claro a opalescente. en 2,5 a 35 v. op. a turbio
634	Argentina	0.90525	-24°10' 1,4650	7,3	19,0	en 2,5 a 3 v. crudo.
634	Argentina	0.90225	-22°58' 1,4632	6,3	19,6	en 2,5 a 3 v. rectific.

Descripción de los cuerpos aislados e identificados en la esencia de *Mentha piperita*.

α Pineno (7)



P.Eb.	156,2° C
n_D	1,4658 a 1,4664
P.M.	136,23
d_4^{20}	0,8582-0,8592

Es uno de los terpenos más difundidos en la naturaleza. Está presente en muchos aceites esenciales destilados de hojas, cortezas y maderas. Constituye el principal componente de los aceites de trementina destilados de las oleoresinas de varios géneros y especies de la familia pinaceae.

El d- α -pineno se encuentra en las esencias de trementina griega (*Pinus halepensis* Miller) y rusa (*Pinus sylvestris*) y en varios otros aceites esenciales.

El l- α pineno se halla en los aceites de trementina español (*Pinus Laricio, marseillensis*, Hort) y australiano (*Pinus Laricio, var. Austriaca*, Endl), en el aceite de *Pinus pumilio*, etc.

El d-l- α pineno ha sido identificado en esencias de limón, incienso, coriandro, comino y menta americana.

El α -pineno puede aislarse de las esencias por destilación fraccionada y purificación subsiguiente; es uno de los pocos terpenos que puede obtenerse relativamente puro; pero no en forma óptica activa, pura.

Para obtener el α -pineno inactivo se podría recurrir al nitrato cloruro; este producto d-l- puede descomponerse (Wallach) hir-

viéndolo con anilina en solución alcohólica, regenerándose el terpeno.

También puede ser preparado el d-l- α -pineno por descomposición del metilpinocanfilixantato de PF 60,5 a 61°, calentándolo hasta 170-190° (Tschugaeff).

Tilden y Wallach han obtenido l- α y d- α -pineno puros a partir de los nitroso-cloruros correspondientes; parten de la correspondiente forma activa del terpeno para preparar el nitrosocloruro, que luego se descompone.

Propiedades:

El α pineno es un aceite incoloro y inmovil que como la mayoría de los terpenos resifica en parte al ser expuesto al aire.

El ángulo de rotación óptica del d- α -pineno es + 51° 2' y el del l- α -pineno es de (menos) - 51° 17'

Tiene como los demás terpenos biblicíacos una marcada tendencia a sufrir un reordenamiento molecular formando sustancias de estructura distinta; es causado por oxidación, hidrogenación, hidratación e calor; esto es de gran importancia técnica (síntesis de borneol, alcanfor, y terpineol).

El α pineno puede ser identificado: 1° por preparación del nitrosocloruro inactivo (Técnica de Wallach, modificada por Menten), tiene PF 115°. 2° Por adición de HCl; La preparación de este derivado por Thurber y Thielke, mediante saturación con HCl gaseoso seco a 0°C de la solución de pineno en éter absoluto en frío dió el compuesto de adición de PF 132° para l-, d-, y d-l- α -pineno. 3° Por formación de un compuesto de adición con anhídrido maleico de PF 160° (Hultzsch). 4° Por oxidación a ácido pináico mediante oxidación con permanganato de potasio.

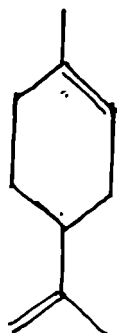
La oxidación de l- y d- α -pineno da ácidos pinónicos activos de FF. 67°/69° y la del d-l- α pineno da un ácido d-l-pinónico de FF. 103°/104°.-

Para caracterizar el ácido, es conveniente preparar la semicarbazona característica (Tiemann y Kaerschbaum) ; la d- y la l- semicarbazona funden a 204° y la d-l- a 206°/207°.

5° Para pequeñas cantidades de pineno conviene oxidarlo con acetato mercurico a sobrerol de FF 131° y a 2- hidroxycarbonacetona, que puede ser caracterizada por preparación de su semicarbazona de FF. 175° ; con tetraacetato de plomo a d-l-sobrerol (hidrato de pinol) de FF. 130° a 130,5°.

6° Reacción coloreada con nitrito de sodio en solución acuosa concentrada, y agregado ulterior de ácido acético. Da un color verde esmeralda característico del pineno, siendo más intensa la del α -pineno que la del β -pineno.

l-Limoneno (8)
 $\Delta(1,8(9)$ p-mentadieno)



P.M.	136,23
P.Eb. 760	177,6°
$n_D^{20,5}$	1,47486
α_D^{20}	-122° 6;

Es uno de los terpenos más difundidos en la naturaleza.- Se le encuentra en varios aceites de pinos de agujas (el aceite de Pinus Alba, esencia de trementina de Rusia etc.etc.) como también en menta, cajuput, resina de opotal Congo, etc.

Es un aceite incoloro, de olor agradable a naranjas.

Protejido del aire y de la luz, es relativamente estable; si no se oxida rápidamente.- Destila sin descomponerse a presión normal. La mezcla de l- y d- limoneno da dipenteno inactivo.

Al ser tratado con ClH seco en presencia de humedad, se dihidroclorura de dipentano de $PF\ 80^{\circ}/81^{\circ}$. La acción de los ácidos en frío puede causar hidratación y formación de hidrato de terpinina y terpinol, pero por acción del calor estos se deshidratan volviendo al hidrocarburo. Calentándolo con ácidos minerales el limoneno se convierte en terpineno y p-cimeno. Oxidándolo con KMnO_4 muy diluido, Wagner obtuvo p-cimeno-1, 2, 8, 8, tetrol, limonotetraol de $PF\ 181,5^{\circ}/182^{\circ}$. La autooxidación del limoneno a carvona y carveol bajo la influencia del aire y la humedad, es uno de los principales factores del deterioro de las esencias mal almacenadas que contengan un alto porcentaje de limoneno, por ejemplo esencias de citrus en general.

Se le puede aislar de las esencias volátiles por destilación fraccionada y por redestilación sobre Na metálico. El limoneno crudo es finalmente purificado (según Galdensky) mediante la preparación de su tetrabromuro, y la reducción posterior del tetrabromuro con polvo de Zn en solución alcohólica.

Identificación:

Por la preparación de su tetrabromo derivado, de $PF\ 104/105^{\circ}$ el tetrabromuro es destrógiro o levógiro según si es dextro o levógiro respectivamente el limoneno.

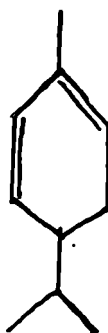
El limoneno da reacción positiva con el reactivo de Rosenmund ($\text{HNO}_2 \cdot \text{HNO}_3$, $(\text{PbO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, disuelto en SO_2H_2 al 5%); da un color azul en presencia de muy pequeñas concentraciones, y sirve para diferenciar este terpeno de muchos otros.

También es útil la formación de nitrosocloruros. Existen 6 nitrosocloruros del limoneno: α -1, 4- α -nitrosocloruros y β -1, 4- β -nitrosocloruros.

Con bases orgánicas primarias o secundarias los nitrosocloro-

tercos de limoneno dan nitroaminas monomoleculares y cristalinas de μ definido, existiendo una nitroamina por cada nitroocloruro

de α -felandreno (9)



P.M.	136,22
d_{20}^{20}	0,844
n_D^{20}	1,4732
α_D^{15}	- 115° 6'
FEI_{754}	100°

Aceite incoloro, móvil, posee un olor peculiar más no desagradable. Su refracción molecular indica una pequeña exaltación (observada a 45,51, calculada: 45,24) cuya cualidad tiende a confirmar la constitución aceptada para este terpeno.

Es más bien inestable, excepto cuando está al abrigo del aire y de la luz. Polimeriza y resinifica rápidamente, especialmente cuando se lo calienta a su punto de ebullición a presión atmosférica. Expuesto al aire el felandreno, disminuye rápidamente su poder rotatorio. Al contacto con los ácidos se convierte en isómeros ópticamente inactivos; con los ácidos halogenados HX (X=halógeno) se transforma en dipenteno y con SO_2H_2 alcohólico en terpineno.

Berry observó que tratando con Br_2 el felandreno, se forma una mezcla de composición desconocida con alto contenido en Br_2 pero con considerable mayor cantidad de Br_2 que la necesaria para formar dibromuro; simultáneamente se forma cineno, y gran cantidad de HBr , estando este último en proporción del 25% del Br_2 usado.

El felandreno se encuentra en esencia de canela, jengibre, oleo de Manila, orégano, etc. etc.

Aislamiento:

Se obtiene de las esencias anteriormente nombradas, por des-

tilación fraccionada al vacío. Las fracciones así obtenidas están siempre contaminadas con isómeros de muy semejante estructura que no pueden ser separados fácilmente por destilación; por ello, parece improbable que haya sido obtenido absolutamente puro el α -felandreno de las esencias.

Todavía no se conocen derivados cristalinos de los cuales se pueda regenerar el terpeno sin modificación de su estructura. Por ende los nitrositos empleados en el pasado para caracterizar el felandreno, tienen según se ha demostrado valor único como criterio de pureza.

Identificación:

Por medio de la formación del nitrosito: se forman el α - y el β -nitrosito; sus respectivos PF son 118° y 100°. El β -nitrosito del d - α -felandreno hervido a reflajo en acetona durante 5 minutos se convierte en α -nitrosito. Los nitrositos del felandreno no pueden ser convertidos con aminas en ditrolaminas cristalinas.

También mediante la formación de un compuesto de adición con anhídrido maleico: el compuesto de α -felandreno maleico funde a 127°. Goodway y West han desarrollado un método, mediante el cual sólo los α -felandrenos reaccionan con anhídrido maleico y no los β -felandrenos; el método es el siguiente: calentar a reflajo 10 grs. de d - α -felandreno con 5 grs de anhídrido maleico en 20 ml. de éter etílico durante 30 minutos. Recristalizar el compuesto de alcohol metílico. Su PF es 126°.-

Cineol (10)

(Eucaliptol)

1-8 oxido-p-mentano



P.M.	154,24
$d_{15,5}^{15,5}$	0,9284
n_D^{20}	1,4575

PF.	1,3°
PEB-784	177°

Es un aceite siruposo, incoloro, olor casi alcanforado y sabor pungente. Es completamente estable y puede ser destilado sobre Ba metálico, sin sufrir ninguna alteración. No es atacado por los agentes reductores comunes. Forma compuestos de adición.

Se le encuentra en numerosas esencias. Canapathi en su estudio sobre los compuestos naturales anotó que el cineol se halla en 280 esencias volátiles (solamente el α -pineno está más difundido).

Se lo puede aislar por varios métodos: si está en alto porcentaje en la esencia, por destilación fraccionada de ésta y posterior enfriamiento de la fracción que destila entre 160° y 170°.

El cineol puede obtenerse así en forma casi pura. Forma compuestos de adición con los ácidos halogenados HX , $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})\cdot\text{HCl}$; $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})\cdot\text{HBr}$; éste último es poco soluble en solventes orgánicos y por lo tanto sirve para aislarlo e identificarlo; forma un compuesto blanco cristalino de PF 55-57°; se regenera el cineol por acción del agua. La naturaleza de estos productos parecería ser del tipo solvato $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}\cdot\text{HX}$, y no sales de amonio del tipo $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH})\cdot\text{X}$.

Con resorcina forma el cineol un compuesto de PF 89°; sirve para separar el cineol de la esencia, si está en un porcentaje alto. El cineol se puede regenerar de este compuesto que es muy labil, pues al lavarlo con éter de petróleo o H_2O sufre ya descomposición.

También con PO_2H_2 forma un compuesto de adición que sirve para dosaje cuantitativo: método de Scammell (Guenther, I, 202/7, 1948)

Otro método cuantitativo es el basado en la formación del

compuesto cineol-ortocresol (11); cuando puro el compuesto funde a 55,3°.

Identificación:

Los compuestos con HR, o-cresol y resorcina, de PF definido sirven para este propósito.

También oxidándolo con NaO_2 en caliente el ácido cínicico, bíbasico de PF 2042/2062, que al tratarlo con anhídrido acético a su vez forma el anhídrido de PF 772/782.-

<u>Ácido Acético</u> (12,13,14)	P.M.	60,06
CH_3COOH	P.F.	16,7
	P.Eb.	117°
	$\frac{d_4^{20}}$	1,04926 w
	$\frac{n_D^{20}}$	1,3721

Se halla en numerosos aceites esenciales en forma de éster y también, aunque en pequeñas cantidades en forma libre.

Sus características son bien conocidas: olor fuerte y penetrante, incoloro, miscible en agua, volátil con vapor de agua.

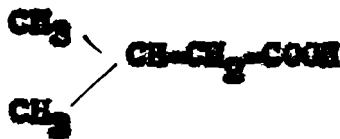
Sus sales neutras son solubles en agua.

En las esencias se lo identifica como:

p-nitro-bencil-acetato	PF. 78°
p-bromo-fenil-acetato	PF. 86°
acetato de fenilmercurio	PF. 147°
p-toluidina	PF. 153°

Para identificarlo en muy pequeñas cantidades se usa la técnica de Feigl, Sanchez y Zappert que consiste en calentarlo con CO_2 Ca transformándolo así en acetona, y luego ésta se identifica mediante reacciones coloradas (15).

<u>Ácido Isovaleriano</u> (16,17,18)	P.M.	102,13
β -etil butanoico	P.Eb.	176,5°



0,8880

1,4013

Se encuentra en numerosas esencias volátiles por ej. de valeriana, citronela, aja de laurel, menta norteamericana, etc.

Líquido a la temperatura ordinaria, con olor a transpiración o quesos pasados, miscible con alcohol y éter etílico; es soluble en 23,6 partes de H₂O a 20°, y puede ser salificado con Cl₂Ca. Su sal de Ag es muy poco soluble y muy sensible a la luz.

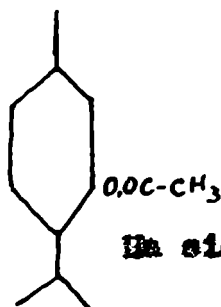
Se lo puede identificar mediante los siguientes compuestos:

p-bromo-benzoil-isovalerato	PF. 68°
p-iodo-benzoil-isovalerato	PF. 78,5°
isovaleránida	PF. 138°
isovaleránilida	PF. 100/110°
isovalero-p-toluidida	PF. 106/107°
sal de amonio anhidra	PF. 91°
2-isobutil-benzimidazol	PF. 190,5°
8-Piperazonium-2-4-diisovalerato (ácido isovaleránico 1 mol + 0,5 mol de hexa hidrato de piperazina) cris- talina de la acetona.	PF. 130-140°

Tratado con cloruro de sulfonilo (Cl₂SO₂) o con PCl₅ + SOCl₂ forma el ácido isovaleránico el cloruro de isovalerilo de PFb. 119°.

Su sal de Ag tiene un contenido del 51,67% de Ag.

Acetato de nutila (19.)

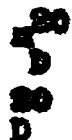


P.M.

196,80

PFb.

227/228°



1,4472

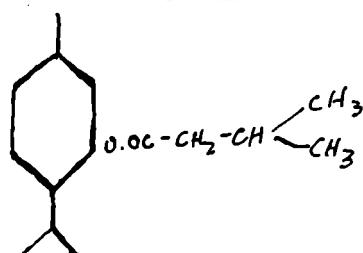
- 79° 25'

Ha sido bien identificado solamente en esencia de menta.

Es un aceite incoloro y agradable olor a menta. Según Nagaya y Tanaka la oxidación del acetato de mentilo con CrO_3 y CH_3COOH conduce a un aceite cuya semicarbanona funde a 120-130°. Es soluble en alcohol de 65° en la proporción de 1: 15 en volumen. Se lo aísla por destilación al vacío.

Para su identificación se saponifica y caracteriza los componentes l-mentol y ácido acético.

Isovalerianoato de mentilo (20)

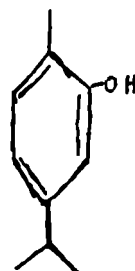


P.M.	240,37
PEb. ₂₂	140/145°
d ₂₀	0,8797
n _D ²⁰	1,4461/1,4500
α _D ²⁰	-61° 12'

Se lo encontrado en esencias de menta (americana, francesa, inglesa y rusa). Es un aceite incoloro, con aroma a mentol y una reminiscencia de olor a ácido isovalerianoico. Se lo aísla por destilación al vacío. Es soluble en 5-8 volúmenes de alcohol de 80°.

Para su identificación se saponifica e investiga mentol y ácido isovalerianoico, pero es muy difícil su saponificación. Se requieren de 6 a 8 horas de calentamiento a refluxo sobre B.N. con soda o potasa alcohólica 0,5 N. Se puede acelerar el proceso disolviendo la soda o potasa en un líquido de PEb. más elevado por ej. NaOH 0,5 N en n-nocetil éter ó etilenglicol (21). Se reduce así muchísimo el tiempo necesario para la saponificación.

Carvacrol (22)
2-metil-6-isopropil-fenol
2-hidroxil-p-cimeno



P.M.	150,21
P.F.	1°
PEb.	237,5°
n _D ²⁰	1,52338
d ₄ ²⁰	0,9772

Es uno de los constituyentes principales en varias esencias volátiles derivadas de especies de la familia labiatae, particularmente, esencia de cáncano, y constituyente menor en muchas otras.

Resina destilado el carvacrol es un aceite incoloro, algo viscoso, que espesce al ser expuesto al aire o luz. Fermenta en estado de sobrefusión. Es soluble en 2-3 volúmenes de alcohol de 70°.

Es volátil en arrastre con vapor de agua, hasta de soluciones fuertemente alcalinas, propiedad que no tienen los demás fenoles excepto el timol. Es soluble en ácido sulfúrico concentrado, sulfonándose, poco soluble en agua y muy soluble en alcohol y éter. Es soluble en álcalis con formación de sal soluble en agua de la cual el carvacrol y timol pueden ser extraídos con éter, de una solución alcalina diluida (5% NaOH). El carvacrol o timol pueden ser regenerados como fenoles por extracción éterea de la solución alcalina.

Se lo aísla de la esencia por tratamiento de la misma con solución acuosa de NaH N/1: de esta solución se lo extrae con éter o con arrastre con vapor de agua.

Identificación: Por preparación de los derivados siguientes:

Fenil-uretanos	P.F.	136/136°
naftil-uretanos	P.F.	116°
p-dato-fenil-uretanos	P.F.	136/136°
p-bromo-fenil-uretanos	P.F.	136/137°
p-nitro-fenil-uretanos	P.F.	143°

Por reacciones coloreadas.

Con Cl_2Fe en solución alcohólica muy concentrada, se desarrolla un color verde fugaz (medio de distinguir el timol del carvacrol).

Con p-nitro-anilina: se copula la sal de Na del carvacrol con la p-nitro-anilina y se efectúa una cromatografía del colorante formado para separarlo de los otros fenoles.

Copulando el carvacrol con la sal de diazonio de la p-nitro-

anilina (ver técnica más adelante) se forma el hidroxil-amo compuesto que se descompone con fenilhidrazina y el anilfenol resultante se purifica. (Coloración de amarilla a rojo-currón).

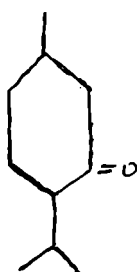
Por oxidación con el $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{Na O}_2$ se obtiene la tinoquinona de P.F. $45,5^\circ$, en forma de placas amarillas que calentadas con H_2N suave y prolongadamente se convierten en ácido iso-hidroxil-cumírico de P.F. 93° , y volátil en vapor de agua.

El carvacrol es un poderoso desinfectante y anti-bacteriano.

ca.

1-mentona (23,24)
p-mentha-2-ona

1-etil-4-isopropil-ciclo-
hexano-2-ona



P.M.
P.H.
 $\frac{20}{D}$
 $\frac{20}{D}$

154,24
200/210° Dens.
1,4504
-20° 25'

La 1-mentona existe en esencias de Penny-royal, menta pulegona, arvensis y pipperita. Por sus 2 átomos de C asimétricos la mentona pueda existir en 6 formas ópticas, 2 racémicas y 4 activas, que son:

d-mentona
l-mentona
d-l-mentona

d-isomentona
l-isomentona
d-l-isomentona

Las cuatro formas ópticamente activas se hallan en diferentes esencias naturales. Es un aceite incoloro, móvil, con olor mentacé, soluble en 3 volúmenes de alcohol de 70° , para aislarla no es suficiente una simple destilación fraccionada; tampoco reacciona fácilmente la mentona con los bisulfites. Se aísla mejor mediante la formación de su oxima o su semicarbazona en la fracción de esencia de menta que pasa entre $20^\circ/212^\circ$, luego se libera la mentona mediante la descomposición de estos productos con SO_2H_2 diluido. La semicarbazona y la oxima son los derivados más convenientes para distinguir la mentona de la isomentona, preparándose en soluciones debilmente ácidas. El poder rotatorio de la mentona regenerada puede cambiar, dependiendo del procedimiento usado para

recuperarla. KHM cita un método para impedir esta isomerización durante la regeneración; consiste en llevar a cabo la hidrólisis en éter de petróleo con SO_4H_2 .

Como notables efectos de solventes han sido observados en conexión con la determinación de las propiedades ópticas de este compuesto mucho cuidado debe tenerse en esta determinación. Las mentonas isómeras pueden ser caracterizadas mediante la preparación de varios derivados, los que en general dan punto fusión distintos para ellas por ejemplo los derivados de la d- y de la l-mentona tienen igual PF entre sí, y los de la racémica son ya distintos; los de la d- y l-isomentona son iguales entre sí, y distintos de los demás y los de - l-isomentona son distintos también.

Los PF de los derivados de la l-mentona son:

Oxima P.F. : 59°

Semicarbazona P.F.: 189°

Tiosemicarbazona: P.F. 155° 157°

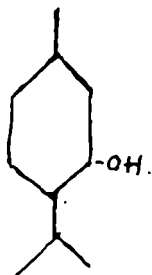
2-4-dinitrofenilhidrazona: 146°

Bajo la acción de los ácidos o álcalis la l-mentona se convierte en d-isomentona: la oxidación de la mentona con CrO_3 en CH_3COOH conduce al ácido β metil- δ - isobutiril- n- valérico.

La l- y d- isomentona no da peróxido al ser tratada con perhidrol.

l- Mentol (25)

3 p. mentanol



P. M.: 156,26

P. F.: 42° - 43°

P. Eb : 216,5°

n_D : 1,46096

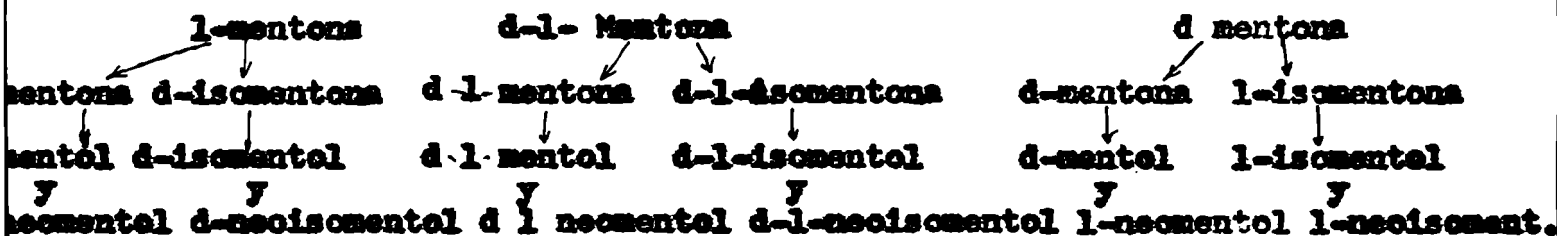
α_D^{46} : - 49° 52°

$$d_4^{20} : 0,9007$$

Generalidades sobre los mentoles.

Debido a los 3 átomos de C asimétricos que posee en su molécula el mentol puede existir en 8 formas ópticas activas, y 4 formas externamente compensadas (racémicas,) y la relación entre ellas puede ser vista claramente a través de este "árbol de familia" partiendo de la mentona.

MENTONA



Es obvio, después de estudiar las propiedades físico-químicas de estos compuestos, que los isómeros no se separarán por rectificación; tampoco lo harán fácilmente por fusión fraccionada. Además los solventes tienen un pronunciado efecto en la rotación óptica de estos cuerpos, más marcada aún en los neoiso e isomentoles. Sin embargo se han ideado métodos para la preparación y caracterización en el laboratorio de los distintos mentoles y a veces a un alto grado de pureza. Ver tablas en E. Guenther Ess. Oils- II 218/23, 1949 sobre las propiedades de los distintos mentoles cuya amplitud rebasa los límites de este trabajo.

l - mentol. Es el más importante de los mentoles. Se le halla en las esencias de *Mentha Piperita* (50-65%) *Mentha Arvensis* (75-90%), y en pequeñas cantidades en otras esencias.

Posee un poderoso olor mentacío y un sabor muy refrescan-

te. Cristaliza en agujas o prismas exagonales. La mejor fuente para aislar l-mentol es la *Mentha Arvensis*. Se enfría la esencia a + 15°, y se centrifuga, quedando los cristales y separándose el resto de la esencia; esta última parte se enfría a + 5, se vuelve a centrifugar, separando los cristales del resto, que se vuelve a enfriar a - 10 y repite el proceso, lo que queda líquido es mentol 40-50% y mentona.

Cuando el l-mentol está contaminado con otros mentoles en mezclas de mentoles de origen sintético (por ej. reducción de la mentona), la separación se hace en la formación de los distintos ésteres: ftalatos ácidos, succinatos ácidos, d-canfor-10- sulfonatos, por cristalización fraccionada y luego descomposición del éster; también se consigue una buena separación del l-mentol de los neomentoles, mediante la esterificación con los ácidos mentáxicos, y nitrobenzoicos y separación de los mismos.

Para su identificación se prefiere la formación de los siguientes compuestos:

3-5- dinitro benzoate	P.F. 153°	Ver preparación en págs. posteriores de este trabajo.
Ftalato ácido	P.F. 122°	
Fenil uretano	P.F. 112°	
Alfa naftil uretano	P.F. 126°	

El mentol, alcohol secundario saturado, puede deshidratarse mediante bisulfato de potasio, cloruro de zinc (e hirviendo con ácido sulfúrico muy diluido) y convertirse en 3 p. menteno C₁₀H₁₈.

La oxidación, con mezcla sulfocrómica (Beckmann), da casi cuantitativamente l-mentona. Oxidado con MnO_4K en solución ácida el mentol se degrada a ácidos grasos de cadena corta, ácido l-ce-tónico y probablemente ácido β metil adípico de P.F. $86^\circ - 87,5^\circ$.

El l-mentol es muy usado en farmacología y perfumería.

Otro mentol hallado en la esencia de Mentha Piperita objeto de este trabajo parece ser el l-neomentol, más reactivo que el l-mentol, pues reaccionó con el anhídrido ftálico en las condiciones de los alcoholes primarios.

Daremos una descripción somera de sus propiedades:

d_{4}^{20}	0,8955	P.Eb ₂₁	105°
n_D^{20}	1,4603	17	- 20° 42' en solución alcohólica

P.F. de sus derivados para identificación.

Ftalato ácido : 108° 109°

3 - 5 dinitrobenzoes to 153°

Fenil uretano 107° 108°

Antecedentes sobre el aceite esencial de Mentha Piperita estudiado. Procedimientos generales de extracción de las esencias.

Entre ellos se citarán los más importantes (26, 27, 28 y 29).

a) Estrujado o expresión: para los aceites de limón y bergamota (frutos cítricos).

b) Por destilación con agua o bien por pasaje de una corriente de vapor a través del material a ser extraído, este es el método del más común aplicación.

c) Por solución en un aceite fijo, como el aceite de oliva; y ciertas grasas de cerdo preparadas en forma especial, y en frío; los perfumes muy delicados son extraídos en esta forma (enfleurage).

d) Por extracción con un solvente volátil y recuperación por destilación. Usado en el caso del aceite que no pueden ser expuestos a altas temperaturas.

e) Por fermentación y destilación: aplicable a una gran cantidad de plantas que en sí no contienen perfume alguno y son hasta inodoras, pero con un tratamiento previo aplicado dan perfumes empleando determinados procedimientos de fermentación.

Particularizaremos sobre la destilación con agua, método que se sigue para la extracción de la esencia de menta.

La esencia está almacenada en ciertas células del vegetal llamadas oloríferas; estas deben ser abiertas para ser así accesibles a la destilación por vapor. Las hierbas, flores, hojas y tallos y también las raíces a veces son cortadas y trituradas.

Para una buena obtención de esencia, es necesario que los materiales vegetales bien conservados sean llevados a destilar inmediatamente después de la trituración, y ésta realizada con la mayor rapidez posible.

La destilación por vapor se funda en los siguientes hechos y leyes, 1ª) Que el agua y la esencia sean inmiscibles; hay por lo tanto dos fases líquidas; 2ª) En el caso de un líquido heterogéneo (dos fases líquidas), la composición del vapor,

a una temperatura dada no depende de la composición del líquido.

3º) La presión ejercida depende de la concentración del vapor.

4º) La temperatura de ebullición para cualquier líquido bifásico será siempre menor que el punto de ebullición de cualquiera de los componentes puros a la misma presión.

5º) La presión de vapor de la mezcla (líquido bifásico) es igual a la suma de las presiones de los componentes a una misma temperatura (por ej. a 69º la presión de vapor del benceno es de 535 mm, y la del agua 225 mm, la suma es 760 mm; lo que permite a la mezcla entrar en ebullición; a 69º temperatura muy inferior a la de ebullición de cualquiera de los componentes).

6º) La composición del vapor originado por una mezcla bifásica está dada por el siguiente enunciado: la relación en los pesos de dos componentes a y b en la fase vapor, y por lo tanto de los dos líquidos en el producto destilado (condensado), está expresada por la relación de sus presiones parciales multiplicada por la relación de sus pesos moleculares.

Su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{W_{H_2O}}{W_{aceite}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{aceite}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{aceite}}$$

W_{H_2O} : peso del agua en el condensado.

W_{aceite} : peso del aceite en el condensado.

P_{H_2O} : presión de vapor del agua a la temperatura de la caldera.

P_{aceite} : Presión de vapor del aceite a la temperatura de la caldera.

M_{H_2O} : Peso molecular del agua .

M_{aceite} : " " promedio del aceite.

El punto 4 del párrafo anterior explica la ventaja de este método: baja la temperatura de extracción a un límite en qué

la descomposición es poco probable en esencias en las que se usa esta forma de extracción.

La destilación puede ser:

a) (acuosa): En un alambique de destilación que contenga agua fría o caliente se incorpora el material vegetal. Por calefacción directa o indirecta se hace evaporar el agua y se expulsa la esencia del vegetal. El agua que se pierde por destilación es repuesta por un inyector, con el cual se efectúan las adiciones de agua que ha pasado a la destilación.

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

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

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

sa (la mas cara) y la destilación por vapor.

Cual de estos 3 métodos es el más aconsejable, dependerá de la naturaleza del material y deberá ensayarse en cada caso, haciendo constar asimismo que tanto la destilación acuosa como la de vapor se pueden ejecutar a presión reducida.

La esencia de mentha piperita se deja secar luego de haber sido segada, (lo que hace que ciertos componentes del aceite en parte se resinifiquen, que sería causada en parte por la oxidación del mentofurano: estas reacciones se producen mientras la esencia está todavía en la planta durante su secado, y por lo tanto no destilan con el vapor) pero en esta forma el trabajo es más económico, pues hay menos volumen y pesos que manipular; y luego la esencia destila más fácilmente, 45 a 60 min. por cada carga. Luego se destila con vapor de agua directo sobre la hierba, empleándose una caldera generadora de vapor necesario para el alambique del cual destila la esencia. El destilado (agua y esencia) se coloca en los vasos florentinos, donde se separa el aceite del agua, pasando luego al recipiente de decantación para eliminar el agua que pueda tener.

Luego el aceite esencial se rectifica para eliminar la mayoría de los terpenos y componentes más volátiles de la esencia; en el caso de la esencia estudiada en el presente trabajo, la rectificación se efectuó a vacío.

Antecedentes de la muestra

Este trabajo se efectuó con 1300 mililitros de esencia

de *Mentha piperita*, rectificada, de la firma Arizu S.A.

La procedencia de la misma es el distrito Villa Atnel del departamento de San Rafael (Provincia de Mendoza) y su obtención fué lograda en 1947, corte de las cosechas de Enero y Abril de dicho año.

Fuó obtenida mediante destilación por arrastre con vapor de agua, y las consideraciones inherentes al cultivo, cosecha y rendimientos han sido citados anteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Determinación de las características físicas del aceite esencial estudiado.

Caracteres organoolepticos:

Olor: sui generis, intenso y muy agradable.

Color: amarillo dorado, límpido y brillante; aspecto oleoso ligero.

Sabor: tan intenso en la sensación que no se puede definir; deja intensa sensación de frescura.

Caracteres físicos:

Densidad: a $\frac{20}{20}$: 0,9121

" " $\frac{24,5}{20}$: 0,9102

Indice de refracción: determinado con luz de sodio.

n $\frac{20,5}{D}$: 1,4628

Rotación óptica (desviación polarimétrica)

α $\frac{18^{\circ}}{D}$: -24,50°

Temperatura de solidificación: se ensayó con mezcla frigorífica de ClNa + hielo, llegando a la temperatura de -7°C, de acuerdo a la técnica descrita en (30).

No se solidificó.

Residuo de evaporación a 100°.

No se pudo determinar en cristalizador de tipo común de 10 cm. de diámetro por 2 cm. de altura, por extravasarse la esencia. Se e-

fectuó en vases de ppde. Duran de 100 ml. se puso 4 horas y media sobre baño maría y luego 2 h. en la estufa: Se efectuó sobre 2,23 a 2,30 g. de esencia. El promedio de las determinaciones dió como resultado:

R. evap. a 100°C : 8,1 %

Ensayos de solubilidad de alcohol de distintas concentraciones.

Se usó la técnica siguiente: en un tubo de ensayo se vierte un centímetro cúbico de esencia llevada a la temperatura de 20°C, y desde una bureta se agrega, gota a gota el alcohol, llevado también a una temperatura de 20°C.

Solubilidad en alcohol de 70°.

1 ml. de esencia se solubilizó en: 1ª det.: 2,95 ml. de alcohol.

1 " " " " " " : 2ª det.: 2,90 " " "

Solubilidad en alcohol de 80°.

1 ml. de esencia se solubilizó en: 1ª det.: 1,18 ml. de alcohol.

1 " " " " " " : 2ª det.: 1,15 " " "

En alcohol de 90° y 95° es miscible en todas proporciones.

Espectro de absorción del aceite de menta en la región ultravioleta.

Con la colaboración del Dr. Alejandro Paladini, y fué efectuada la determinación en la Fundación Campomar, con espectrofotometro, Beckmann, equipo de cuarzo (13/9/49).

Detalle de las lecturas:

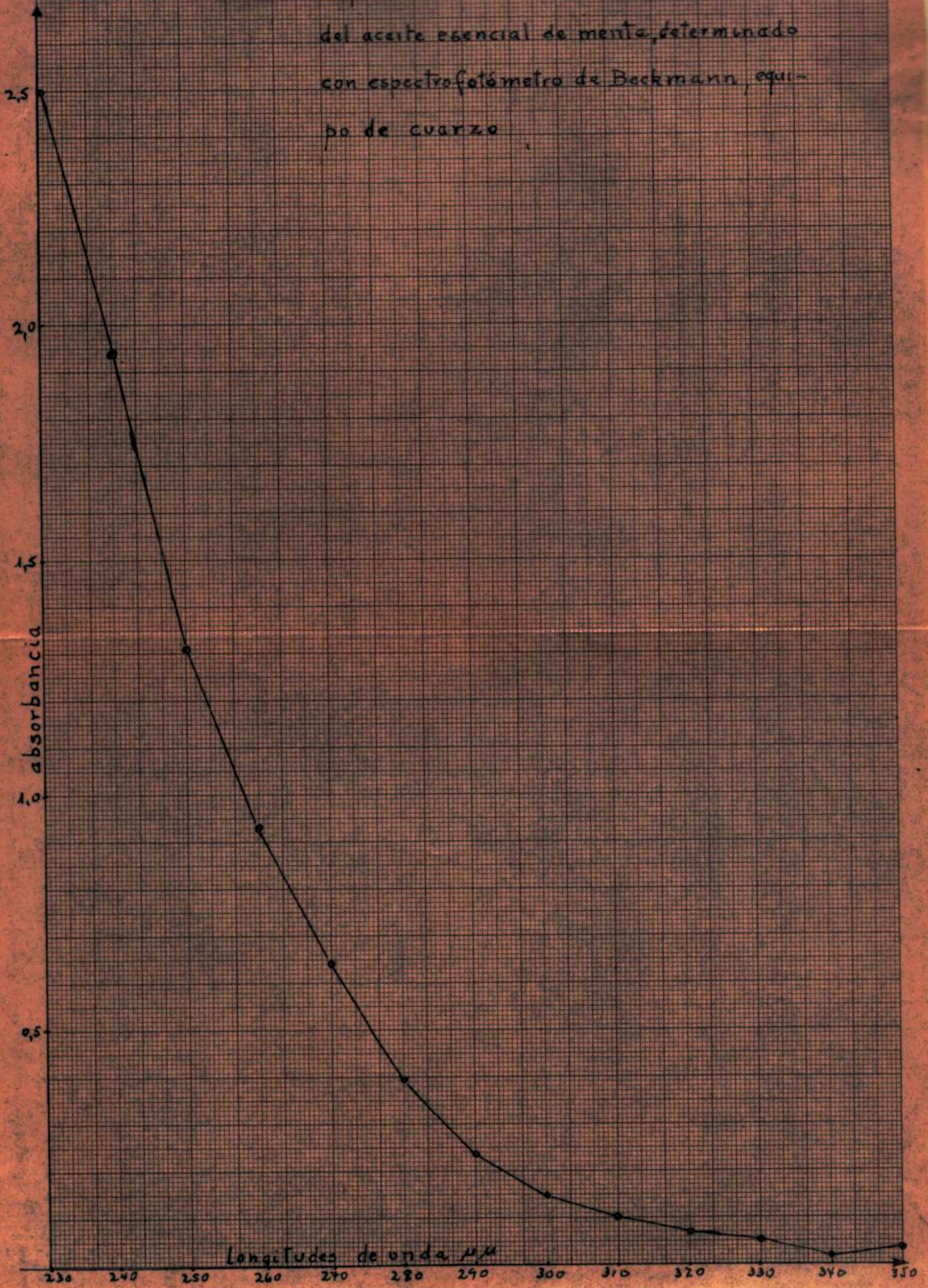
Longitud de onda mμ. (absorbancia)	Extinción (absorbancia)
230	2,50
240	1,94
250	1,31
260	0,93
270	0,64
280	0,393
290	0,236
300	0,147
310	0,100
320	0,069
330	0,052
340	0,017
350	0,034

Para determinar el espectro se usó una solución de la esencia al 1 % en etanol de 96° (es uno de los disolventes que muestran menor absorción. Como se ve presenta un solo punto de inflexión a los 340 mμ.

En el adjunto se ha puesto en las ordenadas, los datos de las extinciones por espesor de 1 cm. (absorbancia según la nueva nomenclatura). En las abscisas: las longitudes de ondas.

Grafico N 1

Espectro de absorción en el ultravioleta del aceite esencial de menta, determinado con espectrofotómetro de Beckmann, equipo de cuarzo



Determinación de las características químicas generales
de la esencia de Mentha Piperita.

Índice de acidez (31).

Técnica: En un Erlenmeyer de 200 - 250 ml. se colocan unos 5 g. de esencia disueltos en 20 ml. de alcohol neutralizado a la fenolftaleína, se titula en frío con NaOH N/10 o KOH N/10, y se expresa en mg. de KOH por gramo de aceite.

1a. det.: 8,32 (mg. KOH/ gramo aceite)

2a. " : 8,27 " " " "

Promedio: I.A.: $\frac{8,32 + 8,27}{2} = 8,295 \approx 8,30$ mg. KOH/g. aceite.

Índice de saponificación (32) (índice de éster).

Técnica: Se operó sobre 2 - 3 g. de esencia en 10 ml. de alcohol; se neutralizó, y luego se agregaron 20 ml. de KOH alcohólica n/2; se dejaron sobre baño maría; los primeros una hora; otros dos horas y otros tres horas: dando los siguientes resultados:

I.E. 1 hora () 37,74 (mg. KOH/g. esencia)
() 37,52 " " " "

I.E. 2 h.: 37,68 (mg. KOH/g. esencia)

I.E. 2½" : 40,60 (mg. KOH/g. esencia)

I.E. 3 " : 48,7 (mg. KOH/g. esencia)

I.E. 4 " : 44,3 (mg. KOH/g. esencia)

La diferencia entre los dos últimos datos es muy pequeña, lo que indicó que es suficiente dejar tres horas sobre baño maría.

La fórmula empleada para calcular el I. E. es la si-

guiente: I.E. : $\frac{28,05 a}{S}$

En el que 28,05 mg. de KOH N/2

" " " a : ml. de KOH N/2 gastados

S : peso de la muestra

I.E.: índice de éster o número de éster, expresado en mg. de KOH por gramo de esencia (también se llama índice de saponificación).

Alcoholes libres

Se determinó los alcoholes primarios, secundarios y terciarios libres.

Alcoholes primarios (33). Se determinaron por reacción con anhídrido ftálico.

Técnica: En un balón se colocan 2 g. de anhídrido ftálico puro pulverizado, y unos 2 g. de esencia, todo exactamente pesado; se agregan 2 ml. de benceno y calienta a reflujo por 2 horas, agitando frecuentemente. Se deja enfriar bien, y se agregan 60 ml. de KOH N/2 acuoso. Se titula con ClH N/2 a la fenolftaleína; se hace un blanco paralelo para poder calcular el anhídrido ftálico gastado.

Se calcula mediante la siguiente fórmula:

Alcoholes primarios % : $\frac{M(b-a)}{20 p}$ en la que:

M. peso molecular del alcohol primario.

(b-a) ml. de álcali N/2 correspondientes al anhídrido ftálico gastado.

p. peso de la muestra en gramos.

o también

$$\text{I.E. ftálico: } \frac{(b-a) \times 0,02805}{p}$$

1a. det.: I.E. ftálico: 43,8 (mg. KOH/g. esencia,)

2a. " : " " 45,9 " " "

Expresado en alcohol amílico

1a. det.: 6,9 %

2a. " : 7,2 % (mejor)

Expresado en mentol

2a. det.: 12,78 %

La diferencia entre los dos resultados (pequeña, sin embargo) se debe seguramente, a la mayor rapidez con que se tituló por retorno con H Cl N/2 en el 2º experimento; se consiguió disolver la parte sólida mediante agitación y rotura del ppdo. con una varilla de punta rota que "mordía" mejor esa masa. Se toma como valor el de la 2da. determinación: 45,9 mg.KOH/g. esencia.

Alcoholes secundarios libres: Se hizo también su determinación con anhídrido ftálico; pero se cambia un poco la técnica: Se coloca en un balón unos 2 g. de anh. ftálico puro, pulverizado, y 1,5 a 2 g. de esencia todo exactamente pesado, y se calienta sobre baño de aceite a 125° - 130° a reflujo durante 2 horas. Se deja enfriar bien, y se agregan 60 ml. de KOH N/2 acuoso; se agita y rompe el ppdo. con varilla hasta disolver, o al menos suspender bien la masa reaccionante, lo más rápidamente posible (si posible 10 minutos) y titular de retorno con H Cl N/2 a la fenolftaleína.

$$\text{Alcoholes secundarios \% : } \frac{M (b-a)}{20 p} - \frac{M (b'-a')}{20 p'}$$

La segunda parte de la ecuación representa los alcoholes primarios que se deben restar (si los hay) de la nueva determinación.

$$\text{I.E. ftálico secundarios: } \frac{(b-a) \times 0,02805}{p} - \text{I.E. primarios}$$

Los resultados obtenidos fueron:

I.E. ftálico total	160,8	(1a. det.)
I.E. " "	166,0	(2a. det.)
I.E. " "	163,3	(3a. det.)
I.E. ftálico total valor promedio: 163,4		
I.E. ftálico primarios	<u>45,9</u>	
I.E. ftálico secundarios	117,5	

Expresando en mentol.

Alcoholes secundarios: Mentol % \approx 32,72 %

Alcoholes terciarios: Se siguió la técnica indicada en (34). En un Erlenmeyer de tapa esmerilada de 125 ml. se introducen 10 ml. de esencia, previamente secados con $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ anhidro y se enfría en un recipiente con agua y hielo. A la esencia enfriada se agrega 20 ml. de dimetil-anilina (libre de monometilanilina) y se mezcla perfectamente; luego se agrega 8 ml. de cloruro de acetilo y 5 ml. de anh. acético (que actúa como solvente para impedir la cristalización de la masa reaccionante). Se enfría unos minutos y luego se deja a temperatura ambiente por $\frac{1}{2}$ hora. Se calienta en baño de agua a $40 - 1^\circ$ por tres horas. El aceite acetilado se lava luego con 75 ml. de H_2O helada tres veces: luego con porciones de 25 ml. de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ al 5% para eliminar la dimetil-anilina y después con $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ al 10% para eliminar la acidez y finalmente con agua

destilada hasta reacción neutra.

Se separa el aceite y seca con sulfato de sodio anhidro. Y sobre una porción de aceite exactamente pesada se determina el índice de éster con KOH N/2 alcohólica del modo corriente.

El contenido en alcohol es total en la esencia, se determina con la siguiente fórmula:

% de alcohol (calculado en n/case en Mentol %)

$$\% = \frac{A \times 78,12}{10(B - (A \times 0,021))} \times (1 - (E \times 0,0021))$$

dónde A: ml. KOH N/2 gastados en la saponificación.

B: peso de la muestra.

E: porcentaje de ésteres calculado en acetato de mentilo en el aceite original.

Experiencia:

Aceite acetilado : 2,0673 g.

Saponificación: agregué al aceite acetilado 5 ml. alcohol neutro , 25 ml. KOH N/2 alcohólica.

Blanco: puse 25 ml. KOH alcoh. + 5 ml. alcohol neutro.

Calentamiento: sobre B.M. 2 $\frac{1}{2}$ horas.

Título del KOH:

En la titulación del blanco gasté 24,25 ml. de:

HCl N/2 f: 1,0066 \pm 24,4 ml. N/2 de ClH N/2

para neutralizar los 25 ml. de KOH.

En la saponificación gasté en el retorno 9,95 ml. de HCl N/2 f: 1,0066 \pm 10,01 ml. de f: 1.0000.

Por consiguiente: ml. de KOH neutralizados por la sustancia:

$$24,4 - 10,01 : 14,39 \text{ ml. de KOH f: 1,N/2}$$

$$\text{Mentol total } \% : \frac{14,39 \times 78,12}{10(2,0873 - (14,39 \times 0,021))} \times (1 - (15,6 \times 0,021)) : 60,89\%$$

El I.E. del aceite original es 44,30; por consiguiente expresado en acetato de mentilo tenemos:

$$\% \text{ acetato de mentilo} : \frac{100 \times 44,3 \times 198,3}{58,1 \times 1000} : 15,6 \%$$

Segundo ensayo: sobre B.M. 2 horas.

Aceite acetilado 2,1732 g.

puse 25 ml. KOH N/2 - 5 ml. alcohol neutralizado.

Gasté de retorno 9,5 ml. Cl H N/2 f: 1,0066 : 9,6 ml. f:

10000 KOH consumido por el aceite 24,4 - 9,6 : 14,8 ml.

$$N \% : \frac{14,8 \times 78,12}{10 (2,1732 - (14,8 \times 0,021))} \times (1 - (15,6 \times 0,021)) : 60,03\%$$

Promedio de las determinaciones:

$$\frac{60,89 - 60,03}{2} : 60,46 \%$$

Alcoholes totales calculados en mentol:

$$\text{seg. fórmula } \frac{A_1 \times 78,12}{10 (B - (A \times 0,021))} \times (1 - (E \times 0,021)) : 60,46\%$$

$$\text{Alcoholes libres } \% : \frac{d_1 \times M_1}{561,04 - (0,042 \times d)} : 50,95\%$$

Alcoholes libres primarios - secundarios calc. en mentol: (Método del anhídrido ftálico)

$$\underline{45,48\%}$$

Alcoholes terciarios (?)

$$5,47\%$$

Al efectuar la identificación de los alcoholes (ver pag. posteriores) se halló que la fracción de alcoholes primarios (que reaccionan con anhídrido ftálico a B.M. no haciéndolo los secundarios en estas condiciones según la literatura) se compone de un mentol que según las reacciones de identificación tienen el aspecto de ser l-mentol, alcohol secundario.

En cuanto a la diferencia entre los alcoholes secundarios y terciarios que se obtuvo parecería debida según (35), a los métodos empleados; dando siempre mayores rendimientos la acetilación que la ftalización. Se formaría quizá enolacetatos de mentona durante la acetilación y una resinificación durante la saponificación, con el gasto correspondiente en álcali. Estos autores hallaron en algunos ensayos con mentona o pulegona pura hasta 4-5 % de "mentol" aparente". Asimismo citan a Gildemeister Hoffmann, en la falla del método aplicado en *Mentha Silvestris*, rica en pulegona, encontrándose el 54,8 % de mentol, aunque este alcohol solo existe en proporciones muy reducidas. De cualquier modo parece, dicen, que la acetilación en presencia de mayores cantidades de cetonas, como también de aldehídos y fenoles, no está indicada, recomendándose la formulación en frío.

Esto explica que el solo alcohol que se pudo identificar en la esencia de menta motivo de este trabajo, sea en la zona de alcoholes secundarios y terciarios, l-mentol.

Esto explicaría el elevado gasto de álcali en el número de ácido y en el índice de saponificación, y que no parece corresponder a la realidad.

NOTA: Por no tener dimetil anilina pura p.a., se obtuvo ésta a partir de la comercial, que contiene monometil anilina en cantidades apreciables. Se usó la técnica citada en (36).

En un balón de 250 ml. con condensador a reflujo colocar 50 g. (52,5 ml.) de dimetil anilina comercial y 25 g. (23 ml.) de anh. acético, calentar por 3 h. a B.M. y luego enfriar. Transferir a un balón de destilación sobre tela metálica y recoger la porción que pasa entre 123° y 125°C.

Rendimiento 30 a 40 g.

--000--

ALDEHIDAS Y CETONAS

Técnica (37).

1º) Reactivos:

- a) Solución N/2 de clorhidrato de hidroxilamina puro en alcohol de 80° (se disuelve el producto sólido en la cantidad correspondiente de agua destilada y luego lleva a volumen con alcohol de 96° libre de aldehidas). Se neutraliza el reactivo al azul de bromofenol.
- b) Solución N/2 de HONa en etanol libre de aldehidas, de 90°. Su título se determina en el momento de uso.
- c) Solución indicador preparada con piridina pura (20 ml.) y 10 ml. de solución alcohólica al 1% de azul de bromofenol, llevada a 1 litro con alcohol a 96° libre de aldehidas.

2º) Apertatos:

- a) Erlenmeyer de 250 ml. - 300 ml. con boca esmerilada standard y tubo refrigerante de 1 metro adosable.

b) Erlenmeyer comunes de 250 - 300 ml. de capacidad.

3ª) Procedimientos:

Se coloca en un Erlenmeyer de 2ª a) o 2ª b) según se vaya a proceder en caliente o en frío (a 20° - 25°), la cantidad conveniente del producto o solución del mismo a dosar, de modo que el reactivo que surja no sea en exceso, y 100 ml. de la solución indicador 1ª c), 10 ml. de alcohol de 90° (para igualar el efecto de la solución alcalina que se usará en la titulación final) y la cantidad de agua o solución hidrealcohólica correspondiente a la que acompaña el producto a dosar.

Luego se agregan 35 ml. de la solución reactivo 1ª a) a cada Erlenmeyer y se conducen las oximaciones en las condiciones convenientes de acuerdo con la naturaleza del producto. (Las condiciones ópticas fueron calentar a B.M. durante 3 horas).

La titulación del Cl H liberado en la oximación se hace a temperatura ambiente y hasta igual color que el ensayo en "blanco". Se gastará un volumen Δ de álcali 1/2 para neutralizarlo.

El porcentaje de una sustancia ξ dosada por este método se calcula mediante la fórmula:

$$S = \frac{100 \times \Delta \times P.M.s.}{2000 \xi} = \frac{\Delta \times P.M.s.}{20.s}$$

En la que Δ y ξ tienen el significado indicado, y siendo P.M.s. el peso molecular de la sustancia que se dosa y ξ el peso del producto sobre el que se hizo la determinación.

Es importante que usando 35 ml. de reactivo la cantidad de producto empleada sea tal que sobre la mitad del clorhidrato de hidróxilamina.

Se efectuaron 5 determinaciones sobre la esencia de menta; la primera fué de orientación:

1er. Experimento:

Esencia : 1,1024 g.

Se puso 1 hora a B.M. a reflujo.

Ml. de NaOH N/2 f: 0,9252 gastado:

3,8 ml. x f = 3,47 ml. N/2, f 1,0000

Calculado en Mentona

$$S : \frac{3,47 \times 77,12}{10 \times 1,1024} = 24,6 \%$$

2do. Experimento:

Esencia : 2,1890 g.

Se puso 2 horas a B.M. a reflujo.

Ml. de NaOH N/2 f: 0,9252 gastado:

8,4 ml. x f = 7,73 ml. N/2, f 1,0000

Calculado en Mentona

$$S : \frac{7,73 \times 77,12}{10 \times 2,1890} = 27,14 \%$$

3er. Experimento:

Esencia : 1,8914 g.

Se puso 3 horas a B.M. a reflujo.

Ml. de NaOH N/2 f: 0,9252 gastado:

7,6 ml. x f = 7,0 ml. N/2, f 1,0000

Calculado en Mentona

$$S : \frac{7,0 \times 77,12}{10 \times 1,8914} = 28,52 \%$$

4to. Experimento:

Esencia : 1,2967 g.

Se puso 2 horas a B.M. a reflujo.

Ml. de NaOH N/2 f: 1,0270 gastado:

4,40 ml. x f = 4,52 ml. N/2, f 1,0000

Calculado en mentona

$$S : \frac{4,52 \times 77,12}{10 \times 1,2967} = 26,86 \%$$

5to. Experimento:

Esencia : 1,4438 g.

Se puso 3 horas a B.M. a reflujo.

Ml. de NaOH N/2 f: 1,0270 gastado:

4,9 ml. x f = 5,03 ml. N/2, f 1,0000

Calculado en Mentona

$$S : \frac{5,03 \times 77,12}{10 \times 1,4438} = 26,77 \%$$

Promedio de las cuatro últimas determinaciones:

$$\frac{27,14 + 28,52 + 26,86 + 26,77}{4} = 27,3 \%$$

27,3 % de aldehidas y cetonas calculado en Mentona. El 1er. experimento fué de ensaye, no se lo toma en cuenta.

CINEOL

Se trató las fracciones que a 23 mm. de presión pasaron en la destilación analítica de la esencia (ver más adelante destilación analítica y diagramas log. p. - 1/T) a 70 - 73 ° (seg. el diagrama el cineol pasaría a 71,9°C): se ppte. con ácido fosfórico concentrado utilizando el método de Scammell como ensayo cualitativo; se procedió seg. Guenther Ess Oils I, 296/8, 1948, dando resultado positivo en las fracciones 4 y 5 que pasaron entre 70,5 y 73°.

Se aplicó para su determinación cuantitativa el método del o-cresol de Cocking (38).

Técnica: En un tubo de ensayo de paredes fuertes de 15 mm. de diámetro y 80 mm. de longitud, colocar 3 g. (exactamente pesados) de la esencia previamente secada con sulfato de sodio anhidro conjuntamente con 2,1 g. de o-cresol fundido; este último debe ser puro y seco con un punto de solidificación no debajo de 30 °C; es hidrosκόpicó y debe ser envasado en una botella bien tapada. La humedad hace dar resultados muy bajos.

Introducir un termómetro graduado en 1/5 de grado y agitar la mezcla para inducir la cristalización; anotar la más alta lectura del termómetro calentar gravemente el tubo hasta fundir completamente la mezcla y colocar el tubo al que previamente se le puso un corcho que tapa una botella de boca ancha que actúa como un "air jacket". El termómetro debe ser suspendido en forma tal que no toque las paredes del tubo, dejar enfriar lentamente la mezcla hasta que comience la cristalización, o hasta que la temperatura llegó al punto anotado anteriormente. Agitar vigorosamente con el termómetro, frotándolo contra las paredes del tubo con movimiento

de arriba hacia abajo, para inducir a una rápida cristalización. Continuar el movimiento y frotamiento hasta tanto aumente la temperatura. Tomar la lectura mas alta como punto de solidificación. Repetir los ensayos hasta que dos lecturas con una diferencia de 0; 1º se obtengan. El porcentaje de cineol en la esencia se toma de la tabla Guenther, I, 297, 1948.

En frac. Nº 4 - Tº : 27.8ºC.

seg. tabla 50,5 % en peso de frac. 4.

15 ml. x 0,892 : 13,4 g. (pese de los 15 ml. esencia)

50,5 x 13,4 : 6.77 g. en la frac. Nº 4.

En frac. Nº 5 - Tº : 26.8ºC.

seg. tabla 49.2 % en peso de frac. 5.

frac. Nº 5 son 11 ml. o sea 11 x 0,891 : 9,8 g.

$$\frac{49.2 \times 9.8}{100} : 4,82 \text{ g.}$$

En frac. Nº 6 :

Por precipitación de cineol con ácido fosfórico concentrado, separación del compuesto formado y medición del resto de la esencia, una vez evaporado el éter de petróleo.

Se tomaron 5 ml. de la fracción.

Se recuperaron 3,8 ml. "

Queda: 1,2 ml. de cineol.

en 5 ml. de esencia hay 1,2 ml. de cineol.

En 16 " " " " x " " "

$$x: \frac{16 \times 1,2}{5} : 3,84 \text{ ml. de cineol.}$$

Densidad del cineol 0,93 aproximadamente.

3,84 ml. x 0,93 : 3,57 g.

Total de cineol en esencia	6,77 g. en frac. N° 4
	4,82 " " " " 5
	<u>3,57 " " " " 6</u>
	15,16 g.

Cineol total 1,82 g. % en esencia. (P/V)

DESTILACION ANALITICA DEL ACEITE ESENCIAL

La destilación se llevó a cabo en la columna perteneciente al Dr. Daniel Zappi y cuya descripción se encuentra en (40) es una columna de 1,20 m. de altura y 5,1 cm. de ϕ exterior, hecha para funcionar como continua: funciona mediante una bomba de vacío hasta un vacío de 3-5 mm. La destilación del aceite de menta en estudio se efectuó a un vacío de 23 mm., menos las últimas 3 fracciones, que destilaron a 13, 7 y 3 mm. respectivamente.

Se tomó la temperatura de ebullición y la temperatura existente en el balón al mismo tiempo. Además se observó constantemente la relación del reflujo, siendo muy elevado al principio, para separar lo mejor posible los componentes, para ir luego bajando, como se verá en el cuadro detallado que a continuación va.

Además se ha incluido en el cuadro las rotaciones específicas (ángulo de desviación polarimétrica) y los índices de refracción (para luz de sodio). También se determinó las densidades de la mayoría de las fracciones. Se hizo funcionar la columna a régimen antes de empezar a recibir las fracciones (al iniciar la destilación); el tiempo total de destilación fué de unas 12 horas, sobre 1 litro de sustancia.

Para determinar con cierta aproximación los componentes de cada una de las fracciones, se hicieron representaciones gráficas de las variaciones de los puntos de ebullición de los diferentes componentes a distintas presiones y se calcularon así a 23 mm. de presión: es el diagrama $\log P - 1/T$, cuya representación y cua-

dros de valores se adjuntan.

La representación gráfica se hizo sobre papel logarítmico en un eje y milimetrado sobre el otro eje.

Para poder conocer el comportamiento de la esencia, se hizo una destilación a vacío con balón de Ladenburg, con los siguientes resultados:

1a. gota destiló a 77° presión 15 mm.
1a. frac. " entre 77° y 88° : 7% presión 15 mm.
2a. " " " 88° y 100°: 28% " 15 mm.
3a. " " " 100° y 110°: 55% " 10 mm.
4a. " " " 110° y 122°: 5% " 10 mm.
5a. " residuo 5%

Consideraciones

La destilación fraccionada, no constituyó en el caso de esta esencia el "desideratum", pues no pudo separar netamente los distintos componentes que forman la esencia, por ser de P.Eb cercanos.

Por ejemplo, las fracciones 3 y 4 hubiesen debido contener solo pineno, sin embargo contenían cineol en cierta cantidad las frac. 4 y 5 hubiesen debido contener todo el cineol casi puro, sin embargo no estaba en mayor proporción de 55%, en cambio impurificó todas las fracciones desde la 3 hasta la 7, donde estaba también el limoneno, sin separarse el uno del otro.

La mentona pasó desde la frac. 7 hasta la 20 desde la frac. 16 estaba impurificada con mentol; después ella impurificó al mentol desde las frac. 20 a 22.

Deberíase volver a destilar cada una de las fracciones o elevar muchísimo más la relación del reflujo (en vez de 1/15 que sea 1/100 a 1/250): pero el inconveniente está en el tiempo necesario para poder efectuar estas operaciones.

Además cuando un compuesto está presente en grandes cantidades, impurifica casi todas las fracciones, pues aunque no sea su temperatura de ebullición, es arrastrada por la ebullición y vaporización del compuesto que pasa a temperatura de ebullición próxima (fracción inmediata).

CUADRO DE DESTILACION ANALITICA

Presión mm. Hg.	Temp. Balón	Temp. inic. dest.	Temp. final dest.	Relac. Refluj. Nro.	Frac. ml. Cap. tidad	Dens. 20°	20 D	N D	OBSERVACIONES
23	102°	30°	65°	1/15	1	-	-	1,4665	no hay suf. sustancia casi todo fué H ₂ O. sigue pasando H ₂ O.
"	114°	65°	68°	"	2	-	-7.80°	1,4581	
"	119°	68°	70,5°	"	3	0.893	-10.5°	1,4639	
"	119°	70,5°	72°	"	4	0.892	-14.00°	1,4630	
"	119°	72°	73°	1/14	5	0.891	-16.30°	1,4637	
"	119°	73°	74°	"	6	0.891	-17.26°	1,4631	
"	119°	74°	76°	"	7	0.894	-17.68°	1,4628	
"	119°	76°	80°	"	8	0.896	-17.10°	1,4620	
"	120°	80°	85°	"	9	0.897	-15.00°	1,4614	
"	120°	85°	89,5°	1/12	10	0.898	-12.04°	1,4607	
"	120°	89,5°	93,5°	1/12	11	0.899	- 8.44°	1,4593	
"	120°	93,5°	96,5°	"	12	0.902	- 5.50°	1,4580	
"	121°	96,5°	99,5°	"	13	0.903	- 5.32°	1,4570	
"	125°	98°	100°	1/10	14	0.896	- 0.42°	1,4592	
"	126°	100°	103°	"	15	0.898	- 7.58°	1,4558	
"	128°	103°	106°	1/9	16	0.897	-11.84°	1,4567	se interrumpió aquí la destilación.
"	130°	106°	109°	"	17	0.904	-14.20°	1,4582	
"	130°	109°	110,5°	1/10	18	0.896	-18.14	1,4593	
"	130°	110,5°	110,5°	"	19	0.909	-21.92	1,4609	
"	130°	110,5°	111,5°	1/7	20	0.892	-31.30°	1,4623	
"	130°	111,5°	112,5°	1/6	21	0.895	-34.64°	1,4624	
"	130°	112,5°	113°	1/3	22	0.896	-37.10°	1,4609	
23	130°	113°	113,5°	"	23	-	-40.02°	1,4609	sólidas a la temperatura ordinaria (mentol casi puro).
"	132°	113,5°	113,5°	"	24	-	-40.80°	1,4622	
"	132°	113,5°	113,8°	"	25	-	-41.38°	1,4629	
"	139°	113,8°	113,8°	"	26	-	-42.46°	1,4634	
"	145°	113,8°	113,8°	"	27	0.898	-43.00°	1,4628	
"	160°	113,8°	114°	1/2	28	0.898	-43.40°	1,4623	
"	170°	114°	114°	"	29	0.899	-43.34°	1,4628	
13	190°	105°	105°	"	30	0.900	-43.64°	1,4639	
7	179°	93°	93°	"	31	0.906	-41.20°	1,4681	
3	158°	87°	87°	1/1	32	0.917	-36.08°	1,4751	
				Residuo	60				
					1000				

Gráfico No 2
 Destilación analítica de la esencia de menta a 23 mm de presión e índices de refracción
 (corregidas a 20°C) de las fracciones correspondientes

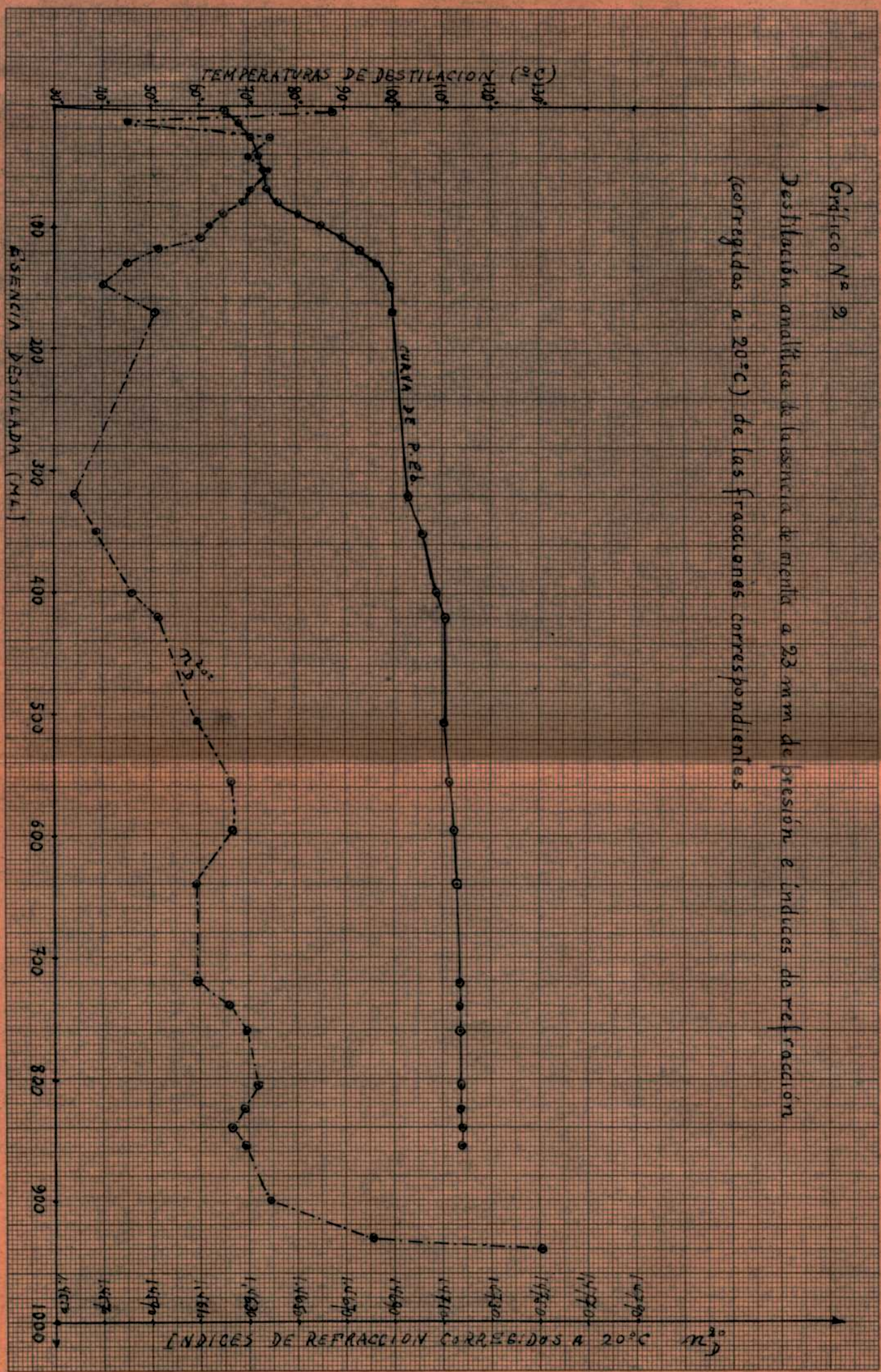


TABLA DE VALORES PARA CONFECCIONAR

EL DIAGRAMA LOG P-1/T (41, 42, 43)

L. MENTOL

p(mm.)	t.eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
700	212,7 ^o	485,7 ^o	2,059
20	111,0 ^o	384,0 ^o	2,604
15	105,3 ^o	378,3 ^o	2,643
5	86,5 ^o	359,5 ^o	2,782

PINENO

p(mm.)	t.eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
700	151,55 ^o	424,55 ^o	2,355
100	89,48 ^o	362,48 ^o	2,759
50	72,51 ^o	345,51 ^o	2,894
30	60,50 ^o	333,50 ^o	2,999
20	52,25 ^o	325,25 ^o	3,074
5	27,35 ^o	300,35 ^o	3,329

CINEOL

p(mm.)	t. eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
700	173,04 ^o	446,04 ^o	2,242
100	107,90 ^o	380,90 ^o	2,625
50	90,10 ^o	363,10 ^o	2,754
30	77,40 ^o	350,40 ^o	2,854
20	68,95 ^o	341,95 ^o	2,924
5	42,70 ^o	315,70 ^o	3,168

CARVACROL

p(mm.)	t. eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
760	237 ^o	510 ^o	1,961
742	236 ^o	509 ^o	1,965
16	119 ^o	392 ^o	2,551

L. MENTONA

p(mm.)	t.eb	T.eb.	$10^3/T.eb$
700	206,2 ^o	479,2 ^o	2,087
100	137,48 ^o	410,48 ^o	2,436
50	118,45 ^o	391,45 ^o	2,555
30	105,1 ^o	378,1 ^o	2,645
5	68,40 ^o	341,4 ^o	2,929

FELANDRENO

p(mm.)	t.eb	T.eb.	$10^3/T.eb$
700	172,6 ^o	445,6 ^o	2,244
60	98,10 ^o	371,1 ^o	2,695
30	81,9 ^o	354,9 ^o	2,818
20	73,7 ^o	346,7 ^o	2,884
5	49,05 ^o	322,05 ^o	3,105

L. LIMONENO

p(mm.)	t.eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
755	177,7 ^o	450,7 ^o	2,219
15	64,4 ^o	337,4 ^o	2,964

ACETATO DE MENTILO

p(mm.)	t.eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
760	227,5 ^o	500,5 ^o	1,998
22	116, ^o	389, ^o	2,571
19	113 ^o	386 ^o	2,591
15	110,5 ^o	383,5 ^o	2,608

ISOVALERIANATO DE MENTILO

p(mm.)	t. eb	T. eb.	$10^3/T.eb$
22	143 ^o	416 ^o	2,404
9	129 ^o	402 ^o	2,487

Diagrama log p - 1/T



Temperatura de destilación a 23 mm de Hg

Cuerpo	10 ³ /T	t°C
α-pineno	3.048	55.7°
cineol	2.899	71.9°
l-limoneno	2.885	73.8°
α-felandrena	2.862	76.4°
mentona	2.686	99.3°
l-mentol	2.586	113.7°
acetato de mentilo	2.566	116.7°
carvacrol	2.495	127.8°
isovalerato de mentilo	-	-
	2.400	143.7°

Presión de destilación mm. Hg

presión a que se destiló 23 mm Hg

Inversas de las temperaturas absolutas x 1.000

INVESTIGACION CUALITATIVA DE LOS DISTINTOS COMPONENTES
DE LA ESENCIA DE MENTA

Alcoholes

Se siguió la técnica citada en (44) con algunas modificaciones.

En un baloncito, se calentó a reflujo por espacio de 40 minutos el alcohol (1/2 ml. de la frac. 24), con 0,6 g. de cloruro de 3-5 dinitro benceno y 3 ml. de piridina anhidra de punto de ebullición 116°; luego se vertió el contenido del baloncito en un vasito de ppdo. con 12-15 ml. de agua; se enfrió con hielo, se captó y lavó el ppdo. dos veces con 5 ml. de solución acuosa de carbonato de sodio al 5% cada vez, para eliminar impurezas; luego se lavó con ácido sulfúrico al 5% en agua por dos veces (5 ml. cada vez) para eliminar la piridina. Se disolvió el ppdo. en alcohol caliente y luego filtró en caliente para separar impurezas insolubles en alcohol caliente; luego al enfriar en hielo y agregando agua pptó. el 3-5 dinitro benceno; se filtró y redisolvió nuevamente el ppdo. en alcohol caliente, reprecipitó en frío y con agregado de mucha agua; se filtró por Buchner; se secó a la estufa 1/2 hora y se determinó su P.F. 153 1/2 a 154°, lo que quiere decir que se trata de mentol cuyo 3-5 dinitro derivado funde según Guenther a 153°.

Alcoholes primarios

Se siguió la técnica citada en (45), para formación de ftalato ácido y dada por (46). Aproximadamente 2 g. de alcohol se tratan con su peso en anh. ftálico y un vol. igual de benceno. Se calienta una hora a B.M. a reflujo, luego el resto bencénico es g

vaporado y el residuo tratado con hidróxido de sodio N/1 y agua tibia posteriormente. Luego se agita la solución con éter para eliminar impurezas, y enseguida los ésteres son liberados agregando solución diluida de H Cl. Se trata con éter de petróleo a 25°C.

La solución etérea es concentrada y enfriada a -5° (hielo y sal) separándose el ftalato ácido del alcohol primario.

Este procedimiento fué utilizado para separar el alcohol primario de la esencia total, y luego identificado; se tomó luego su P.E. y resultó ser 108°-110°. Dicho P.E. es el de los ftalatos ácidos del l-neomentol y d-isomentol.

Pareciera que estos mentoles reaccionan con el anhídrido ftálico en las condiciones de los alcoholes primarios.

Para asegurarnos de ello, se trató el éster ftálico con HOK N/2 alcohólica durante dos horas sobre B.M., luego de haberlo saponificado se pasó el contenido del balón a un embudo de decantación agregando agua (50 ml.) y éter en cuya capa pasó el alcohol; se evaporó el éter y el alcohol solidificó a temperatura ambiente, resultando ser un mentol.

Este alcohol se trató en un baloncito con cloruro de 3-5 dinitro benzolito y piridina, calentó dos h. a B.M. y luego 10 m. sobre baño de arena a ebullición suave, se lavó y purificó, (técnica de Shriner y Fuson modificada, empleada para el alcohol y descripta anteriormente) y su P.F. resultó ser 152°-153°, lo que indicó que debe tratarse según nuestra modesta opinión de l-neomentol.

También se efectuaron determinaciones de los espectros de absorción en el ultravioleta de los correspondientes 3-5 dinitro

benzoato en solución alcohólica al 20/00, resultando ambas curvas distintas; tienen la misma forma, pero son desplazada la una con respecto a la otra (ver gráfico N° 4).

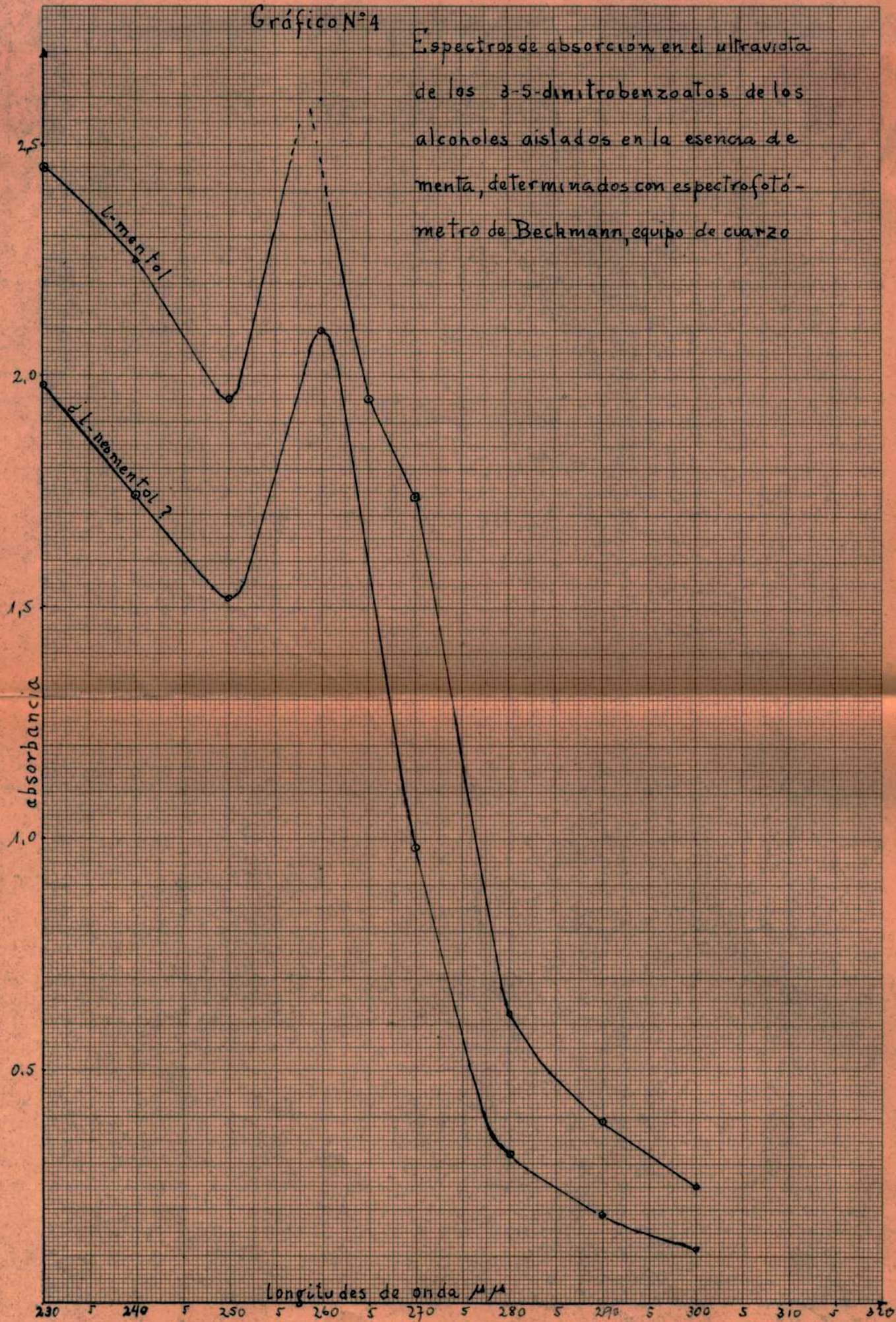
Eso demostraría la posibilidad de que son alcoholes distintos.

Cuadro de valores

long.de onda uu.	3-5 dinitro 1 mentol	benzoatos 1-neomentol
230	2,45	1,98
5	-	-
40	2,25	1,74
5	-	-
50	1,95	1,52
5	-	-
60	más de 2,50	2,10
5	1,95	-
70	1,74	0,98
5	-	-
80	0,625	0,32
5	-	-
90	0,390	0,190
5	-	-
300	0,250	0,115
5	-	-
10	-	-
5	-	-
20	-	-

Gráfico N°4

Espectros de absorción en el ultravioleta de los 3-5-dinitrobenzoatos de los alcoholes aislados en la esencia de menta, determinados con espectrofotómetro de Beckmann, equipo de cuarzo



ALDEHIDAS Y CETONAS

A continuación disertamos un cuadro de reactivos de la función carbenilo $R - CO - R'$ y $R - COH$ y para distinguir además los aldehidos de las cetonas. (47)

<u>Reactivos</u>	<u>Aldehidas</u> Reacción y producto	<u>Cetonas</u> Reacción y producto
NO_3Ag amoniacal	Reducción inmediata	No reducción inmediata
Fucsina decolorada	se recolora	no se recolora enseguida
Aldolización mediante $HONa$	Resinificación inmediata, color amarillo	Acción no inmediata
Hidroxilamina	Aldoximas	Cetoximas
Hidrogenación	Alcoholes primarios	Alcoholes secundarios
Oxidación	Acidos correspondientes.	Acidos menos carbonatos (-COOH fijo al menor)
Fenilhidracina	Fenilhidrazonas	Fenilhidrazonas
Metilfenilhidracina	No se forma metilfenilhidrazona	Metilfenilhidrazona
Iodo	da el ácido correspondiente	?
$P Cl_5$	Dicloruros del tipo $R-CH-Cl_2$	Dicloruros del tipo $R-CCl_2-R$

Empleamos para precipitar y aislar las aldehidas y las cetonas las 2-4 dinitrofenilhidracina por dar compuestos de P.F. definido y además para determinar en qué fracciones obtenidas por la destilación analítica se hallan los compuestos aldehídicos y cetónicos.

A continuación detallamos en que fracciones se hallaron, por reacción con 2-4 dinitro fenilhidracina.

Frac. 1 y 2 = reacción negativa.

Frac. 3 y 4 = reacción positiva pero muy pequeña cantidad: se trató de tomar el P.F. y a 73°-74° se volvió de consistencia pastosa sin tener una fusión franca.

Frac. 5 y 6 = reacción negativa.

Frac. 7 y 8 = reacción positiva P.F. del compuesto 146°-147°: lo que indica que se trata de mentona 2-4 dinitrofenilhidrazona.

Frac. 9 hasta 20: reacción positiva. Se tomó P.F. y resultó 146°-147° por lo tanto es mentona 2-4 dinitrofenilhidrazona.

Frac.21 : vestigios.

Frac.22 a 26 : reacción negativa.

Frac.27 : vestigios.

Frac.28 a 32 : positiva pero pequeña cantidad, se consiguió tomar el P.F. 118°-119°.

Es decir, se consiguió aislar 3 cuerpos aldehídicos y cetónicos.

El primero podría ser metil-amil cetona cuya 2-4 dinitrofenilhidrazona tiene P.F. 74°.

El segundo es mentona sin lugar a dudas su dinitro derivado tiene P.F. 146°.

El tercero podría ser una aldehida, por dar reacción positiva rápida con el $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ amoniacal y el reactivo de Schiff.

La técnica que se usó fué la siguiente (48). Se prepara una solución del reactivo usando 0,4 g. de 2-4 dinitrofenilhidracina a la que se agregan 2 mil. de SO_4H_2 concentrado; se agre

gan a gotas 3 ml. de agua, agitando hasta solubilización completa. A la solución caliente se agregan 10 ml. de alcohol de 96%, se filtra si es necesario.

Se prepara una solución del compuesto de carbonilo (aldehído o cetona) disolviendo 0,5 g. de este en 10 ml. de alcohol de 96%. Se le agrega la solución del reactivo y se deja a temperatura ambiente. La cristalización se produce a los 5-10 min. si no ocurre dejar por una noche. Excepcionalmente es necesario calentar a reflujo por unos minutos. Se recrystaliza en alcohol, ácido acético, acetato de etilo, xileno o nitrobenzeno. (se usó el alcohol en nuestro caso, agregando gotas de agua para llegar a 80%-90% de alcohol sin que llegue la hidrazona a tomar consistencia oleosa).

Para la cetona, o aldehído de la última parte, que aislamos de la fracción 32, tuvimos que dar un rodeo en vista de los fracasos sufridos al aplicar la técnica antedicha directamente; la separamos del aceite mediante tratamiento con SO_2HNa al 40% y dejar en reposo 48 hs.; luego se separó del bisulfito con hidróxido de potasio al 10%.

A este cuerpo se hizo reaccionar con la 2-4 dinitrofenilhidrazona.

La fracción de la mentona que pasó en las fracciones 8-19 fué tratada con SO_2HNa al 40%, para poder separar aldehídos u otras cetonas; (pues ella no reacciona en absoluto con el bisulfito); no se separó nada, lo que indica solamente mentona como compuesto carbonílico en dichas fracciones; no se halló pues mentona, piperitona ni puligona, citadas en la literatura, como componentes de las esencias de menta.

El compuesto carbonílico aislado en la fracción N°32, en pequeníssima cantidad y cuya 2-4 dinitrofenilhidrazona dió P.F. 118°-119° podría ser jasmona? citada por Schmidt, aún cuando redujo el NO₃Ag amoniacal, con la facilidad de una aldehida; y dió coloración bastante rápida con el reactivo de Schiff.

Para tratar de aclarar la naturaleza de este cuerpo y de la cetona presente en la frac. N°3 se recurrió a la espectrofotometría en la región ultravioleta.

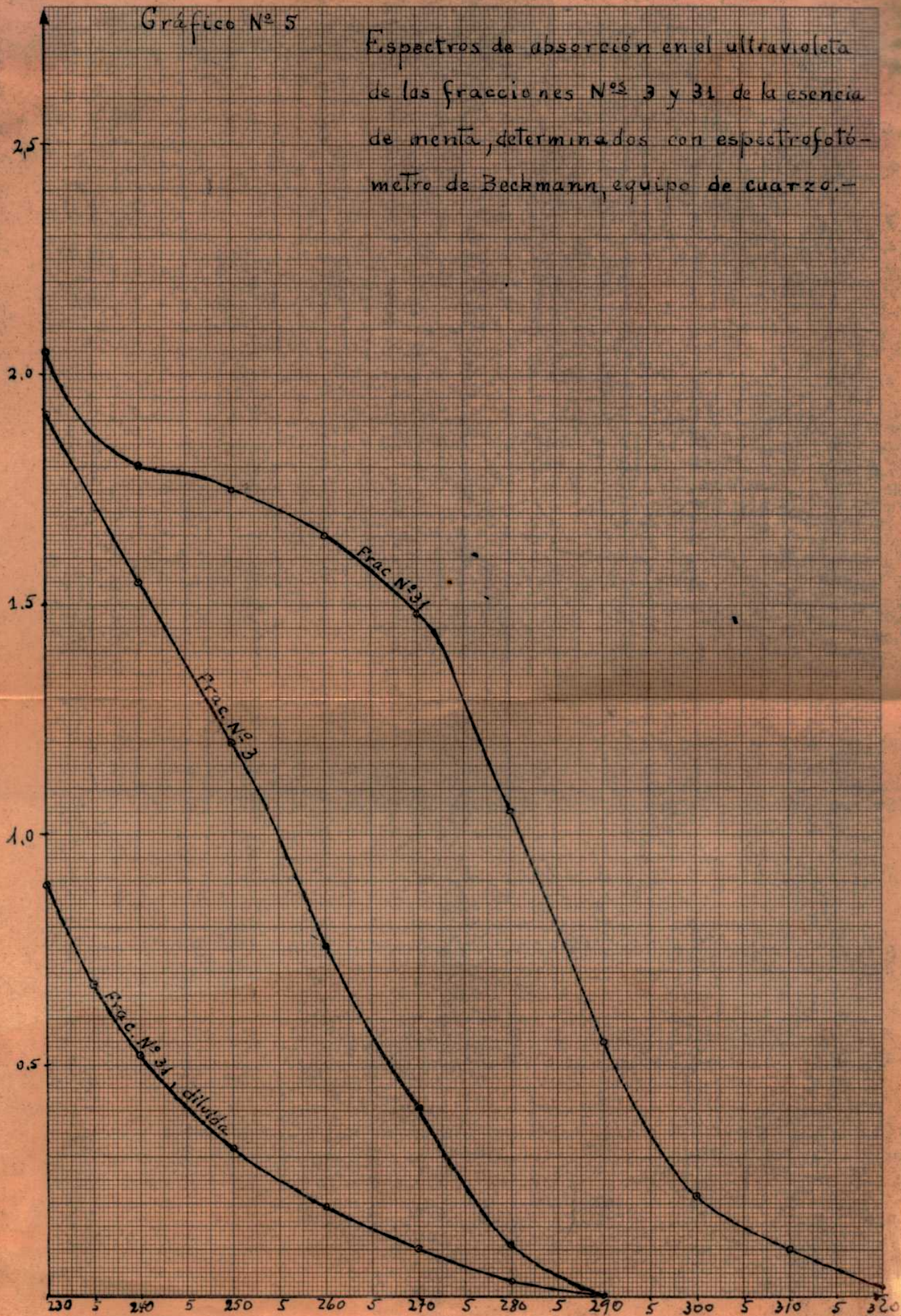
Se hizo una dilución de la frac. 31 al 2% en alcohol de 96° dió la curva que se acompaña con un suave máximo en 250 mμ. Repetida esta determinación con una dilución al 5‰, dió una curva completamente distinta (ver gráfico).

La frac. N°3, se diluyó al 2% en alcohol de 96° y dió una curva que no aclaró que cuerpo carbonílico había (ver gráfico adjunto).

Longitud de onda mμ.	Frac. 3 2 %	Frac. 31 2 %	Frac. 31 5 ‰
230	1,91	2,05	0,89
5	-	-	0,675
40	1,55	1,80	0,520
5	-	-	-
50	1,20	1,75	0,320
5	-	-	-
60	0,755	1,65	0,190
5	-	-	-
70	0,405	1,48	0,100
5	-	-	-
80	0,110	1,05	0,030
5	-	-	-
90	0,	0,55	0,
5	-	-	-
300	-	0,215	-
5	-	-	-
10	-	0,100	-
5	-	-	-
20	-	0,020	-
5	-	-	-
30	-	0,	-

Gráfico N° 5

Espectros de absorción en el ultravioleta de las fracciones N°s 3 y 31 de la esencia de menta, determinados con espectrofotómetro de Beckmann, equipo de cuarzo. -



A C I D O S

Debido a la pequeñísima cantidad de ácidos libres existentes en la esencia hemos empleado micrométodos para su identificación.

Hallamos: ácido acético.

ácido isovaleriano.

Procedimiento para aislar los ácidos.

Se trató las frac. I y II de la esencia destilada en el ensayo de orientación con CO_2Na_2 al 3% dejándolas luego en reposo una hora más o menos; la parte acuosa, que contenía los ácidos, se trató con ácido sulfúrico al 10% hasta reac. ácida, y se arrastró los ácidos por vapor de agua; sobre este destilado se procedió a investigar los mismos.

Acido acético: (49) Una gota del ácido o de la muestra se evapora a sequedad con CO_2Ca , y el residuo puesto en un tubo de vidrio fuerte. La boca del tubo se cubre con una hoja de papel de filtro humedecida con una solución alcalina recién preparada de o-nitrobenzaldehida.

El trozo de papel de filtro puede ser sujetado haciendo correr sobre él una varilla de vidrio engrosada en forma de botón que queda sobre el papel y lo mantiene apretado. El tubo es puesto a través de una placa de asbestos y calentado suavemente para volatilizar la acetona que colorea el papel en aquel o azul verdoso según la cantidad. Cuando hay muy poco acetato es conveniente remover la tapa de vidrio con el papel y tratar este último con una gota de ácido clorhídrico. El color amarillo original se blanquea por el ácido, viéndose mejor el color del índigo azul.

Reactivos:

1º) CO_3Ca

2º) Soluc. sat. de o-nitrobenzaldehida en sol. de NaOH
2/N

3º) HCl diluido

Reacción positiva. (vestigios).

Acido isovalerianico: (50) Dió reacción con el Cl_3Fe ppdo. rojizo, apenas perceptible. Además se conoció por su olor a valeriana. Es tá presente en pequeñísimas cantidades (vestigios).

Cineol: (51) Se efectuó primero su ppción. con ácido fosfórico concentrado (método de Scammell) y luego, en otra porción de la g sencia su dosaje por el método del o-cresol, del que se habló ante riormente. Se halló en las frac.4-5 y 6. En esta última fracción no se pudo dosar por el método del o-cresol, por ser pequeña la cantidad y no disponer de cineol puro. Se empleó el método de Scammell modificado, que es sólo aproximado (ver técnica en pag. anteriores).

Fenoles: Estando éstos presentes en muy pequeña cantidad como se vió en la determinación cuantitativa se trató de caracterizarlo con p-nitro anilina. Se empleó para ello la técnica descrita en (52). Mediante la formación de sales de diazenio con p-nitro anilina y ácido nitroso y su ulterior copulación con los fenoles. Hicknbottem lo hace para caracterizar aminas; en cambio nosotros para fenoles: por ello modificamos el texto.

A una solución de 0,1 g. de p-nitro anilina en 2 ml. de HCl 5N, enfriada a 0º en baño de hielo y con adición de unos trocitos de hielo, se le agrega una solución diluida de NO_2Na en agua.

(14 g./l.), hasta ligero exceso de ácido nitroso, comprobable por el papel de ioduro potásico almidonado. La solución que debe ser transparente se vierte sobre otra alcalina del fenol diluida con mucho NH_3 acuoso. La formación de ppdo. rojo intenso, rojo anaranjado o azul rojizo indica la presencia de una sal de diazonio derivada de un fenol y de la amina aromática. La reacción fué positiva en las frac. 30,31 y 32, siendo más intensa en las dos últimas y particularmente en la última.

La literatura cita la presencia posible de thymol y carvacrol en la esencia de *Mentha piperita*; pero solo hallamos Carvacrol, para ello se extrajo (53) de la frac.31 los fenoles mediante tratamiento de la esencia con HONa N/1 acuoso. La parte acuosa que contiene los fenoles se lavó con éter una vez para eliminar impurezas, y se acidificó con ácido sulfúrico diluido; se extrajo luego con éter los fenoles; se evaporó el éter y se trató con un cristal de cloruro férrico; color verde, por lo tanto es Carvacrol.

Luego se trató con anh. ftálico para formar la ftaleína: color anaranjado (muy poca concentración) al ser tratado con ácido sulfúrico concentrado lo que nos confirmó la presencia de dicho fenol. Para el timol se usó la técnica de Feigl (54) una gota de la solución etérea se evapora a sequedad en un microcristal. Trátase con una gota de ácido sulfúrico conteniendo ácido nitroso, agitando por rotación y dejado por unos minutos. La muestra es cuidadosamente diluida con una gota de agua y el color a veces se torna oscuro luego de enfriar, la mezcla se alcaliniza, y cambia nuevamente (deepens) el color.

Va el color del -verde-rojo-azul. Reacción negativa.

Reactivos:

- 1º) SO_4H_2 concentrado con NO_2H al 1%.
- 2º) NaOH 4N.

E S T E R E S

Se halló: acetato de mentilo, pequeníssima cantidad iso valerianato de mentilo e indicios posibles de la existencia de éster caprílico o capreico de mentilo.

Las frac. 27 y 28 se saponificaron dos horas con potasa alcohólica N/2 para saponificar los ésteres mentílicos (acetatos).

Luego de saponificar, se trató la esencia con agua separándose así el insaponificable, que luego se extrajo con éter, para eliminar totalmente las impurezas de la fase acuosa; en la fase acuosa pasaron solamente los ácidos como sal potásica, las que luego de acidificar con ácido sulfúrico diluido se arrastraron con vapor de agua.

Sobre esta fracción acuosa se caracterizó el ácido acético por microtécnica de Feigl, citada anteriormente.

La parte etérea, que contiene la parte alcohólica, se lavó 3 veces con agua, para eliminar restos de álcali y se evaporó dejando luego un residuo, que al enfriar cristalizó inmediatamente en la forma típica del mentol.

Las frac. 29 y 31 se trataron análogamente con potasa alcohólica N/2, pero se las trató para saponificarlas 6 horas al B.M.

Luego se siguió la marcha descripta anteriormente.

Se caracterizó con cloruro férrico el ácido isovaleriano; y luego por su olor a valeriana.

Además aparece un ppdo. con acetato de cinc, de color blanco pareciendo ser ácido caproico o caprílico. El alcohol fué caracterizado por solidificar y cristalizar en forma típica a temperatura ordinaria: Mentol.

Para caracterizar el ácido acético se empleó ^{su}p.toluidina de P.F. 153°.

Técnica (55). Mezclar en un tubo de ensayo seco de 15 cm. de alto y 16 mm. de diámetro, 1,2 g. de p.toluidina y 0,3 a 0,4 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Agregar 0,4 g. de la sal sódica en polvo. Hacer descansar el fondo del tubo sobre un agujero de 1 cm. de diámetro practicado en una tabla de asbestos para librar las paredes del sobre calentamiento, sujetándolo verticalmente sobre el mechero. Hervir suavemente con pequeña llama durante una hora. Durante los primeros 15 min. dejar escapar lentamente el vapor. Después de 20 min. habiéndose evaporado toda el agua se observará vapor de p.toluidina que se condensa en forma de anillo y que se mueve por las paredes del tubo, mostrando un margen líquido arriba a la mitad del tubo. Regular el calor para que se mantenga así hasta el fin de la hora. Hervir el producto de la reacción, enfriado, con 5 ml. de alcohol, hasta que quede $ClNa$, blanco sin disolver, colocar esta solución en una cápsula, luego agregar 50 ml. de agua caliente y mezclar bien y reducir por ebullición rápida a 10-12 ml. Filtrar rápidamente en embudo caliente y lavar con 2 ml. de agua caliente. Como la resina queda en el filtro, hiérvase el filtro y resina en 5 ml. de agua y fíltrese sobre el primer filtrado. Llévase por ebullición la suma de filtrados a 10 ml. En-

friar, agitar y filtrar. Disolver el ppdo. en 5 ml. de agua hirviendo y filtrar en caliente por embudo de 2,5 cm. de Ø, calentado. Lavar con 2 cm. de agua caliente. Enfriar y filtrar. El ppdo. debe ser blanco; si es amarillento recrystalizar de otros 5 ml. de agua caliente, secar a 100° y determinar el P.F.

HIDROCARBUROS

Por haber sido rectificada la esencia, los terpenos fueron casi totalmente eliminados; nos dió un gran trabajo poderlos caracterizar, por las muy pequeñas cantidades existentes en la esencia.

Además los métodos, como por ej. el método de los nitrosocloruros, solo andan bien cuando el terpeno está en cantidades preponderantes 80% o más; hubo que modificar ese método para que anduviera bien en pequeñas cantidades: (1-2 cm³. de terpeno).

Tropezamos también con la carencia de ciertas drogas y mala calidad de otras.

Después de varios fracasos decidimos purificar la esencia en forma de que solo quedaran los terpenos, y caracterizarlos.

En las frac. 4 al 6 existe cineol; tuvimos que eliminarlo mediante el ácido fosfórico concentrado que forma un compuesto sólido con el cineol, luego se trató de caracterizar los terpenos mediante formación de nitrosocloruros con resultados negativos.

Para ver si era el método el que andaba mal se trató de precipitar el nitrosocloruro de pineno de la esencia de tremp

tina con resultado también negativo. También los resultados fueron negativos entonces se aplicó el método que describimos a continuación y que tuvo éxito con la esencia de trementina.

Técnica (56). Modificado por Montes.

Se toma 1 ml. de hidrocarbano y 2-3 ml. de ácido acético glacial p.a. y se enfría en baño de hielo; luego se agrega de a gotas nitrito de amilo, agitando y enfriando, en cantidad igual a la del ácido acético; para esta última operación tardar de 10 a 15 min. Se deja 10 min. en hielo y se agrega gota a gota y agitando en frío 0,5 ml. de HCl concentrado, hasta que aparezca precipitado, y luego un ligero exceso (0,2 ml. más). Dejar en frío durante 15 min. y filtrar; se lava luego el ppdo. con alcohol de 96° frío.

Con los terpenos de la esencia de menta este método tampoco dió resultado.

Se había tomado anteriormente a esta reacción los índices de refracción de los terpenos purificados.

Frac. N°4; $n_D^{22,5^\circ}$ } 1,4666

5; $n_D^{19,5^\circ}$ } 1,4512

6; $n_D^{23^\circ}$ } 1,4512

La frac. N° 8 contenía mucha mentona (65-70%) se eliminó la mentona mediante ppción. en medio alcohólico con 2-4 dinitrofenilhidracina; luego se arrastró, para purificarla fracción terpe

nea con vapor de agua; luego se extrajo con éter de petróleo, y evaporamos este último quedando los hidrocarburos. Se determinó el índice de refracción n_D^{23} : 1,4687 lo que indicaría que esta fracción contiene felandreno; no hubo suficiente sustancia para hacer otra determinación.

También se empleó el método de la bromuración en frío indicado por Wallach (57). Se diluye el terpeno en 4 veces su volumen de ácido acético. Se enfría la mezcla con hielo y se va agregando gota a gota bromo hasta obtener una coloración marrón persistente. Se deja reposar a baja temperatura y luego recristaliza en acetato de etilo P.F. del tetrabromuro de limoneno : 105°.

P.F. " " del dipenteno : 123°-124°

En nuestro caso solo se identificó limoneno.

Se hizo unos ensayos de orientación con nitrito de sodio en solución acuosa concentrada (58) Baker y Smith estudiaron minuciosamente esta reacción (rev. de Farm. Médica) Dice:

Cuando se adiciona una solución concentrada de nitrito de sodio a una de pineno o fracción que lo contenga, en presencia de ácido acético glacial, se produce una coloración verde esmeralda.

Los autores llegaron a la conclusión de que es debida a los pinenos, siendo que en el compuesto del α pineno se presentaría con más intensidad que en el β pineno.

Reacción positiva en la esencia de menta.

Pero como el pineno está en poca cantidad, no se pudo obtener el nitrosocloruro correspondiente.

Para felandreno empleamos la técnica empleada en (59),

que se describe a continuación:

Disolver 5 ml. del aceite en 10 ml. de éter de petróleo; al mismo tiempo preparar solución de 5 g. de nitrito de sodio en 8 ml. de agua. Cuidadosamente agregar la segunda solución sobre la primera en tubo de ensayos, y agregar gradualmente 5 ml. de ácido acético glacial con agitación. Filtrar a succión la voluminosa masa cristalina consistiendo en una mezcla de α y β nitrositos; lavar primero con agua y luego con alcohol metílico, y finalmente purificar por redisolución en cloroformo y reprecipitación con alcohol metílico (sin embargo la mayor parte del nitrosito más soluble se pierde). No hubo suficiente cantidad para determinar el P.F.

Se hizo ensayos en las fracciones que podían contener caíneno (60). Disolver el aceite en exceso de cloroformo o ácido acético glacial, agregar unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, agitar; se produce coloración intensamente verde, luego azul, y roja al calentar. Reacción negativa.

RESIDUO DE LA DESTILACION

(Frac. N° 33): 6% en volúmen de lo destilado en la columna analítica de Zappi. Caracteres ; Color : marrón oscuro.

Olor : a ácidos balsámicos y alcoholes sesquiterpénicos.

Consistencia: Casi sólidos, muy pegajosa.

Se determinaron: Índice de acidez I.A. : 37 - 40

Índice de saponif. I.E.: 100 - 105

Alcoholes libres, método del anh. ftálico 78

Parte soluble en éter de petróleo 34%

Insolubles, luego de tratar con potasa alcohólica 2½ hs. diluyendo luego con agua y extrayendo con éter de petróleo (también insoluble en este último) y soluble en alcohol de 96° : 4 %.

Características de la parte soluble en éter de petróleo: olor suave, dulzón y persistente; recuerda el guayol y vetiverol; color amarino pardusco. Consistencia oleoresinosa (posiblemente sesquiterpenos).

Características de la parte soluble en KOH alcohólica: marrón oscura, sólida, con olor a ácido balsámico (recuerda el ácido cinámico).

Parte soluble en alcohol de 96° solamente: de características parecidas a la soluble en éter; probablemente un alcohol sesquiterpénico.

CONCLUSIONES

La esencia de *Mentha piperita*, objeto del presente trabajo, es semejante a la esencia de *mentha* italiana, por el contenido en mentona y otras características; tiene en cambio un contenido mucho mayor de ésteres, que la hace asemejar más bien a las esencias francesas, aunque éstas contengan menos mentona. Todas estas mentas provienen de la misma variedad de *Mentha piperita* (var. *vulgaris*).

En cuanto a los componentes aislados se tropezó con serias dificultades, especialmente en el caso de los hidrocarburos debido a que la esencia era rectificada, lo que redujo notablemente su porcentaje ya que no se los obtuvo en la destilación fraccionada en una sola fracción sino distribuidas en varias, 2a. a 6a. mezclados con cineol y pequeñas proporciones de una aldehida o cetona de punto de ebullición próximos.

Unese a lo anterior el inconveniente de que la obtención de derivados para su identificación es dificultada por la presencia de los acompañantes mencionados.

Además varios componentes de bajo punto de ebullición citados en la bibliografía casi han desaparecido completamente de la esencia, siendo imposible prácticamente su identificación. Se ha tratado en este caso de aplicar la destilación analítica al problema de la separación de los distintos componentes; se ha llegado a la conclusión en este caso particular, que no resuelve sino a medias este problema, aunque es un auxiliar poderoso en la separación de los distintos componentes cuando tengan puntos de ebullición más distantes.

Se aplicó también la espectropotometría de absorción en la región ultravioleta, lo que nos permitió corroborar la presencia de dos mentoles diferentes, el l-mentol y otro que posiblemente sea l-neomentol.

La curva de absorción de la esencia total, dió un punto de inflexión que corresponde a la mentona; además esta curva parece ser típica de la esencia de *Mentha piperita*.

Además se aplicó este método a la identificación de las aldehidas o cetonas de las fracciones 3 y 31; no fué de mucha ayuda en este caso.

La determinación de la composición química de las esencias es difícil por los problemas que se crean al tener que modificar, a menudo las técnicas ya consagradas para los productos puros; y la separación e identificación de los componentes menores, es un problema que todavía no está completamente aclarado.

Resumen de las características y composición del aceite esencial de Menthe piperita estudiada.

Zona de cultivo de la planta: San Rafael (Provincia de Mendoza).

Cosecha: Mezcla de cosechas de Enero y Abril de 1947.

Obtención: Destilación por arrastre con vapor de agua.

(Rectificación posterior a vacío)

Rendimiento: 2,9 g. por Kg. de pasto aproximadamente.

Características físicas

Olor	a mentol
Color	amarillo oro
Aspecto	límpido
Solubilidad en alcohol de 70°	1 vol. en 2,95 vol.
" " " " 80°	1 vol. en 1,16 "
" " " " 90°y 95°	miscible
Peso específico a 20°	0,9121
Rotación óptica $\alpha_D^{18,5}$	- 24,50°
Índice de refracción $n_D^{20,5}$	1,4628

Características químicas

Alcoholes libres primarios calculados en mentol	12,78 %
" " secundarios " " "	32,72 %
" " totales " " "	50,96 %
(Método de la dimitilanilina)	
Alcoholes totales (libre+esterificado) en mentol	60,46 %
Esteres calculado en acetato de mentilo	15,6 %
Índice de éster I.E.	44,3

Indice de acidez I.A.	8,3
Acidos (extraídos con CO_3Na_2 al 3%)	0,021 %
Fenoles (con HOK N/l luego de extraer los ácidos)	0,006 %
Cetonas, calculadas en mentona, método de la hidroxilamina	27,3 %
Residuo de la destilación analítica v/v	6 %

Componentes identificados

Alcoholes: Mentol (l-mentol y l-neomentol)	50,95 %
Cetonas (Mentona)	27,3 %
Hidrocarburos (limoneno y pineno, posiblemente felandreno)	3 %
Esteres (acetato de mentilo e isovalerianato)	15,6 %
Oxidos Cineol (P/v)	1,52 %
Fenoles: Carvacrol	0,006 %
Acidos: acético, isovalerianico	0,021 %

APENDICE

Obtención del nitrito de anilo.

Técnica:(61) Una solución concentrada de NO_2Na (35 partes), o de 43 partes de NO_2K se trata con 44 partes de alcohol anílico y se enfría a 0°C . Con enérgica agitación se hace gotear en la masa 43 partes en volumen de ClH , den. 1,19 manteniendo por refrigeración exterior la temperatura señalada.

El aceite separado se lava, seca y destila.

Rendimiento 52%.

El aceite se lava con solución de CO_3Na_2 al 5%, se da seca sobre CO_3K_2 anhidro y luego se destila; se conserva al abrigo de la luz y con algunos cristales de tartrato neutro de potasio. (Muspratt tomo VIII, pag. 360).

Para el nitrito de etilo, ver (62).

Otras síntesis de nitrito de anilo, ver (63 y 64).

Obtención de la dimetilanilina pura a partir de la comercial. (Vogel Arthur: A textbook of practical Organic Chemistry, including qualitative organic Analysis).

En un balón de 250 ml. con condensador a reflujo, colocar 50 g. (o 52,5 ml.) de la dimetilanilina comercial y 25 g. (23 ml.) de anhídrido acético. Calentar 3 horas a B.H. y luego enfriar. Transferir a un balón de destilación sobre tela metálica y recoger la porción que destila entre 193° y 195° . Rendimiento 30 a 40 g.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Wettstein R.- Tratado de Botánica Sistemática.Pag.12/14
655/57, 1944.
- (2) - Guenther Ernest - Essential Oils.Pag.586/609 (t.III)1949.
- (3) - Ministerio de Agricultura de la Nación - División Cultivos
Especiales.
- (4) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.3 pag.595/640. 1949.
- (5) - Chemical Abstracts - 25, 4577. 1931.
- (6) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.3 pag.616/621. 1949.
- (7) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 54/61 . 1949.
- (8) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 22/27 . 1949.
- (9) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 41/45 . 1949.
- (10) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.708/711. 1949.
- (11) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.1 pag.295/297. 1948.
- (12) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.561/562. 1949.
- (13) - Wattiez Sternon - Elements de Chimie Végétale. pag. 129.
1942.
- (14) - Huntress y Mulliken - Identification of pure organic com-
pounds. pag. 180. 1941.
- (15) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.566/567. 1949.
- (16) - Grassia D. F. - Tesis Doctoral. pag. 41. 1949.
- (17) - Wattiez Sternon - Elements de Chimie Végétale. pag. 129.
1942.
- (18) - Huntress y Mulliken - Identification of pure organic com-
pounds. pag. 187. 1941.
- (19) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.632/633. 1949.
- (20) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.634. 1949.
- (21) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.1 pag.267. 1948.
- (22) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.503/505. 1949.
- (23) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag.390/394. 1949.

- (24) - Fester y Martinuzzi - *Annales de la Asociación Química Argentina*. T.38 Nº189.pag.260/66.1950.
- (25) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.2 pag.216/226. 1949.
- (26) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag. 87/218. 1949.
- (27) - Allen's - *Comercial Organic Analysis*. pag.583/586. T. 4.
- (28) - Grassia D. F. - *Tesis Doctoral*. pag. 22/24 - 1949.
- (29) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.3 pag.596. 1949.
- (30) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.260. 1948.
- (31) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.263/264. 1948.
- (32) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.265/271. 1948.
- (33) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.271. 1948.
- (34) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.278. 1948.
- (35) - Fester y Martinuzzi - *Annales de la A.Q.Argentina*. T.38. Nº 189. pag. 266/267.
- (36) - Vogel Arthur - *Text book of practical organic chemistry, including qualitative organic analysis*.
- (37) - Montes A. L. - *Trabajo a publicar*.
- (38) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.295/297. 1949.
- (39) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.297. 1948.
- (40) - Zappi Daniel - *Tesis Doctoral*. 1950.
- (41) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.1 pag.382/409. 1948.
- (42) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.2 pag. 22/27 . 1949.
- (43) - Guenther Ernest - *Essential Oils*. T.2 pag.503/505. 1949.
632/634. 1949.
- (44) - Shriner y Fuson - *The systematic identification of organic compounds*. pag. 137/6. 1946.
- (45) - Grassia D. F. - *Tesis Doctoral*. pag. 49/50. 1949.
- (46) - Allen's - *Commercial Organic Analysis*. T.4 pag. 423 y siguientes.
- (47) - Wattiez y Sternon - *Elements de Chimie Végétale*.110.1942.

- (48) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 812. 1949.
- (49) - Feigl - Spot tests pag. 331/332. 1939.
- (50) - Wattiez y Sternon - Elements de Chimie Végétale. pag. 129. 1942.
- (51) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.1 pag. 296/298 - 1948.
- (52) - Hickinbottom W.J. - Reacciones de los compuestos orgánicos. Pag. 133 y 364. 1950.
- (53) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 506. 1949.
- (54) - Fiegl - Spot tests pag. 274/3. 1939.
- (55) - Huntress y Mulliken - Identification of pure organic compounds. pag. 181. 1941.
- (56) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 776/8. 1949.
- (57) - Grassia D. F. - Tesis Doctoral. pag. 48. 1949.
- (58) - Ragusa - Tesis Doctoral a publicar.
- (59) - Guenther Ernest - Essential Oils. pag. 42 - T.2. 1949.
- (60) - Guenther Ernest - Essential Oils. T.2 pag. 92. 1949.
- (61) - Ullmann - Enciclopedia de Química. T.5 pag. 695/6.
- (62) - Blatt - Organic syntheses. T.2 pag. 204.
- (63) - Therpe - Enciclopedia de Química. T.1 pag. 423. 1919.
- (64) - Enciclopedia Completa de Farmacia - T.11 pag. 138. 1919.

---oo---

Adolfo Spontes

Adolfo Spontes