

Tesis de Posgrado

Composición química del aceite esencial de naranja dulce (*Citrus aurantium*) del territorio de Misiones

Wagner de Martínez, Carmen Ana

1952

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:

Wagner de Martínez, Carmen Ana. (1952). Composición química del aceite esencial de naranja dulce (*Citrus aurantium*) del territorio de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0745_WagnerdeMartinez.pdf

Cita tipo Chicago:

Wagner de Martínez, Carmen Ana. "Composición química del aceite esencial de naranja dulce (*Citrus aurantium*) del territorio de Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0745_WagnerdeMartinez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA DULCE
(CITRUS AURANTIUM) DEL TERRITORIO DE MISIONES

Resumen de la tesis para optar al título de Doctora en Química

Presentada por: CARMEN WAGNER DE MARTINEZ

1952

TESIS: 745

PLAN DE TRABAJO

I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

- 1) Descripción botánica
- 2) Componentes hallados en los aceites esenciales de naranja dulce
- 3) Propiedades físicas y características de sus componentes
- 4) Métodos de extracción de aceites esenciales
- 5) Antecedentes del aceite estudiado.

II) TRABAJO EXPERIMENTAL

- 1) Determinaciones físicas
- 2) Determinaciones químicas
- 3) Aislamiento e identificación de los componentes
- 4) Resumen y conclusiones.

COFIN-BA.

PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPUESTOS HALLADOS EN

ACEITES ESENCIALES DE NARANJA DULCE

	peso específico 20/4	índice de refracción 20/D
l limoneno	0,8411	1,4749
d limoneno	0,8403	1,4727
d-l limoneno	0,8443	
mirreno	0,791	1,4650
n heptaldehído	0,8178	1,413
n octaldehído	0,8211	1,42167
n nonilaldehído	0,8240	1,42272
n decilaldehído	0,8502	1,4287
citral	0,8898	1,4891
citral	0,888	1,4891
n nonilalcohol	0,8271	1,435
linalol	0,8622	1,46238
nerol	0,880	1,462
terpineol	0,9186	1,48232
ácido acético	1,04926	1,3721
antranilato de metilo	1,16775	1,58245
aurapteno		

FOENSA

Métodos de extracción de los aceites esenciales

Industrialmente los aceites esenciales se extraen:

Por expresión	}	Procedimiento de la esponja	
		Procedimiento de las agujas	
		Prensas hidráulicas y prensa a husillo	
Por disolventes	}	Volátiles	
		No volátiles	En frío (efleurage)
			En caliente (maceración)
Por destilación con vapor decagua	}	A fuego directo	
		Vapor saturado	
		Vapor seco	
Por fermentación			

Los aceites esenciales de los citrus se extraen por expresión de sus cáscaras.

Antecedentes del aceite estudiado

Obtenido de cáscaras de naranjas dulces cultivadas a orillas del Alto Río Uruguay en el territorio de Misiones por el procedimiento de las agujas.

Cosecha de Abril de 1951.

Rendimiento: 300 gr. de esencia por cada 1000 frutos.

FORMA

Resumen de los resultados hallados en las determinaciones físicas

Peso específico	D_{20}^{20}	0,850
Rotación óptica	α_D^{20}	96,05
Índice de refracción	n_D^{20}	1,4738
Solubilidad en alcohol	70%	Insoluble
	80%	Insoluble
	90%	Aspecto aceitoso desaparece al agregar 5 ml. y la opalescencia no desaparece con el agregado de 10 ml.
	95%	Desaparece el aspecto aceitoso al agregar un ml. y pasa a ser claro.

Residuo de evaporación 14,74

Espectro de absorción en el ultravioleta:

Long. de onda $m\mu$	Solución en etanol de aceite esencial de naranja 5‰
230	1,40
235	0,950
240	0,450
245	0,178
250	0,050
255	-----
260	0,020
265	-----
270	0,025
280	-----
290	-----
300	-----

Destilación al vacío con columna rectificadora tipo Longenecker

Se destilaron 426,900 gr. de aceite esencial

Frac ción	Peso en gr.	Temp.baño de aceite	Temp. columna	Presión mm. Hg	Temp.desti lación °C	Indice de re- fracción 28°C
1	0,874	90	72	30	66-74	1,4652
2	5,341	95	74	30	74-76,4	1,4678
3	8,044	95	76	30	76,4-79	1,4685
4	15,474	95-100	79-81	30	79-80	1,4688
5	15,998	100	81	30	80	1,4688
6	15,852	100	81	30	80	1,4688
7	13,979	100	82	30	80-80,5	1,4688
8	16,156	100	82	30	80,5	1,4688
9	16,639	100	82	30	80,5	1,4688
10	15,680	100	83	30	80,5-80,7	1,4688
11	15,174	100	83	30	80,7	1,4688
12	17,271	100	83	30	80,7	1,4688
13	14,964	100	83	30	80,7	1,4688
14	15,262	105	85	30	81	1,4688
15	17,478	105	86	30	81	1,4688
16	14,765	105	86	30	81	1,4688
17	16,493	105	86	30	81	1,4688
18	15,334	105	86	30	81	1,4688
19	17,757	105	86	30	81	1,4688
20	17,408	105	86	30	81	1,4688
21	9,295	105	86	30	81	1,4688
22	15,064	105	63	10	57-58,5	1,4688
23	14,759	100	68	10	58,5-59	1,4688
24	16,584	95-100	68	10	59	1,4688
25	12,531	95-100	68	10	59	1,4688
26	15,505	95	68	10	59	1,4688
27	12,572	95-105	72	10	59	1,4688
28	1,028	145-160	77	1-2	42-57	1,4635
29	0,910	160	82-85	1-2	58-59,5	1,4560
30	1,456	165	86	1-2	61	1,4530

Residuo: 40,263 gr.

Resumen de los resultados hallados en las determinaciones químicas

Indice de ácido	0,824
Acidez libre(en ácido acético)	0,09 %
Indice de ester	2,73
% de acetato de linalilo	0,95 %
Alcoholes (linalol)	1,1 %
Aldehidos o cetonas (aldehido decílico)	1,21 %

Componentes identificados sobre la esencia

Hidrocarburos:	Limonoeno	88,09 %
	Otro hidrocarburo terpénico	1,25 %
Aldehidos:	Aldehida decílica	0,341 %
	Otro aldehido (heptílico?)	0,205 %
Alcoholes:	Linalol	0,241 %
	Otro alcohol	0,213 %

Determinaciones sobre el residuo de la destilación de la esencia:

Acidos combinados solubles (acético)	0,012 %
Alcoholes combinados	5,645 gr.
Aldehida decílica	
Antranilato de metilo	rastros
Aurapteno ?	

CONCLUSIONES

El aceite esencial de naranja dulce estudiado, tiene un alto residuo de evaporación cosa que también ocurre según lo consigna la bibliografía con el aceite de naranja dulce de España (Valencia).

Por sus otras propiedades físicas, lo mismo que por su composición química presenta mucha analogía con el aceite de naranja dulce de Italia.

El aurapteno se encuentra, según la bibliografía consultada, únicamente en el aceite italiano; en este trabajo se halló una sustancia que, por sus propiedades podría ser el aurapteno.

Los valores obtenidos podrían ser modificados con la naturaleza del suelo, el método de extracción, etc.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Guenther E. "The essential oils" I II III 1948-1951
- 2 Wattiez et Sternon "Elements de chimie vegetale" 1942 pág.130-634
- 3 Kamm O. "Análisis orgánico cualitativo" 1930
- 4 Villavecchia V. "Tratado de química aplicada" 1944 II pág. 465
- 5 Zappi E. "Tratado de química orgánica" 1942 II pág. 761
- 6 A.O.A.C. vol. XIII N°3
- 7 Ullmann "Enciclopedia de química industrial" V
- 8 Montes A. "Comunicación personal"
- 9 Wallach Otto Liebig Ann 230 (1885) 275 (1893) 356 (1907)
- 10 Karrer "Química orgánica" 1940 pág. 224
- 11 Parry E. "The essential oils"
- 12 Grignard V. "Traité de chimie organique" 1949
- 13 Sturla A. "Los aceites esenciales" Dirección cultivos especiales
Ministerio de Agricultura de la Nación 1945
- 14 Wettstein R. "Tratado de botánica sistemática" 1944
- 15 Heilbrom I.M. "Dictionary of organic compounds" 1934
- 16 Allen's "Comertial org. analysis" IV
- 17 Sanchez "Farmacopea Nacional Argentina" 1943
- 18 Staudinger "Introducción al análisis orgánico cualitativo" 1935
- 19 Schimmel S.Co.Ber. April (1897) 19;October (1897) 22; April (1902)
24; October (1902) 33

Carmen Waquer de Martini

UNIVERSIDAD DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA DULCE
(CITRUS AURANTIUM) DEL TERRITORIO DE MISIONES

Tesis: 745

Tesis para optar al título de
Doctora en Química

Presentada por: CARMEN WAGNER DE MARTINEZ

- 1952 -

Jans 745

UNIVERSIDAD

PADRINO DE TESIS:

Professor Doctor Adolfo L. Montes

COPIA

Quedo muy agradecida al Profesor Doctor Adolfo L. Montes por la dirección de este trabajo de tesis, lo mismo que a la cátedra de Bromatología y Análisis Industriales por su gentileza de haberme permitido el uso de las instalaciones de su laboratorio.

1974

A mis padres

I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

- 1) Descripción botánica
- 2) Componentes hallados en los aceites esenciales de naranja dulce
- 3) Propiedades físicas y características de sus componentes
- 4) Métodos de extracción de aceites esenciales
- 5) Antecedentes del aceite estudiado.

II) TRABAJO EXPERIMENTAL

- 1) Determinaciones físicas
- 2) Determinaciones químicas
- 3) Aislamiento e identificación de los componentes
- 4) Resumen y conclusiones.

1) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

1) Descripción botánica

Los citrus pertenecen botánicamente al orden de los Geraniales, familia de las Frutáceas y a los géneros Citrus, Fortunella y Poncirus.

Los citrus tienen: Hojas aparentemente simples y persistentes.

Ovario con ocho o más carpelos.

El género citrus está compuesto por plantas de mediano o gran desarrollo con hojas perennes y generalmente glabras aunque en algunas especies pubescentes, con bordes serrados, pecíolos más o menos alados o simples y glándulas provistas de aceites aromáticos. Flores solitarias o en cima terminal o axilar, cuatro o cinco sépalos cortos de color verde y unidos entre sí, cinco pétalos de coloración blanca o matizados de púrpura, estambres libres o más o menos soldados entre sí y en número múltiple al de pétalos con anteras alargadas y ovarios súperos y gamocarpelar.

El fruto es una hespéride con número variable de semillas.

Los citrus cultivados corresponden a distintas especies botánicas de fácil determinación.

El aceite esencial estudiado corresponde a la especie Citrus aurantium que tiene: Tamaño de la fruta mediano o pequeño, color naranja o amarillo naranja; fruto con corazón sólido, corteza delgada y pulpa dulce; pecíolos ligeramente alados.

La República Argentina tiene el privilegio de su amplia zona de explotación que se extiende desde los 22° a los 34° de latitud sur o sea desde Salta y Jujuy al N. hasta el Delta al S. y es por eso que el período de producción de los frutos cítricos puede abarcar casi todo el año aprovechando las condiciones climáticas de cada zona.

Las zonas cítrícolas del país se pueden agrupar en tres categorías: tempranas, intermedias y tardías. Esta distribución se ha hecho en base a los datos de maduración que se pueden obtener en las actuales plantaciones cítricas.

La región del N. debe considerarse como zona de aptitud temprana, condición que se va perdiendo hacia el sud, con la zona intermedia correspondiente que es la más amplia.

La zona del litoral que es en magnitud la más importante comienza en el N. con las plantaciones del Alto Paraná y se extiende hacia el S. hasta el delta.

Las provincias de Salta, Jujuy y Tucumán tienen ciertas zonas consideradas como tardías a pesar de su ubicación geográfica que aparentemente debiera determinar lo contrario, pero la topografía irregular del terreno y la presencia de cadenas de montañas hacen variar en forma apreciable el clima.

Como las zonas cítricas son longevas y es necesario esperar algunos años antes que la explotación esté en buen pie de productividad económica es necesario estudiar el terreno desde todos sus aspectos para evitar incurrir en errores insalvables.

Interesa conocer:

- 1) La profundidad del suelo.
- 2) La permeabilidad del sub-suelo
- 3) La riqueza del suelo y del sub-suelo.

La profundidad del suelo: Se necesitan suelos profundos pues de lo contrario las plantas cítricas tienen escaso desarrollo y producen cosechas limitadas y de mala calidad. Hay regiones del país donde se encuentran suelos de gran profundidad donde las plantas ~~adquieren gran~~ desarrollo, pero actualmente en la mayoría de las zonas de explotación

el suelo permeable y arenoso alcanza en algunos casos sólo 0,50 metros.

La permeabilidad del sub-suelo: Es un factor muy importante pues las arcillas lavadas por corrientes de agua e compactas son malas e impiden el desarrollo de las raíces de los citrus. Los sub-suelos arcillosos con arena gruesa en elevada proporción, son muy frecuentes en el litoral y aunque no son óptimos permiten el favorable desarrollo de las raíces.

La riqueza del suelo y del sub-suelo: Los suelos aptos para el cultivo de los citrus si son netamente arenosos, son en general pobres en elementos nutritivos lo que hace necesario que se le proporcionen abonos adecuados una vez que las plantas han entrado en producción. Los suelos areno-arcillosos son generalmente más ricos en N. aún cuando no pueden considerarse humíferos.

El naranjo debe ser la especie cítrica más cultivada por la ventaja de su amplio período de cosecha, las buenas condiciones de conservación de la fruta en la planta, sus buenas condiciones de almacenamiento y transporte y su amplio mercado de consumo.

2) Componentes hallados en los aceites esenciales de naranja dulce

La naranja dulce nativa del S.E. de Asia se cultivó luego en el Mediterráneo y luego pasó al Nuevo Mundo, EE.UU., Brasil, etc.

Los aceites esenciales extraídos de las cortezas de los frutos de los citrus aurantium presentan características semejantes.

Es por el momento muy difícil sino imposible, establecer standards definitivos en base a las propiedades fisicoquímicas de los numerosos tipos de aceites de naranja dulce, pues ellos dependen de varios factores: variedad del fruto, clima, estación de recolección, procesos de extracción, etc.

Propiedades fisicoquímicas y composición de los aceites esenciales de naranja dulce en distintos países:

Aceite esencial de naranja dulce de California

Estudios realizados por Poore sobre grandes cantidades de aceites de naranjas dulces de Washington Navel y de California Valencia dieron como resultados de los análisis:

	California Valencia	Washington Navel
d_{25}^{25}	0,8413 - 0,8482	0,8419 - 0,8455
α_D^{20}	• 95°43' • 99°35'	• 94°11' • 99°19'
n_D^{20}	1,4728 - 1,4746	1,4731 - 1,4748

Poore da como resultados promedio

d_{25}^{25}	0,843 - 0,846
---------------	---------------

α $\frac{25}{D}$

• 94°00' • 98°15'

n $\frac{20}{D}$

1,4723 - 1,4742

Residue de evaporación: 3,5 - 5,5 % ocasionalmente 7 %

Aldehido calculado como decilaldehidos: 15

Solubilidad: Incompletamente soluble en alcohol de 95%

Color: Naranja o rojo naranja

Composición química

d limoneno

decilaldehido

citral

etil alcohol

1 alcohol olefínico (en la fracción de punto de ebullición
84° 28° C.)

linalol

ácido fórmico

ácido acético

ácido caprílico

ácido cáprico

Aceite esencial de naranja dulce de Florida

Los estudios han sido hechos por Fritsch Brothers Inc. de
New York obteniendo los siguientes resultados:

α $\frac{25}{D}$

0,846 - 0,846

α $\frac{25}{D}$

• 96°00' - • 99°00'

n_{20}^D 1,4723 - 1,4742
residuo de evaporación: 1,6 4,5%
solubilidad: incompletamente soluble en alcohol de 95%
color: naranja o rojo naranja

Composición química

α limoneno
α decil aldehído
citral
nonil alcohol (probable)
linalol

Aceite de naranjas dulces de la Guinea Francesa

Se consignan los datos dados por Hayes "Perfums France"

d_{15}^4 0,848 - 0,852
 α_{20} 95°30' - 98°40'
 n_{20}^D 1,472 - 1,474
residuo de evaporación: 1,17 - 3,10
nº de ácido del residuo: 21,0 - 38,0
nº de ester del residuo: 92 - 160
nº de saponificación del residuo: 122 - 190
aldehidos: 1,2 - 2,9 %
solubilidad en alcohol de 90% : soluble en 4 volúmenes
solubilidad en alcohol de 95% : soluble en 0,5 volúmenes

Composición química

La composición química no difiere mucho de la del aceite de Sicilia según Neves

95 - 96 % terpenos

mirreno
d limoneno
terpinoleno ?
un terpeno ?
un terpeno alifático

1,6 % aldehidos

octil aldehido ?
nonil aldehido
decil aldehido
citral (trans sólo)

0,6 - 0,8 alcoholes

volátiles y ésteres

n nonil alcohol
n decil alcohol ?
nerol
geraniol ?
d linalol
d α terpineol
farsenol (trans)
antranilate de metilo
sesquiterpenos
fenoles

0,8 % de residuos

ácidos caprílico, palmítico y cerótico
un fitoesterol
ceryl alcohol

caroteno

un compuesto xantofílico

Aceite esencial de naranjas dulces de Brasil

El aceite proveniente de las cáscaras de las naranjas brasileñas fué estudiado por Fritzsche Brothers Inc. N. Y. dando los siguientes datos como resultado:

d_{25}^{25}	0,842 - 0,848
α_{25}	+ 94°30' - + 97°52'
n_{20}	1,4723 - 1,4747
aldehidos	0,5 - 2,2 %
residuo	2 - 4,8 %

Aceite esencial de naranjas dulces de Italia

Se produce en Sicilia, Calabria, Campagna, Apulia y Liguria.

Los de Sicilia y Calabria han sido analizados por Fritzsche Brothers Inc. N.Y. dando los siguientes resultados:

d_{25}^{25}	0,843 - 0,846
α_{25}	+ 95°50' - + 97°28'
n_{20}	1,4728 - 1,4739
Residuo de evaporación:	1,6 - 3,3 %
solubilidad:	incompletamente soluble en alcohol de 95°

Composición química

- d limoneno
- terpinoleno ?
- α terpineno ?
- n decil aldehido
- citral ?
- d linalol
- n nonil alcohol
- d terpineol
- ácido caprílico
- antranilato de metilo
- auraptene

Aceite esencial de naranjas dulces de España

Ha sido analizado por Fritzsche Brothers Inc. N.Y. los aceites provenientes de naranjas de Valencia y de Murcia con los siguientes resultados:

Valencia:	d ₂₅ 25	0,817 - 0,862
	α 25	+ 90°00' + 93°27'
	n ₂₀	1,4750 - 1,4766
	residuo de eva- poración:	6,6 - 9,6 %
Murcia:	d ₂₅ 25	0,856 - 0,867
	α 25	+ 85°40' + 51°40'
	n ₂₀	1,4772 - 1,4755

residuo de evaporación: 16,3 - 31,4 %

El anormal α es causado por el exceso de residuo.

De acuerdo con Arenas el aceite español cuando se compara con el italiano contiene menos aldehidos y un n° de saponificación alto, un color rojo más oscuro y mucho residuo.

La composición química es semejante a la italiana.

Aceite esencial de naranjas dulces de Palestina

Ha sido analizado por Fritzsche Brothers Inc. N. Y. obteniéndose los siguientes resultados:

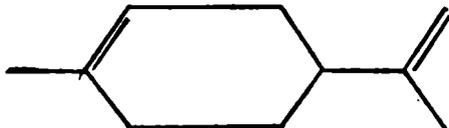
d_{25}^{25}	0,815
α_{25}	+ 96225'
n_{20}	1,4730
residuo de evaporación:	3,9
aldehidos	1,6 %
color naranja	
96 % d limonene	
trazas de d y l terpineol	
linalol	
nonil alcohol	
ésteres caprílicos	

3) Propiedades físicas y características de los compuestos hallados en aceites esenciales de naranja dulce

	Peso específico 20/4	Indice de refracción 20/D
l limoneno	0,8411	1,4749
d limoneno	0,8403	1,4727
d-l limoneno	0,8443	
β mirreno	0,791	1,4650
n heptaldehido	0,8178	1,413
n octaldehido	0,8211	1,42167
n nonilaldehido	0,8240	1,42272
n decilaldehido	0,8502	1,4287
α citral	0,8398	1,4891
β citral	0,838	1,4891
n nonilalcohol	0,8271	1,435
linalol	0,8622	1,46238
nerol	0,830	1,462
terpineol	0,9198	1,48232
ácido acético	1,04926	1,3721
antranilato de etilo	1,16775	1,58245
aurapteno		

Hidrocarburos terpénicos

Limoneno (metil 1 isopropenil 4 ciclohexeno 1)



El *levo*-limoneno se encuentra en el aceite de pino y citronella. El *dextro*-limoneno o carveno en los aceites de bergamotas, nerolí, limón y naranja.

El *inactivo* en el lemongras y mezclado con el *activo* en el aceite de cardamomo.

Es interesante destacar que el (*d-l*) se forma durante la destilación del caucho por polimerización del isopropeno.

El limoneno da reacción positiva con el reactivo de Bezzanof: MoO_3 , WO_3 , $(\text{P}_2\text{O}_5)_2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en SO_2H_2 5 % da color azul en presencia de pequeñas trazas y sirve para diferenciarlo de muchos otros terpenos.

El (*d-l*) por su tetrabromuro de P.F. 125° C.

También puede llegarse al nitroso-cloruro de P.F. 78° C., este por calentamiento solidifica y funde de nuevo a 104° C.

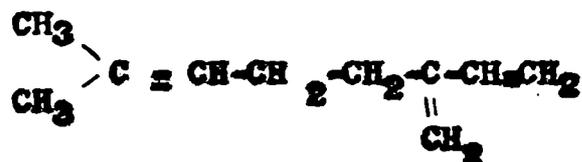
El (*d*) por su tetrabromuro que cristaliza del acetato de etilo P.F. 104° - 105° C. y $\alpha_D^{20} = +73^\circ$.

Sus nitrosocloruros tienen estas constantes:

P.F. 103° - 104° C.	$\alpha_D^{20} = +313^\circ$
P.F. 105° - 106° C.	$\alpha_D^{10} = +240^\circ 3'$

El (*l*) limoneno da un tetrabromuro que cristalizado del acetato de etilo tiene un P. F. 104° - 105° C. y $\alpha_D = -40^\circ$

Mirceno (2 metil 6 metilen 2-7 octadieno)



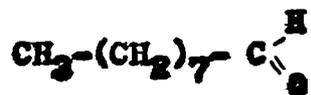
La fórmula estructural ha sido establecida por Ruzicka y Stoll. Se encuentra en el aceite de verbena, lemon grass y otros.

El mirceno es considerado más estable que su isómero el ocimeno, se polimeriza y da el dimirceno. Esta polimerización es lo que causa su solubilidad en alcohol.

Backer y Strating lo identificaron por la formación del tetrabromuro P.F. 131° C.

Según Arbusov y Abramov da un compuesto de adición con naftoquinona P.F. 80° - 81° C.

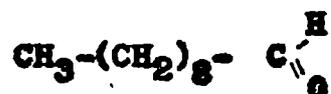
n Nonil aldehído (Pelargón a ldehído, Nonanal)



Se identifica por la formación de la 2-4 dinitrofenilhidrazona P.F. 96° C.

A 20° C. su densidad es 0,8240, y su índice de refracción 1,42272. Tiene un olor peculiar con reminiscencia^a rosas.

n Decilaldehído (aldehído cáprico, decanal)



Se observa su presencia en el aceite de naranja.

Puede caracterizarse por la formación de 2-4 dinitrofenil hidrazona P.F. 104° C. de acuerdo con Allen.

Es el principal constituyente de numerosos aceites esenciales: lemon grass (70-80 %), citronela, limón lima, etc.

Es el más importante y característico constituyente del aceite de limón.

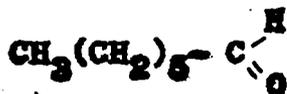
Es un líquido oleoso, ligeramente amarillo, ópticamente inactivo, con penetrante olor y sabor a limón.

Soluble en ácidos, éter cloroformo y bencina.

Por ebullición con álcalis se descompone en metilheptona y acetaldehído.

Se puede caracterizar por su 2-4 dinitro fenil hidrazona P.F. 96° - 108° C.

II Heptaldehído. (heptanal, enantaldehído)



No existe generalmente en los aceites esenciales, en cambio se lo encuentra por algunas oxidaciones que hayan tenido lugar.

Tiene un olor característico y penetrante.

Se lo usa para la imitación del cognac.

Se lo identifica por la formación de la 2-4 dinitro fenil hidrazona P.F. 108° C. de acuerdo con Campbell.

III Octil aldehído (aldehído caprílico, octanal)



Se encuentra en los aceites de lemongras y de limón especialmente. Tiene olor similar al del enantaldehído.

Oxidado con permanganato de potasio da ácido caprílico.

Stephan aisló el n. decil aldehído del aceite de las cáscaras de naranjas dulces.

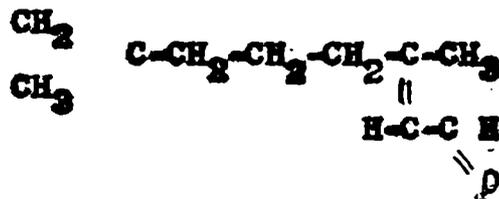
Tiene un fuerte olor que recuerda al aceite de naranjas dulces. Oxidado con permanganato da el ácido cáprico.

Citral

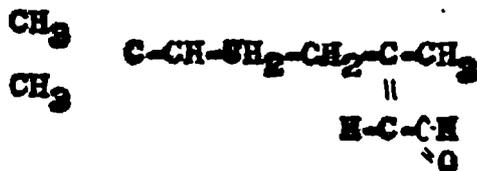
Es una mezcla de dos isómeros: a y b.

Citral a (geranial) isómero cis

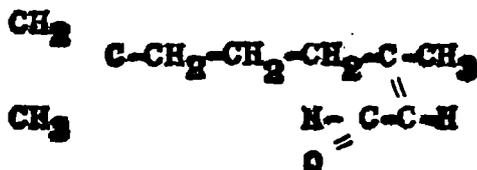
3-7 dimetil 2-7 octadien 1 al



3-7 dimetil 2-6 octadien 1 al

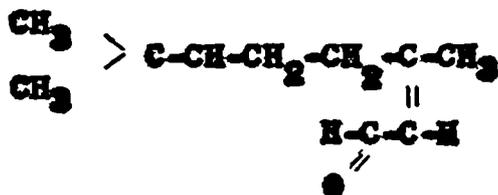


Citral b (neral) isómero trans



3-7 dimetil 2-7 octadien 1 al

3-7 dimetil 2-6 octadien 1 al



Es usado para imitar los aceites de citrus, especialmente limón y naranja.

Se lo identifica por la formación de la 2-4 dinitrofenil hidrazona P.F. 106° según Allen y también de la p. nitrofenilhidrazona P.F. 80° de acuerdo con Stephen.

n Nonil alcohol (1 nonanol)



Tiene olor que recuerda al de rosas.

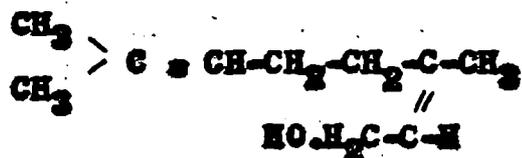
Su oxidación lleva al nonil aldehído y al ácido nonílico P.F. 12° C. En pequeñas cantidades se usa para preparar la esencia artificial de naranja.

Se puede caracterizar por la formación de varios derivados: Spath Pailer y Schmid lo hicieron como 3-5 dinitrobenzoate P.F. 52° C Dewey y Witt como fenil uretano P.F. 60° C.

Linalol

Consiste en una mezcla de 2 isómeros estructurales:

2-6 dimetil 2-6 octadecan 3 ol



Es un estereoisómero del geraniol y se encuentra en la naturaleza como mezcla de ambas formas predominando la segunda.

Se encuentra en la esencia de nerolí, petit grain, lavanda, etc. siendo su olor semejante a rosas.

Se obtiene citral por oxidación del nerol.

Se lo identifica por la formación de un tetrabromuro por adición de cuatro átomos de Br. Este tetrabromuro tiene P.F. 116° - 118° C.

También forma un feniluretano P.F. 52° - 53° C.

α Terpineol (1 metil isopropil 1 ciclohexan 3 ol)



Se puede caracterizar por la formación del fenil uretano P.F. 110° C. o por su nitroso cloruro de P.F. 107° - 108° C.

Acido acético



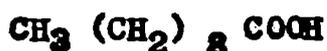
Se encuentra en los aceites volátiles generalmente bajo forma de ésteres, la mayoría de los cuales se caracterizan por su olor a frutas. Los más frecuentes son el acetato de geraniol, linalol, bor-

neol, existentes en los aceites de bergamotas, lavanda, etc.

Algunos aceites contienen trazas de ácido libre.

Se identifica por la formación del p nitro bencil acetato de P.F. 78° C. del p iodo fenil urea de P.F. 238° 239° C.; del fenil acetato de Hg P.F. 147° C.

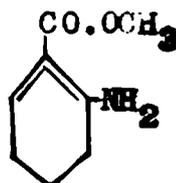
Acido cáprico



Se encuentra en el aceite de lemongras, lima, etc.

Se lo identifica como fenilhidrazida P.F. 105° C. o como capramida de P.F. 100° C.

Antranilato de metilo ácido o amino benzoico metil ester, amino benzoato de metilo



Identificado por Walbaum en el aceite de nerolí se encuentra también en muchos aceites esenciales volátiles por ejemplo en el de jazmín, ylang, naranja, etc.

Small reconoció la presencia de trazas en el aceite de naranja y limón.

Puede ser aislado del aceite esencial por solución en SO₄H₂.

En solución alcohólica concentrada tiene fluorescencia azul característica.

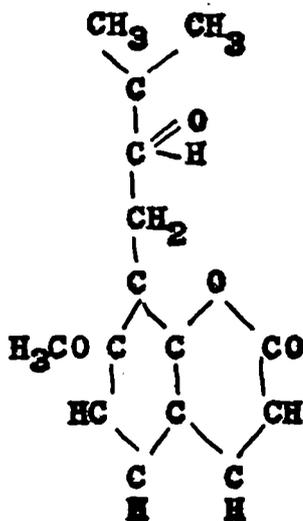
Se puede caracterizar por la preparación de derivados. El

picratos: agujas amarillas P.F. 103º - 104º C. según Freudler.

Es volátil con el calor.

Se usa en las grapas sintéticas y en las composiciones florales.

Auraptén • Meranzina



La constitución de esta cumarona fué delucidada por Böhme y sus colaboradores.

Según Böhme y Pietsch se encuentra en la naranja dulce.

Soluble en benceno, éter, cloroformo, éter de petróleo.

Tiene una absorción característica en el espectro del ultravioleta. Cristaliza en agujas de P.F. 91º C.

Aislación: Böhme y Pietsch aislaron el auraptén del aceite de naranja por ebullición y extrayendo los cristales sedimentados con éter de petróleo.

4) Métodos de extracción de los aceites esenciales

Los vegetales frecuentemente tienen aceites esenciales. Se los encuentra sobre todo en las fanerógamas.

En algunas plantas los aceites esenciales se encuentran en los frutos, cáscaras y hojas y en otras solamente en la flor.

Las esencias se pueden localizar:

- 1) En tejidos no diferenciados.
- 2) En tejidos más o menos diferenciados.

Industrialmente los aceites industriales se extraen:

- | | | |
|--------------------------------------|---|--|
| a) Por expresión | { | Procedimiento de la esponja |
| | | Procedimiento de las agujas |
| | | Prensas hidráulicas y prensa a Husillo |
| b) Por disolventes | { | Volátiles |
| | | { En frío (efleurage) |
| | | { En caliente (maceración) |
| | | No volátiles |
| c) Por destilación con vapor de agua | { | A fuego directo |
| | | Vapor saturado |
| | | Vapor seco |
| d) Por fermentación | | |

Los aceites esenciales de los Citrus se extraen por expresión de sus cáscaras.

Este procedimiento se puede usar solamente cuando los aceites existen en gran cantidad y en gotitas macrocópicas y visibles, es decir que su uso queda limitado casi exclusivamente para los Ci-

trus (limones, naranjas y bergamotas).

El procedimiento de estrujado a mano da muy mal rendimiento en aceite pues no se agota el total de la fruta, pero el producto resultante reproduce el olor de las cáscaras en una forma muy natural como no se obtiene con otros métodos.

Procedimiento de la esponja: El líquido obtenido por expresión se recoge sobre una esponja y una vez que ésta está saturada se exprime, se separan dos capas, en la superior de las cuales se halla la esencia. La mejor esencia se obtiene por este método que es usado en Sicilia y Calabria.

Procedimiento de las agujas: Se utiliza un recipiente plano de hierro blanco, con el fondo lleno de 150 agujas de latón de cerca de un centímetro de longitud. En el centro tiene una abertura circular a la que se adapta un tubo receptor también de hierro, por el que sale el aceite mezclado con el jugo de las células.

La mezcla de esencia y jugo obtenido se deja reposar en recipientes metálicos.

Se separa luego el aceite que sobrenada y se purifica por clarificación y filtración.

Prensa hidráulica y prensa a husillo: Las cáscaras son tratadas por compresión bajo fuertes presiones.

Estos aparatos permiten elevar considerablemente el rendimiento de la esencia.

Extracción por disolventes volátiles: Se disuelven las esencias en disolventes volátiles, aprovechando su solubilidad en algunos de ellos (éter de petróleo, bencol, toluol, etc.) de los que se separan luego

por destilación fraccionada.

Extracción por disolventes no volátiles: Este método se basa en la propiedad que tienen las grasas, líquidas e sólidas, de absorber con facilidad el perfume de las flores que se ponen en contacto con ellas.

Extracción por destilación con vapor de agua: Se basa en la propiedad que tienen las esencias de poseer una elevada tensión de vapor, aún a la temperatura ordinaria y de ser arrastradas por el vapor de agua a la temperatura de ebullición.

Extracción por fermentación: Se usa para obtener los aceites esenciales de las plantas en las cuales existen bajo forma de glucósidos e de otras combinaciones de las cuales pueden separarse mediante un proceso de fermentación debido a la intervención de algunas diastasas tales como la emulsina, y la miosina, que se encuentran en los vegetales que se utilizan.

5) Antecedentes del aceite estudiado

Obtenido de cáscaras de naranjas dulces cultivadas a orillas del Alto Río Uruguay en el territorio de Misiones por el procedimiento de las agujas.

Cosecha de Abril de 1951.

Rendimiento: 300 gr. de esencia por cada 1000 frutos.

II) TRABAJO EXPERIMENTAL

1) Determinaciones físicas

Peso específico

Es un importante criterio para conocer la calidad y pureza de un aceite esencial.

El peso específico 20°/20° C. es la relación entre el peso de un volumen determinado de aceite a 20° C. y el peso de igual volumen de agua a 20° C.

Para las determinaciones hechas a distintas temperaturas existen factores de corrección por cada grado de temperatura particulares para cada esencia.

Para la esencia de naranja el factor es: 0,00073

El método del picnómetro es el más rápido y conveniente y es el que se empleó.

En los aceites esenciales el peso específico está comprendido entre 0,696 y 1,183 a 15° C.

Promediando varias determinaciones y haciendo la corrección de la temperatura se obtuvo

20°
D S 0,850
20°

Índice de refracción

Se emplea el refractómetro de Abbe que da resultados satisfactorios para valores comprendidos entre 1,3 y 1,7 en análisis de rutina de aceites esenciales.

Se suele dar el índice de refracción a 20° C. y para distintos valores de temperaturas se usa un factor de corrección que en el caso del aceite esencial de naranja dulce es igual a 0,00045.

Efectuándose la determinación se obtuvo:

$$n_{D}^{20} = 1,4738$$

Rotación óptica

Se determina por medio de los polarímetros, el más usado es el de Lippich.

Se acostumbra usar luz de sodio y la temperatura de 20° C.

Si se opera a distintas temperaturas, como los citrus contienen terpenos de alto poder rotatorio se usa un factor de corrección por grado de diferencia.

Para la naranja dulce este factor es: 0,22.

Hecha la determinación se obtuvo:

$$\alpha_{D}^{20} = 96,05$$

Solubilidad en alcohol

Como la mayoría de los aceites esenciales son muy poco solubles en agua y son miscibles en alcohol absoluto es posible determinar el nº de volúmenes de alcohol diluido requerido para la completa solubilidad de un volumen de aceite.

Los aceites ricos en compuestos oxigenados son más fácilmente

te solubles en alcohol diluido que los rices en terpenos.

La edad del aceite y la polimerización hacen variar la solubilidad. En las determinaciones se suele usar alcohol de 50%, 60%, 70%, 80, 90% y 95%.

En este caso se trabajó a 20° C. y se empleó alcohol de 70%, 80%, 90% y 95% obteniendo usando 1 ml. de aceite esencial y hasta 10 ml. de alcohol:

Con alcohol de 70 %	Insoluble
Con alcohol de 80 %	Insoluble
Con alcohol de 90 %	Al agregar 5 ml. deja el aspecto aceitoso y se pone ligeramente opalescente, aspecto que mantiene hasta el agregado de 10 ml.
Con alcohol de 95 %	Al agregar 1 ml. deja el aspecto aceitoso y es claramente soluble hasta el agregado de 10 ml.

Residuo de evaporación a 100° C.

Es el porcentaje de aceite no volátil a 100° C.

Valores bajos indican la posibilidad de adición de terpenos u otros componentes volátiles.

Valores altos indican la adición de aceites fijos o sesquiterpenos de alto punto de ebullición.

Colocando el aceite a baño maría hasta pesada constante se obtuvo un residuo de:

14,74 %

Resumen de los datos hallados en las determinaciones físicas

Peso específico	D_{20}^{20}	0,850
Rotación óptica	α_D^{20}	+ 96,05
Índice de refracción	n_D^{20}	1,4738
Solubilidad en alcohol	70%	Insoluble
	80%	Insoluble
	90%	Aspecto aceitoso desaparece al agregar 5 ml. y la opalescencia no desaparece con el agregado de 10 ml.
	95%	Desaparece el aspecto aceitoso al agregar un ml. y pasa a ser claro.
Residuo de evaporación		14,74 %

Destilación al vacío, con columna rectificadora tipo Longenecker

Se destilaron 426,900 gr.

Frac- ción	Peso en gr.	Temp. ba- no aceite	Temp. columna	Presión mm. Hg	Temp. desti- lación °C.	Indice de re- fracción 28°C.
1	0,874	90	72	30	66 - 74	1,4662
2	5,341	95	74	30	74 - 76,4	1,4678
3	8,044	95	76	30	76,4- 79	1,4685
4	15,474	95-100	79-81	30	79 - 80	1,4688
5	15,998	100	81	30	80	1,4688
6	15,852	100	81	30	80	1,4688
7	13,979	100	82	30	80 - 80,5	1,4688
8	16,156	100	82	30	80,5	1,4688
9	16,639	100	82	30	80,5	1,4688
10	15,680	100	83	30	80,5- 80,7	1,4688
11	15,174	100	83	30	80,7	1,4688
12	17,271	100	83	30	80,7	1,4688
13	14,964	100	83	30	80,7	1,4688
14	15,262	105	86	30	81	1,4688
15	17,478	105	86	30	81	1,4688
16	14,765	105	86	30	81	1,4688
17	16,493	105	86	30	81	1,4688
18	15,334	105	86	30	81	1,4688
19	17,757	105	86	30	81	1,4688
20	17,408	105	86	30	81	1,4688
21	9,296	105	86	30	81	1,4688
22	15,064	105	63	10	57 - 58,5	1,4688
23	14,759	100	68	10	58,5-59	1,4688
24	16,584	95-100	68	10	59	1,4688
25	12,531	95-100	68	10	59	1,4688
26	15,505	95	68	10	59	1,4688
27	12,572	95-105	72	10	59	1,4688
28	1,028	145-160	77	1-2	42 -57	1,4635
29	0,910	160	82-85	1-2	58 -59,5	1,4560
30	1,456	166	86	1-2	61	1,4530

Ambito de destilación

Se destilaron a presión normal 10 ml del aceite en un balón de destilación y se anotaron las temperaturas a que destilaba cada cm^3

ml.	Temperatura a C.
1	173
2	173
3	173
4	173,5
5	174
6	174
7	174
8	174
9	176
9,3	176

Destilación al vacío, con columna rectificadora tipo Longenecker.

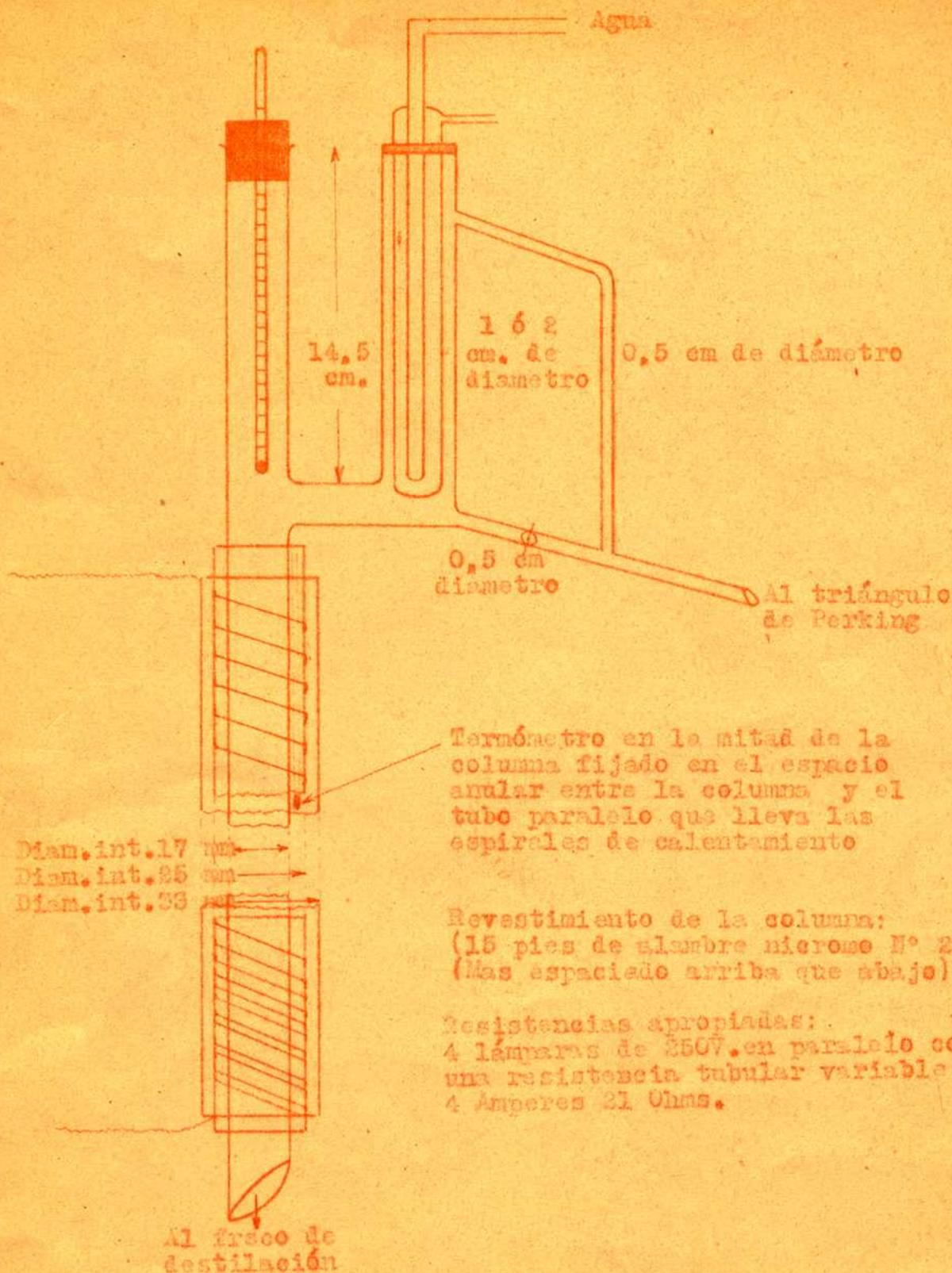
La columna es de vidrio Pyrex permitiendo la visibilidad de la operación.

Tiene 90 cm. de altura y 17 mm. de diámetro interno y está empacutada con hélices de una vuelta en 60 cm. de longitud.

Longenecker aplicó la columna calentada eléctricamente y rellena (E.H.P.) con un dispositivo para reflujo total y colección de destilado para la destilación fraccionada de mezclas de ésteres grasos.

Para reducir pérdidas de calor y mantener las condiciones

COLUMNA RECTIFICADORA TIPO LONGMECKER



BOBILARIO DE ANALITICA



— Temperaturas de ebullición
— Índices de refracción

25
20
15
10
5

de destilación la columna se calienta eléctricamente con 17 pies de alambre de micromo (N° 22) arrollado en un tubo de Pirex de 25 mm. todo a lo largo de la parte empacitada. Esta camisa de calentamiento se protege y aísla con un tubo pirez de 33 mm. de diámetro.

El control de la temperatura de la columna se lee en un termómetro colocado entre la camisa calentada y la columna y es fácilmente regulable con resistencias externas.

En el extremo está la cabeza de la columna con un termómetro.

Los vapores ascendentes llegan al bulbo del termómetro y pasan luego a un condensador.

Con una llave de 3 mm. se regula la recolección del destilado, está abajo del condensador, con una conexión separada para permitir el mantenimiento de bajas presiones cuando la llave está cerrada. La temperatura del vapor en la cabeza de la columna debe ser siempre (excepto hacia el final de la destilación) aproximadamente igual al punto de ebullición del material que se recoge .

En condiciones ideales de operación esta temperatura es un índice exacto de la eficiencia del método de fraccionamiento.

La velocidad de destilación se controla con una llave en la cabeza de la columna. La llave está cerrada al empezar la destilación y a menudo durante la recolección de las fracciones intermedias (lo que está indicado por las fluctuaciones de la temperatura en la cabeza de la columna) para permitir obtener el equilibrio entre las fases líquido y vapor.

La eficiencia máxima se obtiene por una regulación de las temperaturas del baño y de la columna de manera tal que no exista nunca acumulación visible de líquido en la parte rellena de la colum-

na.

Se usan frascos de destilación cambiabiles.

La base de la columna está conectada a un frasco de fondo redondo. Este se sumerge en un baño de aceite lo más profundo posible.

El calentamiento del mismo se controla mediante un termómetro cuyo bulbo está colocado en el fondo del baño.

Para destilar aproximadamente 50 gr. de ésteres de una grasa simple se emplean 4 o 5 horas y para una mezcla más compleja 7 a 8 horas pero aún con este largo período de calentamiento los ésteres no saturados residuales no sufren descomposición mayor que cuando se utiliza un bulbo de Willstatter.

Espectro de absorción en el ultravioleta del aceite en estudio

Se empleó el espectrofotómetro Beckman modelo B.V. fotoeléctrico con equipo de cuarzo y fuente luminosa (lámpara de H) para las determinaciones en el ultravioleta.

Las observaciones fueron hechas con el Dr. Alejandro Paladini en el Institute de Investigaciones Bioquímicas de la Fundación Campomar.

Las curvas de extinción se han trazado ubicando las extinciones o coeficientes de absorción o densidades ópticas en ordenadas y las longitudes de ondas correspondientes expresadas en $m\mu$ milimicras en abscisas en orden creciente de izquierda a derecha.

En general se usa la representación anotando las longitudes de onda en sentido inverso, crecientes de derecha a izquierda, según el esquema general de las ondas en que el ultravioleta se ubica a la derecha.

CURVA DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

Solucion en etanol de naranja 5 ‰



Pero algunos autores por ejemplo Van Os y Bykstra usan este método. Las curvas han sido determinadas leyendo las densidades ópticas correspondientes a longitud de onda cada 5 milim o cada 10 milim.

Long. de onda $m\mu$	Solución en etanol de aceite esencial de naranja 5 g/ccc
230	1,40
235	0,950
240	0,450
245	0,170
250	0,050
255	--
260	0,020
270	0,025
280	--
290	--
300	--
310	--
320	--
330	--
340	--
350	--

2) Determinaciones químicas

Los métodos usados en estas determinaciones son en su mayoría los dados por Guenther en " The Essential Oils " Tomo I pág. 263 y sig.

NUMERO DE ACIDO

La mayoría de los aceites esenciales contienen sólo pequeñas cantidades de ácidos libres.

El número de ácido o índice de ácido se define como el número de mg. de HOK requeridos para neutralizar los ácidos libres de un gr. de aceite.

Se deben emplear ácidos diluidos pues muchos ésteres normalmente presentes en los aceites esenciales se saponifican aún en frío en presencia de álcalis fuertes.

El número de ácido aumenta con la edad de los aceites y también por la oxidación de los aldehidos y la hidrólisis de los ésteres.

El cálculo se hace con las siguientes fórmulas:

$$\text{n}^{\circ} \text{ de ácido} = \frac{5,61 (\text{n}^{\circ} \text{ de cc. HOK } 0,1 \text{ N})}{\text{peso de la muestra en gr.}}$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ de ácido} = \frac{28,05 (\text{n}^{\circ} \text{ de cc. de HONa } 0,5 \text{ N})}{\text{peso de la muestra en gr.}}$$

El promedio obtenido en varias determinaciones es:

$$\text{n}^{\circ} \text{ de ácido} = 0,824$$

$$\text{ácidos libre} = \frac{\text{PM ácido. n}^{\circ} \text{ cc. HONa } 0,1 \text{ N}}{100 \text{ peso del aceite en gr.}} = 0,09 \%$$

Se usa el P.N. del ácido acético.

INDICE DE ESTER

El índice de éster se define como el nº de mg. de HOK necesarios para saponificar completamente un gr. de aceite.

Como muchos ésteres de los aceites esenciales son ésteres de ácidos monobásicos, el proceso de saponificación se puede representar por la siguiente ecuación:



donde R y R' pueden ser radicales alifáticos, aromáticos o alicíclicos o también un átomo de H.

Procedimiento: En un frasco de saponificación ácido resistente de 100 cc. pesar alrededor de 1,5 gr. de aceite. Agregar 5 ml. de alcohol 95% (neutro) y 3 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína y neutralizar los ácidos libres con una solución standard acuosa de HONa 0,1 N.

Agregar luego 10 ml. de solución alcohólica 0,5 N de HONa medidos cuidadosamente.

Ajustar el tapón con un tubo de un metro de largo y un cm. de diámetro y calentar a reflujo el contenido del frasco durante una hora en baño de vapor.

Titular el exceso de álcali con solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N.

Se lleva a cabo una determinación en blanco observando las mismas condiciones pero omitiendo el aceite.

La diferencia entre las cantidades de ácidos usados en la actual determinación y en la en blanco da la cantidad de álcali usada para la saponificación de los ésteres.

El cálculo se hace con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de éster} = \frac{28,05 \cdot \text{n}^{\circ} \text{ cc HONa } 0,5 \text{ N gastados en saponif.}}{\text{gramos de muestra}}$$

El promedio obtenido de varias determinaciones es:

$$\text{Índice de éster} = 2,73$$

$$\% \text{ éster} = \frac{\text{P.M. del éster} \cdot \text{n}^{\circ} \text{ éster}}{561,04} = 0,95 \%$$

Se considera el P.M. del acetato de linalilo

DETERMINACION DE LOS ALCOHOLES (acetilación)

El método usado consiste en transformar los alcoholes en los correspondientes ésteres acéticos mediante la ebullición con anhídrido acético y determinar el índice de saponificación del producto acetilado.

Procedimiento: 10 gr. de esencia se tratan con 10 gr. de anhídrido acético y 2 gr. de acetato de Na. Se calienta en baño de aceite a ebullición suave cuatro horas. Se enfría y se agregan 50 ml. de agua destilada, se decanta y se lava con agua hasta reacción neutra. Se seca con SO_4Na_2 anhidro. Se pesan 2 gr. del aceite acetilado y se hace el índice de saponificación.

El cálculo se hace con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ alcohol } = \frac{N \cdot N/g}{p - (N \cdot 0,021)} \cdot 120$$

donde N es el nº de cc. de HOK 0,5 N en solución alcohólica utilizados en la saponificación; p es el peso de la esencia acetilada, N es el peso molecular del alcohol considerado y 0,021 un factor de corrección debido a la introducción del grupo acetilo en la esencia primitiva.

El promedio obtenido de varias determinaciones es; usando

g 5,202 de aceite	N = 0,03 ml
g 3,504 " " "	N = 0,05 "

$$\% \text{ linalol } = 1,1$$

DETERMINACION DE ALDEHIDOS Y CETONAS

Se emplearon los métodos de la hidroxilamina y de la fenilhidracina dando resultados concordantes.

1º) Con fenilhidracina (U.S.A. Pharmacopeia 10th ed. pág. 260)

Se coloca una cantidad pesada del aceite (aproximadamente 10 gr.) en un erlenmeyer de 200 ml., 10 ml. de solución alcohólica, 10% de fenilhidracina (no más oscura que amarillo pálido) y se dejan en contacto 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregan luego 3 gotas de solución 1 c/co de metilorange y se valora con ClH 0,5 N.

Si hubiera dificultad para apreciar el punto final se transvasa a una ampolla de decantación, después de agregar exceso medido de ClH 0,5 N. Se separa la parte alcohólica y lava la aceitosa con H₂O destilada y añaden las aguas de lavado al líquido alcohólico.

Se titula entonces con álcali 0,5 N.

Se lleva un blanco paralelo para conocer el consumo de ácido por la solución del reactivo.

La diferencia entre las dos determinaciones corresponde a la fenilhidracina combinada con el carbonilo (a)

Se usa la fórmula:

$$\% \text{ producto carbonílico } = \frac{a \cdot X}{20 \cdot s}$$

donde: s g peso del aceite usa de

X g peso molecular del producto carbonílico (aldehído decílico).

El promedio obtenido de varias determinaciones es:

g. de aceite 25,006 a g 4 ml.

% producto carbonílico = 1,21

2º) Con hidroxilamina (técnica del Dr. Montes)

Se usa como reactivo solución al 10 % en alcohol de 80º de elerhidrate de hidroxilamina puro neutralizado con metilorange.

Se pesan en un erlenmeyer una cantidad adecuada de aceite (25 gr.) , se agrega alcohol y se neutraliza el metilorange, dejando un testigo paralelo, se agrega un exceso de solución reactivo (20 ml.) y se deja en contacto por 24 horas a temperatura ambiente con agitación ocasional. Luego se pasa a un embudo de decantación arrastrando con 100 ml. de agua destilada; se decanta y pasa el líquido hidroalcohólico a un erlenmeyer, se lava el aceite con 50 ml. de H₂O destilada y se une ese líquido de lavado con el líquido alcohólico se-

parado.

Se valora entonces la acidez libre con una solución de HONa 0,5 N, el viraje se compara con el testigo al que se le agrega también 150 ml. de H_2O .

Para los cálculos se emplea la misma fórmula del método anterior.

Para $S =$ g 10,028 de aceite a g 1,58 ml.

RESUMEN DE LOS DATOS HALLADOS EN LAS DETERMINACIONES QUIMICAS

Indice de ácido	0,824
Acidos libre (en ácido acético)	0,09 %
Indice de ester	2,73
% de acetato de linalilo	0,95 %
Alcoholes (linalol)	1,1 %
Aldehidos e cetonas (aldehido decílico)	1,21 %

3) Aislamiento e identificación de los componentes

Por destilación fraccionada en la columna de Longenecker se obtuvieron distintas fracciones y de cada una de ellas se reconoció su composición por diversos métodos.

Para reconocer los hidrocarburos que son los componentes neutros de los aceites esenciales se forman los derivados bromados, nitrosocloruros y nitrositos correspondientes y se determinan sus constantes: peso específico, punto de fusión, etc.

Obtención de los derivados bromados: La fracción a analizar se diluye en cuatro partes de ácido acético. A esta solución bien enfriada se le agrega gota a gota una solución de ácido acético saturada con Br hasta que no hay decoloración.

Luego de un largo reposo en la heladera se separan los cristales.

Se hace cristalizar en éter.

Técnica dada por Wattiez et Sternon (loc. cit.) pág. 130 (1942).

Obtención de los nitrosocloruros: Se mezclan 3 cc. de la esencia con 4 cc. de nitrito de amilo y 7 cc. de ácido acético cristalizante. Se coloca todo en mezcla de sal y hielo.

Luego de enfriado se agrega gota a gota agitando y enfriando 7 cc. de una mezcla de volúmenes iguales de ClH conc. y ácido acético cristalizante. Poco a poco se deposita el nitrosocloruro, polvo cristalino blanco que se lava con alcohol.

Se purifican los cristales con cloroforme y se reprecipitan de esta solución con alcohol metílico.

Técnica dada por Watties et Sternon (loc. cit.) pág. 130 (1942).

Obtención de los nitrositos: Disolver 5 ml. de la fracción en 10 ml. éter de petróleo.

Preparar una solución de 5 gr. de NO_2Na en 8 ml. de agua.

Cuidadosamente agregar la segunda solución sobre la primera y añadir gradualmente y agitando 8 ml. de ácido acético glacial para la liberación del ácido nitroso. Filtrar por succión el precipitado, lavar con agua, luego con alcohol metílico y purificar por repetidas disoluciones en cloroformo. Precipitar con alcohol metílico.

Técnica de Wallach y Gildemeister (Guenther T. II loc. cit.)

Se identificaron los siguientes hidrocarburos:

δ limoneno

En las fracciones 5^a hasta la 27^a (376,008 gr.)

Líquido móvil de olor agradable

d_{25}^4	0,8358	d_{20}^{20}	0,8395	promedio de todas las reacciones
n_D^{28}	1,4687	n_D^{20}		

Se caracterizó por su tetrabromuro (técnica de Watties et Sternon) P.F. 104° C. (corresponde al δ -limoneno).

Por la formación del nitrosecloreuro (técnica de Watties et Sternon) P.F. 104° C.

Otro hidrocarburo

En la fracción 2 (5,341 gr.)

d_{25}	0,8415	d_{20}^{20}	0,8452
n_D^{28}	1,4678	n_D^{20}	1,4714

Se usó la técnica de formación de nitrosito de Wallasch y Gildemeister dió precipitado pero muy poca cantidad y no pudo determinarse su P.F. Siguiendo la técnica de Wattiez y Sternon. Se formaron los derivados bromados; se obtuvieron cristales de P.F. 78° C.

Luego puede ser una mezcla de mirceno y felandreno. La poca cantidad de sustancia impidió precisarlo.

Aldehidos

Su presencia se reconoció mediante las siguientes reacciones:

Reacción de Schiff: Se agregan algunas gotas de aldehidos a 1 ó 2 ml. del reactivo de Schiff (fucsina decolorada). Se produce recoloración roja violácea rápidamente.

La identificación de los aldehidos se hizo mediante la 2-4 dinitro-fenilhidrazona.

Se preparó según Staudinger: Se disuelven 1 gr. de 2-4 dinitrofenilhidracina en 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 15 ml. de alcohol de 50°, se deja reposar 1 hora y se filtra. Se agrega la fracción conteniendo el aldehido disuelto en alcohol. Se deja por una noche, se filtra y se determina el P. F.

Aldehida decílica

En la fracción 30 (1, 456 gr.)

d_{25}^4	0,887	d_{20}^4	0,8907
n_D^{25}	1,4530	n_D^{20}	1,4566

líquido incoloro de olor penetrante.

Reacción de Schiff: positiva

2-4 dinitrofenilhidrazona P.F., 104° C.

Otro aldehído

En la fracción I (0,874 gr.)

d_{25}^4	0,872	d_{20}^4	0,8757
n_D^{25}	1,4652	n_D^{20}	1,4688

Reacción de Schiff : positiva

2-4 dinitrofenilhidrazinas: se obtuvieron cristales pero por la pequeña cantidad de que se disponía no pudo determinarse el P.F.

Por sus propiedades físicas puede suponerse sea aldehído heptílico.

Alcoholes

Reacción cualitativa de Burgess (The Analyst 1900 -265).

Mezclando una gota de la fracción con una gota de solución de sulfato de Hg al 10% en ácido sulfúrico al 25% se obtiene coloración rojo violácea.

Mezclando la fracción con igual cantidad de isocianato de fenilo se obtiene cristales de fenilureteno correspondiente.

Alcohol de la fracción 28

En la fracción 28 (1,028 gr.)

d_{25}	0,916	d_{20}^{20}	0,9197
n_D^{28}	1,4635	n_D^{20}	1,4671

líquido incoloro de olor aromático.

Reacción de Burgess: positiva.

Feniluretano de P. F. > 56° C.

Sus propiedades corresponden a las del linalol.

Alcohol de la fracción 29

En la fracción 29 (0,910 gr.)

d_{25}	0,872	d_{20}^{20}	0,8757
n_D^{28}	1,4560	n_D^{20}	1,4596

líquido incoloro de olor aromático.

Reacción de Burgess: positiva.

Feniluretano de P. F. 46° C.

Por sus propiedades se asemeja al nonilalcohol aún cuando su feniluretano tiene P.F. inferior al del nonilalcohol. Podría ser mezcla de nonilalcohol con linalol (de la fracción anterior).

Residue (40,273 gr.)

Alcoholes:

Determinación de los alcoholes primarios por ftalización.

Schimmel Co. Ber. October 29 (1912)

Los alcoholes primeros y segundos forman a 10° C. con el anhídrido ftálico, ftalatos ácidos, los segundos necesitan más tiempo para formarse.

En un frasco de acetilación se colocaron 2 gr. de anhídrido ftálico, 2 gr. de aceite (residuo) y 2 ml. de benceno.

Durante 2 horas se calienta a reflujo en baño maría agitando frecuentemente.

Se enfría y se agrega cantidad medida de HONa 0,5 N (50-60 ml.) agitando durante unos minutos, luego se titula el álcali no combinado. Paralelamente se hace el ensayo en blanco.

Se conoce el por ciento de alcoholes primarios con esta fórmula:

$$\% \text{ alcohol } = \frac{\text{P.M. alcohol (b- a)}}{20 \cdot \text{peso de la muestra}}$$

donde: b = ml. de HONa 0,5 N gastados en el ensayo en blanco

a = ml. de HONa gastados con la muestra

P.M. = peso molecular de geraniol = 154,14

El promedio de dos determinaciones dió:

$$\% \text{ geraniol } = 46,5$$

Identificación de los alcoholes 1^{os}

El líquido proveniente de la ftalización se alcaliniza y se trata con éter de petróleo para extraer el resto de esencia que pudiera contener. Al líquido alcalino se le neutraliza con ClH 0,5 N al tornasol para liberar los ésteres que se extraen con éter.

Se enfría a - 5° C. y se separan los cristales de ftalato ácido.

Se se obtuvieron cristales sino unas gotas aceitosas.

Se trató de formar entonces el ftalato doble de plata, agregando al ftalato ácido un ml. de NH_3 ; se agregan luego 10 ml. de agua, 25 ml. de alcohol y 3 ml. de NO_2Ag 0,1 N. El precipitado cristalino se filtra y se lava con alcohol, se seca al aire y se purifica disolviendo en benceno y precipitando con alcohol metílico.

Tampoco se obtuvieron cristales.

Saponificación

Se desdoblan los ésteres en ácidos y alcoholes.

El residuo de la destilación se saponifica con una solución alcohólica de HOK 200 ml. durante dos horas y media en baño maría.

El producto de la saponificación se trata con 200 ml. de agua para extraer los ácidos al estado de sales de potasio y el exceso de HOK y con 100 ml. de éter para extraer los alcoholes.

Investigación de los ácidos

A la fracción acuosa, alcalina se la neutraliza con ácido sulfúrico con naranja de metilo, y se destila de acuerdo al método de Leffmann, Bean y Polenske.

El resultado de la destilación se recoge en un embudo con papel de filtro, donde quedan los ácidos grasos insolubles y los solubles pasan a un matraz, destilándose hasta tener 110 ml.

Se hizo la titulación con HONa N/10.

Ácidos volátiles solubles: Se gastaron 0,3 ml. de HONa 0,1 N

expresado en ácido acético: 0,012 %

Ácidos volátiles insolubles: Se gastaron dos gotas de HONa 0,1 N.

Identificación de los ácidos solubles

Método de Kamm por medio de la toluidina.

La porción destilada que contiene los ácidos grasos solubles (ya neutralizada) se lleva a sequedad.

En un tubo de ensayo se colocan 0,4 gr. de las sales de los ácidos grasos, 1 gr. de paratoluidina y 0,4 ml. de ácido clorhídrico concentrado, se calienta con llama pequeña evitando sobrecalentamiento.

Se enfría y se agregan 5 ml. de alcohol etílico hirviendo vertiéndole todo sobre 50 ml. de agua caliente. Se hierve hasta reducir el volumen a 10 ml.

Se filtra en caliente, cristalizando en el filtrado la toluidina. Si los cristales resultan amarillos se redisuelve en agua caliente y se vuelve a filtrar.

Hailbron (loc. cit.) da como P. F. del acetyl derivado de la paratoluidina 153° C.

Los cristales obtenidos tenían P.F. 152° C.

Luego el ácido combinado que contiene el residuo de la destilación es ácido acético.

Investigación de los alcoholes combinados

La fracción etérea que contiene los alcoholes se calienta a baño maría para eliminar el éter.

Se desecan luego los alcoholes con sulfato de sodio anhidro y se pesan: 5,645 gr.

Aldehidos

Se investigaron los aldehidos del residuo formando la 2-4

dinitrofenilhidrazona correspondiente.

Haciendo la cromatografía del botón hallado (pues no dió los cristales característicos de la 2-4 dinitrofenilhidrazona) se comprobó la existencia de la aldehído ácídica y otro compuesto carbónico con banda anaranjada y distinto R.F.

Antranilato de metilo

Agitar con ácido sulfúrico en frío la esencia, se disuelve.

Alcalinizar y separar con éter el antranilato de metilo, dió fuerte olor y fluorescencia.

Se siguió el método del Dr. Montes: Se agitan 2 gra. del aceite por cuatro veces con diez ml. de alcohol de 40%, cada vez por 10 min. Se centrifuga la emulsión. Se pipetea el líquido alcohólico claro. Los líquidos alcohólicos reunidos se centrifugan si presentan opalescencia para obtener líquido claro y en un matracillo de 50 ml. se enrasa con alcohol de 40%.

Para la determinación se toma una parte alícuota (5 ml.)

Se diazota a la temperatura ambiente agregando 1 ml. de solución al 1% de NO_2Na y 1 ml. de ácido acético cristalizante. Se espera 10 minutos y se agrega 1 ml. de solución amoniacal saturada de ácido R (ácido beta 2-3-6 naftil di sulfónico). Se obtiene una bella coloración rojo anaranjada.

Ensayado el método dió resultado positivo.

Auraptene

Por calentamiento prolongado del residuo, extrayendo con acetona y redisolviendo con éter de petróleo se obtuvieron cristales de P.F. 70° C. Probablemente se trata de Auraptene.

4) Resumen de las características y composición del aceite de naranja dulce estudiado.

Planta utilizada	naranja dulce
Zona de cultivo	Territorio de Misiones, Alto Río Uruguay
Cosecha	1951
Método de extracción	procedimiento de las agujas
Rendimiento	300 gr. por cada 100 frutos
Color	ámbar
Olor	Característico a naranja
Sabor	picante
Aspecto	límpido
Residuo de evaporación	14,74 %
Solubilidad en alcohol de 80°	insoluble
" " " " 90°	5 ml.
" " " " 95°	1 ml.
Peso específico $^{20/20}$	0,850
Índice de refracción n_D^{20}	1,4738
Poder rotatorio α_D^{20}	96,05
Índice de ácido	0,824
Índice de éster	2,73
Ácidos libre (en acético)	0,09%
Esteres (en acetato de linalilo)	0,95%
Aldehidos (en aldehido decílico)	1,21 %
Alcoholes (en linalol)	1,1 %

Componentes identificados sobre la esencia

Hidrocarburos:

Limoneno	88,09 %
Otro hidrocarburo terpénico	1,28 %

Aldehidos

Aldehida decílica	0,341 %
Otro aldehido (heptílico ?)	0,205 %

Alcoholes:

Linalol	0,241 %
Otro alcohol	0,213 %

Determinaciones sobre el residuo de la destilación de la esencia

Acidos combinados solubles (acético)	0,012 %
Alcoholes combinados	5,645 gr.
Aldehida decílica	
Antranilato de metilo	rastros
Aurapteno ?	

CONCLUSIONES

El aceite esencial de naranja dulce estudiado, proveniente del territorio de Misiones, tiene un alto residuo de evaporación, cosa que también ocurre, según lo consigna la bibliografía con el aceite de naranja dulce de España (Valencia).

Por sus otras propiedades físicas, lo mismo que por la composición química presenta mucha analogía con el aceite de naranja dulce de Italia.

El aurapteno se encuentra, según la bibliografía consultada únicamente en el aceite italiano y en el estudiado en este trabajo se halló una sustancia que por sus propiedades podría ser el aurapteno.

Como se ha dejado expresado en páginas anteriores, los valores obtenidos se podrían modificar con la naturaleza del suelo, el método de extracción, etc.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Guenther E. - "The essential oils" I II III 1948-1951
- 2.- Wattiez et Sternon.- "Elements de chimie vegetale" 1942 pág. 130-634
- 3.- Kamm O.- "Análisis orgánico cualitativo" 1930
- 4.- Villavecchia V. "Tratado de química aplicada" 1944 II pág. 465
- 5.- Zappi E. - "Tratado de química orgánica" 1942 II pág. 761
- 6.- A.O.A.C. vol. XIII N° 3
- 7.- Ullmann - Enciclopedia de química industrial-V
- 8.- Montes A. - "Comunicación personal"
- 9.- Wallach Otto - Liebigs Ann. 230 (1885), 275 (1893), 356 (1907)
- 10.- Karrer -"Química orgánica" 1940 pág. 224
- 11.- Parry E. "The essential oils"
- 12.- Grignard V. - "Traité de chimie organique" 1940
- 13.- Sturla A. - " Los aceites esenciales" - Dirección cultivos especiales. Ministerio de Agricultura de la Nación 1945
- 14.- Wattstein R. - " Tratado de botánica sistemática" 1944
- 15.- Heilbron L.M. - "Dictionary of organic compounds" 1934
- 16.- Allen's - Commercial org. analysis IV
- 17.- Sánchez - Farmacopea Nacional Argentina" 1943
- 18.- Staudinger -"Introducción al análisis orgánico" 1935
- 19.- Schimmel S. Co.- Ber. April (1897) 19; October (1897) 22; April(1902) 24; October (1902) 33

Adolfo Spante

Carmen Baquer de Martinez