

Tesis de Posgrado

Composición química del aceite esencial de poleo (*Mentha pulegium*), original de Misiones

Bechstein, Ernesto L.

1953

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:

Bechstein, Ernesto L.. (1953). Composición química del aceite esencial de poleo (*Mentha pulegium*), original de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0746_Bechstein.pdf

Cita tipo Chicago:

Bechstein, Ernesto L.. "Composición química del aceite esencial de poleo (*Mentha pulegium*), original de Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0746_Bechstein.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE POLEO
(MENTHA PULEGIUM), ORIGINAL DE MISIONES

ERNESTO L. BECHSTEIN

TESIS

R E S U M E N

- 1 9 5 3 -

TESIS 740

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE POLEO
(MENTHA PULEGIUM), ORIGINAL DE MISIONES

R E S U M E N

El vegetal cuyo aceite esencial se ha estudiado en este trabajo corresponde a la especie "Mentha pulegium L.", de la familia de las Labiadas, y ha sido cultivado y destilado (por arrastre con vapor de agua) en Misiones en el año 1951.

Debido a la semejanza de este aceite con el aceite esencial de poleo americano -proveniente de "Hedeoma pulegioides (L.) Pers.", también de las Labiadas- se han incluido en la parte de "Antecedentes bibliográficos" las propiedades fisicoquímicas, la composición y demás características de la esencia de poleo americano. También se enumeran los componentes hallados en los distintos aceites de poleo, dándose para cada uno de ellos sus características físicas y químicas, y la forma en que fueron identificados por los diversos autores.

La parte bibliográfica se ha completado con una somera descripción de los métodos de obtención o extracción de aceites esenciales.

Propiedades fisicoquímicas del aceite esencial
de poleo de Misiones

Líquido de color amarillo oscuro, algo anaranjado; con olor aromático muy pronunciado, algo picante y parecido al de la menta, pero no tan dulce como ésta; de sabor picante, amargo, astringente y persistente, queda finalmente recordando a la sensación de frescura que produce el mentol.

Peso específico $_{22}^{22}$:. 0,9341
Rotación óptica $_{D}^{22,5}$:. + 15°0'
Indice de refracción $_{D}^{23}$:. 1,4860
Residuo a 100° :. 12,5 %
Punto de congelación :. a -9° no congela

Solubilidad: soluble en 0,5 de alcohol 96°
 soluble " 0,7 " " 90°
 turbio " 0,5 " " 80°
 soluble " 1 " " 80°
 insoluble" 10 " " 70°

Ambito de destilación: (sobre 10 ml. esencia)
 los primeros 2 ml. destilan entre 190°-210°
 " siguientes 6,5 ml. " " 210°-221°

Absorción en el ultravioleta:

Presenta un máximo acentuado en la zona próxima a los 2.550 Å, aproximadamente; la absorción es mínima después de los 2.900 Å. El máximo coincide con el de la pulegona.

Destilación analítica:

200 gr. de la esencia se sometieron a la destilación al vacío en la columna de Longenecker (columna con relleno, calentada eléctricamente y provista con una modificación para reflujo total y colector desmontable para el destilado). Se han obtenido 12 fracciones a la presión de 10 mm; 1 a 2mm y 3 fracciones a la presión de 3 mm.

De los 200 gr. de la esencia unos 15 gr. (o sea 7,5 %) destilaron rápidamente para llegar a la temperatura de 94,5° (10 mm.), abarcando 6 fracciones de pequeño volumen. De aquí en adelante la temperatura

se mantiene constante en 94,5°. Al disminuir la presión a 2 y 3 mm la temperatura desciende hasta 74° y 75°, manteniéndose constante en estos valores, que, como el anterior, corresponden a los puntos de ebullición de la pulegona a dichas presiones. Estas fracciones abarcan un 75 % de la esencia, quedando finalmente sin destilar un residuo de 17,5 %.

Los índices de refracción de las tres primeras fracciones difieren poco, pero el de la fracción 4 es netamente inferior, el de la 5 algo superior a éste. Luego se nota un aumento brusco en los valores de los índices de refracción, que llegan a mantenerse casi constantes de la fracción 8 en adelante.

Teniendo en cuenta las características de las fracciones 7 hasta 16, y los ensayos practicados (absorción por el sulfito de sodio), puede afirmarse que se trata de pulegona exclusivamente, o quizá acompañada de otras cetonas, pero presentes en cantidad muy pequeña.

- Indice de ácido: 2,59 mgr HOK/gr
- Indice de éster: 8,8 mgr HOK/gr
- Alcoholes (secundarios, por
ftalización): 2,6 % (en mentol)
- Cetonas: (sulfito de sodio) . . 83 - 83,5 % (en volumen)
83,5 - 84 % (en peso)
- " : (hidroxilamina, se-
gún Bryant y Smith) . 83,2 % pulegona (en peso)

Componentes hallados

1-pulegona. Aislada de la esencia por el método del sul-

fito neutro de sodio y recuperada por extracción con éter en medio alcalino fuerte.

Purificada por destilación al vacío.

P. Esp.^{19,5} = 0,9406
n^{17,5} ± 1,4882
n_D²⁰ = 1,4874
D²⁰ = + 13°6'

2-4-dinitrofenilhidrazona P.F. = 142°
semicarbazona P.F. = 168°, recrist. = 174°

1-α-pineno. Identificado por el nitrosocloruro de P.F. = 100,5°, obtenido en la fracción 1 de la destilación analítica (P.Eb. = 45° - 46°, pres.= 10 mm; índice de refracción = n_D²⁸ = 1,4657)

1-mentona. Identificada por su comportamiento en la cromatografía en columna realizada con las 2-4-dinitrofenilhidrazonas precipitadas de la esencia total.

Además por las características de la fracción 5: P.Eb. = 79°-85°-90°, pres.= 10 mm; Ind.Ref.= 1,4610, a 28,5°; y la presencia en ella de un compuesto carbonílico cuya 2-4-dinitrofenilhidrazona tiene P.F. = 135° - 137°, próximo al de la mentona.

Adolfo Fontel

L. M. G. G. G.

Universidad de Buenos Aires
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE POLEO
(MENTHA PULEGIUM), ORIGINAL DE MISIONES

ERNESTO L. BECHSTEIN

TESIS

- 1 9 5 3 -

746

A MIS PADRES

FCFBA

PADRINO DE TESIS:

DOCTOR ADOLFO L. MONTES

Agradezco sinceramente a mi estimado Profesor

Doctor Adolfo L. Montes

el padrinazgo otorgado a este trabajo, así como las facilidades que me brindara para realizarlo en el Laboratorio de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales. Con su colaboración he podido obtener también los datos de las experiencias que requerían aparatos o instalaciones especiales.

Es mi anhelo haber contribuido en forma satisfactoria para el Dr. Montes a los numerosos trabajos realizados bajo su dirección con el propósito de estudiar los aceites esenciales argentinos.

Agradecimientos:

Al Señor A. Gegenschatz,
quien tuvo la gentileza de poner a mi disposición su excelente Biblioteca, especializada en Aceites Esenciales, con las obras clásicas y más modernas dedicadas a esta materia.

A Elsa Moyano,
quien realizó con tanta dedicación la transcripción dactilográfica de este trabajo.

I N D I C E

I - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

	Página
Introducción	1
Clasificación y descripción botánica del poleo	2
Aceite esencial de poleo	3
Aceite esencial de poleo americano	4
Propiedades fisicoquímicas y componentes de los aceites esenciales de poleo	5
Distintos tipos de aceite de poleo	7
Propiedades fisicoquímicas de los aceites ibéricos	9
Comportamiento de las cetonas del poleo frente al sulfito neutro de sodio y a la oximación	10
Composición química de los aceites esenciales de poleo	
Aceite esencial de <i>Mentha pulegium</i>	12
Componentes hallados en aceites esenciales de poleo. Características físicas y químicas	13
Aceite de poleo americano	37
Métodos de extracción de aceites esenciales	40
Antecedentes de la muestra estudiada	45

II - PARTE EXPERIMENTAL

Caracteres organolépticos	46
1 - Determinaciones físicas	
Peso específico	46

	Página
Rotación óptica	47
Indice de refracción	48
Solubilidad	49
Punto de congelación	49
Residuo de evaporación a 100°	50
Ambito de destilación	50
Destilación analítica - Destilación al vacío con columna rectificadora	52
Espectrofotometría	55
2 - Determinaciones químicas	
Determinación de ácidos	61
" " ésteres	62
" " alcoholes secundarios	64
" " cetonas	65
Método del sulfito neutro de sodio	66
" de la hidroxilamina	67
3 - Aislamiento e identificación de los com- ponentes.	
Pulegona	70
Purificación por destilación al vacío	74
Propiedades fisicoquímicas	77
Pineno	80
Limoneno y dipenteno	81
Mentona	82
Mentol	86
Propiedades de las demás fracciones	88
III - Resumen de las características y composi- ción del aceite esencial de poleo estudiado	91
IV - Conclusiones	94
Bibliografía	96

I - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

I - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Introducción: El aceite esencial que se estudia en este trabajo se obtiene por destilación con vapor de agua de la planta natural de Europa "Mentha pulegium L." Pero un aceite de propiedades físicoquímicas semejantes, así como de composición química análoga, se obtiene de la "Hedeoma pulegioides (L) Pers." americana, perteneciendo ambas plantas a distintos géneros dentro de la familia de las labiadas.

Ambos aceites tienen como componente principal la pulegona (80 - 90% el primero, y 30%, más o menos el segundo) y poseen un olor mentáceo fuerte. Además de contener menos pulegona, el poleo americano se caracteriza por su olor mentáceo más pronunciado y más bien desagradable (1). Debido a la semejanza de los dos aceites se incluirán en este trabajo algunos datos y las características del poleo americano.

La importancia fundamental de estos aceites proviene de su empleo para la producción sintética de mentol, ya que el componente principal, la pulegona, es materia prima muy conveniente para la obtención del mentol sintético.

La denominación de poleo europeo o poleo americano parece ser clásica pero no resulta muy específica, porque existen variedades que crecen en África del Norte (Marruecos y Argelia) abundantemente, en Turquía Asiática y también en nuestro país. La obtención de la esencia es realizada principalmente del poleo de Marruecos, de la Península Ibérica y del Sud de Francia.

Clasificación y descripción botánica del poleo (2)

Mentha pulegium L. (Pulegium vulgare Mill.)

Labiadas - Estaquioides - Mentíneas. Poleo.

Espontánea en Europa desde la región mediterránea y el Oriente hasta el Sur de Inglaterra y de Suecia; introducida en Norte y Sud América.

Los tallos son delgados, rastreros, dando raíces en las articulaciones y luego, erguidos, tetragonales, ramosos, rojo parduscos, pubescentes.

Las hojas son opuestas, dobladas hacia abajo, pecioladas, y decurrentes, elípticas, romas o redondeadas, ligeramente aserradas; con dientes romos; en parte de borde entero, punteadas por glándulas en la cara inferior de color verde claro, casi lampiñas o más o menos tomentosas en los bordes.

Las flores, de color violeta, rojo claro, o blanquecino, están dispuestas en falsos verticilos globosos, apretados, grandes y axilares, protegidos por cuatro brácteas cortas.

El cáliz es bilabiado, cilíndrico, embudado, asurcado, y con un anillo de pelos en la garganta.

La corola es hinchada y tetralobulada.

Su olor es aromático, a menta, algo repugnante y el sabor es aromático, picante y un tanto astringente.

Aceite esencial de poleo (3)

(European and North African Pennyroyal Oil - Essence de Pouliot - Essenza di pulegio - Poleiöl - Oleum Menthae Pulegii)

"*Mentha pulegium* L. var. *eriantha*" crece abundantemente en forma silvestre en las regiones costeras del Sud de España (provincias de Huelva, Cádiz, Sevilla, Málaga).

Se destila en los meses de verano, cuando florece la planta. La destilación se realiza en alambiques de 2 metros de alto por 1,6 a 1,8 m. de diámetro con una capacidad para 70 a 90 arrobas (1 arroba = 11,5 Kg ó 25 libras) de hierba. La duración del proceso, incluso carga, etc., es de alrededor de 6 horas y se considera finalizado cuando han destilado unos 190 a 240 litros de agua. El aceite de Andalucía se produce con un rendimiento del 1% (8 a 9 arrobas de hierba dan cerca de 1 kg de esencia). Su contenido en pulegona es de 92%, siendo éste el mejor aceite que se produce en España.

"*Mentha pulegium* var. *Villosa* Benth." es la variedad que crece abundantemente en forma salvaje en Marruecos. La producción de esta zona comenzó pocos años antes de la segunda Guerra Mundial. La cosecha tiene lugar a mediados de Mayo hasta principios de Septiembre. El rendimiento en esencia depende de la zona de cultivo y de la temporada, oscilando entre 1,25 y 2%.

"*Mentha pulegium* var. *hirsuta*" y "*M. pulegium* var. *tomentosa*" crecen en Sicilia, teniendo la primera un 60% de 1-mentenona-3.

Ni en España ni en Marruecos existen plantaciones

cultivadas, y el costo de la elaboración es relativamente bajo, realizándose la explotación como industria casera. Antes de la última guerra se producían en España anualmente 10 toneladas métricas de aceite de poleo. Iniciada la guerra, cuando comenzó a ser usado como materia prima para la elaboración de mentol sintético, se intensificó la producción, tanto en España como en Marruecos, llegando la primera a producir en 1947 unas 27 toneladas y en 1948, 30 toneladas destinadas principalmente para la fabricación de mentol líquido (racémico).

Aceite esencial de poleo americano

(American Pennyroyal Oil - Oil of Hedeoma - Essence d' Hedeoma - Amerikanisches Poleiöl - Oleum Hedeomae)

La "Hedeoma pulegioides (L.) Pers." es una planta indígena anual de 6 a 15 pulgadas de alto, con pequeñas raíces fibrosas ramificadas y de tallo cuadrangular del que emergen delgadas y erguidas ramas. Crece comúnmente en los Estados del Sud, este y medio oeste de los Estados Unidos. Florece en los meses de Junio a Octubre y contiene un aceite volátil con un fuerte olor mentáceo, parecido al de *Mentha pulegium*, y aislable por destilación con vapor de agua con un rendimiento de 0,6 a 1,0% (4).

Usos. El aceite esencial de poleo es un suave estimulante aromático y como tal suele usarse para perfumar jabones, pastas dentífricas, "chiclets" y otros productos a los que se les quiere dar "gusto u olor a menta". Pero debido a su matiz algo amargo es despreciado en nuestro país como substituto de la menta piperita,

cuyo mérito principal es justamente ese sabor algo dulce que acompaña al gusto a mentol. Por otra parte su costo no es suficientemente más bajo que el de la menta piperita como para compensar sus defectos.

Pero el empleo principal que encuentra el aceite esencial de poleo es, como ya se ha dicho, el de punto de partida para la manufactura del mentol sintético. Esto vale para Europa y Africa del Norte únicamente, ya que en los Estados Unidos, lo mismo que en nuestro país se produce muy poco aceite, no habiéndose llegado tampoco a la necesidad de fabricar mentol sintético.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y COMPONENTES
DE LOS ACEITES ESENCIALES DE POLEO

Las propiedades de los aceites espa ñoles y marroquíes producidos en los últimos años varían entre los límites dados en la tabla siguiente y a continuación se reproducen los datos de un aceite marroquí del año 1944, según Pinel. (5)

Peso específico	0,936 - 0,944
Rotación óptica	+15°18' a 23°48'
Índice de refracción (20°)	1,4829 a 1,4877
Pulegona	85,0 a 96,0 %
Solubilidad	Soluble en 4,5 a 5,5 volúmenes de alcohol 60 %
Peso específico	0,939 a 0,982 (en ocasiones 0,932 a 0,945)

Rotación óptica	alrededor de $+16^{\circ}30'$ (a veces hasta: $+22^{\circ}33'$)
Índice de refracción (20°)	1,487 a 1,494
Pulegona	89 a 97 %
Solubilidad	Sol. en 1,5 a 2 vols. de alcohol 70 %

Las propiedades físicoquímicas varían en el poleo americano entre los límites siguientes (según Gildemeister y Hoffmann):

Peso específico ($15^{\circ}/15^{\circ}$)	0,925 a 0,940
Rotación óptica	$+ 18^{\circ}$ a $+ 35^{\circ}$
Solubilidad	soluble en 2 volúmenes y más de alcohol 70%
Pulegona	Generalmente menos que menta poleo

Como la pulegona ha sido determinada generalmente por el método del sulfito neutro de sodio, las cifras indicadas incluyen además de la pulegona, otros compuestos carbonílicos presentes en el poleo. Estos componentes son las siguientes cetonas: mentona, isomentona, piperitona, piperitenona, isopiperitenona, metil-1-ciclohexanona-3, metil-1-1-ciclohexenona-3, y trimetil-1-1-3-ciclopentanona-4, las que tienen todas un comportamiento distinto frente a los reactivos para valoración de cetonas (sulfito neutro de sodio e hidroxilamina)

**Propiedades fisicoquímicas de las cetonas más importantes
presentes en el aceite esencial
de poleo**

	p. eb. 10	p. esp. 20	n_D^{20}	α_D^{20}
l-mentona	82°-83°	0,8949	1,45082	-28° 18'
d-isomen- tona	83°5-84°	0,9002	1,45322	+ 95° 0'
l-piperi- tona	96°-97°	0,9328	1,48420	- 67°48'
d-pulego- na	94°-95°	0,9370	1,48460	+ 22°22'
piperite- nona	106°-107°	0,9774	1,52942	± 0°

Distintos tipos de aceites de poleo

La gran demanda durante la segunda Guerra Mundial del aceite de poleo se debió a que no pudo obtenerse más en Europa el aceite de citronela de Java ni el mentol sintético japonés. Para incrementar la producción del poleo se explotaron entonces todas las zonas hasta ese momento despreciadas debido a su contaminación con otras labiadas. Se cosechó a destiempo y las destilaciones fueron realizadas sin mucho cuidado. Como consecuencia aparecieron en el mercado europeo esencias con caracteres anormales. Y.R. Naves, quien se ha dedicado intensamente a este tema (Per-

fumery and Essential Oil Record 35 (1944) 221), clasifica las esencias de poleo en cuatro tipos:

Tipo normal. Aceites elaborados antes de la guerra, destilados exclusivamente de *Mentha pulegium* L. (Andalucía).

Tipo A. Aceites elaborados durante la guerra. Poseen peso específico e índice de refracción bajos. La rotación óptica es extremadamente o baja o alta. Por destilación fraccionada se ha reconocido que los aceites de rotación óptica alta tienen un porcentaje elevado de d-isomentona, mientras que los de rotación óptica baja presentan un porcentaje elevado de l-mentona. (ver cuadros). Como conclusión de numerosas observaciones se puede decir que estas anomalías se producen en los aceites que crecen en zonas secas y con mucho sol. Las propiedades de los aceites de poleo portugueses producidos en épocas de sequía confirman estas observaciones.

Tipo B. Esencias elaboradas durante la guerra, pero caracterizadas por peso específico e índice de refracción altos, mientras que la rotación óptica es baja. Esto se debe a su alto contenido en piperitenona e isopiperitenona, dos cetonas que no han sido observadas en ningún otro aceite esencial y que se hallaron en los aceites de poleo provenientes de plantas jóvenes y cultivadas en zonas húmedas.

Tipo C. Poseen rotación óptica algo baja, pero por lo demás corresponden al tipo normal y probablemente representan una mezcla de los tipos A y B.

Los valores numéricos de las propiedades mencionadas pueden apreciarse en el cuadro siguiente:

Propiedades fisicoquímicas de los aceites ibéricos (Naves 1944)

	Normal	Tipo A	Tipo B	Tipo C
P. esp. (20°)	0,932 a 0,936	0,925 a 0,932	0,938 a 0,943	0,934 a 0,942
Rot. ópt.	+18° a 23°	+9° a +18° +23° a +28°	+ 13° a + 20°	+ 10° a + 22°
Ind.refr.n ²⁰ _D	1,483 a 1,488	1,480 a 1,485	1,493 a 1,497	1,484 a 1,491
Cetonas (Sul- fito neutro)	87-96 %	76-86 %	90-94 %	76-86%
Cetonas (por oximación)	87-94 %	86-95 %	82-85 %	82-92%

correcta

Para la interpretación/de los porcentajes obtenidos en la valoración de cetonas de los aceites de poleo debe profundizarse el estudio de la acción de los reactivos sobre dichos compuestos, como se expone a continuación.

Comportamiento de las cetonas del poleo frente al sulfito neutro de sodio y a la oximación

%	Mét. sulfito neutro (Burgess)	Oximación			
		temp. lab.		a reflujo	
		3 h.	6 h.	3 h.	6 h.
Piperitenona	99,5	25,7	30,9	72,3	90,5
Piperitona	100	65,7	71,7	86,0	97,5
Pulegona	100	32,4	38,2	91,5	99,8
Mentona	2	97,4	97,5	98,2	98,3
Isomentona	7	92,9	93,6	94,6	95,8

El ensayo según la técnica de Burgess se prolongó durante 3 horas con agitación continua y a la temperatura de baño maría en ebullición. Las lecturas se hicieron a temperatura ambiente. (En presencia de piperitona debe tenerse en cuenta el hecho de que un exceso de álcali produce la rápida escisión de la combinación formada).

La oximación se efectuó por la técnica común usando solución alcohólica 0,5 N de ácido clorhídrico, en lugar de la acuosa 0,5 N de sulfúrico, para valorar el exceso de hidroxilamina. (6). La técnica de estos métodos será dada más adelante en la Parte Experimental.

Como resultado de estas experiencias puede afir-

marse que mentona e isomentona prácticamente no reaccionan con el sulfito neutro de sodio. Además, según Naves, la piperitona reacciona más lentamente que pulegona.

Por otra parte la oximación es completa para pulegona, mentona, isomentona y piperitona, en cambio no lo es para piperitenona, según la técnica cuantitativa de Stillmann y Reed (Perf. Oil Rec. 23, (1932) 283) y modificado por Naves (7).

Los resultados de la aplicación de los dos métodos (sulfito neutro e hidroxilamina) pueden interpretarse así: "Un valor más alto en la oximación es proporcional a la riqueza en mentona e isomentona (excepto tipo C). Los valores bajos en el tipo B indican riqueza en piperitenona. En el tipo C la proporción de mentona e isomentona, por un lado y la de piperitenona, por el otro, no están en equilibrio y el sentido de la diferencia muestra cuáles predominan".

Como consecuencia de estos antecedentes puede afirmarse que la evaluación técnica de la esencia de poleo y el reconocimiento de su calidad no debe basarse exclusivamente en el análisis banal y particular del llamado "contenido en pulegona", determinado por el sulfito de sodio, sino que debe conocerse el porcentaje de cetonas también por oximación, y debe incluir la determinación del peso específico, de la rotación óptica, del índice de refracción, de la dispersión ($n_F - n_C$), recomendándose finalmente realizar la destilación fraccionada de la esencia. Según Naves merece especial atención la dispersión de refracción determinada por el aparato de Pulfrich.

COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEITES ESENCIALES DE POLEO

ACEITE ESENCIAL DE POLEO (MENTHA PULEGIUM L.)

Contiene 80 a 95 % de cetonas de las cuales la que constituye la mayor parte es la pulegona, identificada por Beckmann y Fleissner (8), quienes le dieron ese nombre y cuyo tenor puede descender hasta 35 %.

Baeyer halló mentona, confirmada luego por Tétrý y ésta conjuntamente con isomentona existe en todos los aceites normales desde 30 % hasta 2 a 3 % por lo menos.

De una esencia marróquí se aisló 24 % de una mezcla de piperitenona con un poco de isopiperitenona acompañando a 62 a 64 % de pulegona y 2 a 4 % de piperitona.

En los productos de cabeza de la destilación de una esencia estudiada prolijamente fueron halladas la 1-metil-3-ciclohexanona y la 1-metil 1-3-ciclohexenona, en pequeña proporción con respecto a la esencia total.

Se supone que ellas son engendradas por hidrólisis de la pulegona y la piperitenona en el transcurso de la fabricación de la esencia (9).

Se puede deducir (10) que la fitogénesis de las d-isomentona y l-mentona depende inmediatamente de transformaciones de d-pulegona, piperitona o isopiperitenona; mientras que la piperitenona resulta probablemente de la isomerización de isopiperitenona.

Además de los componentes nombrados arriba se aislaron numerosos compuestos, presentes en los aceites esenciales de poleo en proporciones variables pero casi siempre en pequeña cantidad. La nómina completa se dará algo más adelante, conjuntamente con las propiedades y

características de cada uno de los compuestos.

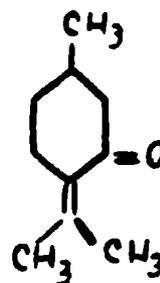
Se puede decir que en general todos los componentes observados por Naves en los tipos anormales (A, B y C; ver pág. 7) están también presentes en las esencias normales. La diferencia es, por lo tanto, en general, de índole cuantitativa, en cuanto al porcentaje de esos componentes.

COMPONENTES HALLADOS EN ACEITES ESENCIALES DE POLEO.- CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS

d-PULEGONA

4-(8)-mentenona-3

$C_{10} H_{16} O$
P.M. 152,23



La d-pulegona es el principal constituyente (80 a 95 %) del aceite esencial de poleo (*Mentha pulegium* y *Hebeoma pulegioides*). También se la halló en el aceite de menta japonés (*Mentha arvensis* var. *piperascens*) y en los aceites de *Pycnanthemum lanceolatum*, *Calamintha nepeta*, etc.

Propiedades. La d-pulegona es un líquido con olor que recuerda al de mentona o mentol. Incolora cuando fresca, lentamente se vuelve amarillenta al envejecer.

Propiedades fisicoquímicas.

P.Eb. 221-223°C (760 mm)

P.Esp. $\frac{19-20}{4}$ = 0,9370-0,9374

P.Esp. $\frac{17}{4}$ = 0,9390

n_D^{20} = 1,4864
 n_D^{19} = 1,4880

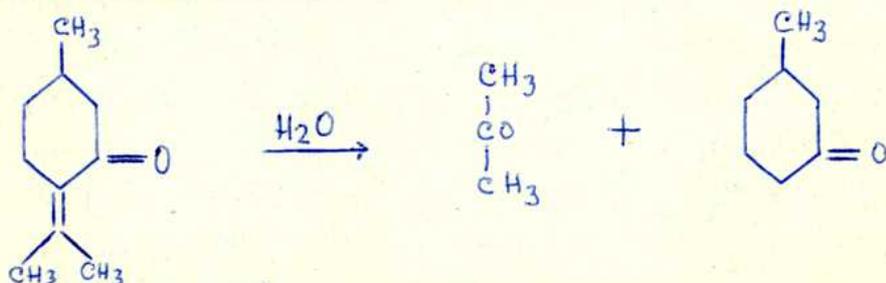
$$P.Esp. \frac{15}{15} = 0,939 - 0,941 \quad n_D^{16,9} = 1,4881$$

$$P.Esp. \frac{15}{15} = 0,9405 \text{ (pura)}$$

$$(\alpha) = +22^{\circ}22' ; +22^{\circ}53' ; +22^{\circ}58'$$

Las propiedades ópticas fueron ampliamente estudiadas (n y α_D) llegándose a la conclusión de que la refractividad molecular aumentada (Obs.= 46,78 ; Calc. = 45,72) se debe a que no rige la aditividad en presencia de radicales cromofóricos fuertes.

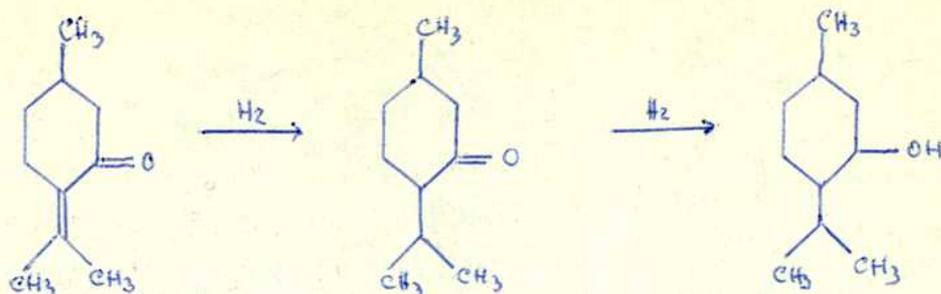
La pulegona se mantiene estable en casi todas las reacciones y puede ser bien destilada, sin embargo muestra una pequeña tendencia a descomponerse en acetona y metil-lciclohexanona-3:



Por oxidación con permanganato de potasio dá acetona y ácido metiladípico. Por oxidación débil (auto-oxidación o foto-descomposición) se producen lactona-s.

Desde el punto de vista comercial ha tomado importancia la reducción de la pulegona para la obtención de mentol, ya sea por hidrogenación química o catalítica. Como método de laboratorio se redujo pulegona con sodio y alcohol obteniendo l-mentol (P.F.=38°, $\alpha_D = -86^{\circ}25'$) más algo de mentona (11).

En la hidrogenación catalítica con níquel se ha obtenido un rendimiento próximo al teórico, dando pulegol ($C_{10}H_{20}O$) como producto intermedio (12). También estudiaron las dificultades de la hidrogenación Doeuvre y Perret (19).



pulegona

mentona

mentol

Aislamiento. Para obtener la pulegona de los aceites esenciales se forma el compuesto de adición con bisulfito de sodio o sulfito de sodio, regenerando luego la cetona por acción de álcalis. Detalles, mejoras e innovaciones fueron estudiadas por Baeyer y Heinrich (13), Burgess (14), Foote y Matthews (15), Naves (16) y otros.

Para su determinación cuantitativa así como para el aislamiento se prefiere el método del sulfito neutro de sodio. Sin embargo los valores no corresponden a pulegona exclusivamente, sino que incluyen otros compuestos carbonílicos, como se ha visto anteriormente (ver pág. 10).

La d-pulegona también puede ser obtenida de las esencias precipitando su semicarbazona y regenerando luego la cetona por acción de ácidos (17). En el caso de haber presentes otras cetonas el fraccionamiento de las fenil-semicarbazonas resulta de gran utilidad (18).

Identificación en el aceite esencial de menta
poleo

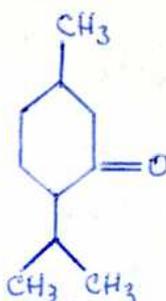
80 a 92 % del aceite hierve entre 212° y 216° (a 760 mm) y consiste principalmente de pulegona. Fué identificada aquí por su semicarbazona de P.F.= 171° a 171,5° y por la fenil-4-semicarbazona de P.F.= 142° - 143°.

1-MENTONA y d-ISOMENTONA

p-mentanona-3

$C_{10}H_{18}O$

P.M. = 154,14



Debido a sus dos carbonos asimétricos la mentona puede existir en dos formas racémicas y cuatro ópticamente activas:

d-mentona

l-mentona

d-l-mentona

d-isomentona

l-isomentona

d-l-isomentona

Mentona se presenta generalmente como mezcla de diferente isómeros, difíciles de separar entre sí y que son fácilmente invertidos por acción de álcalis y ácidos, produciendo un cambio en la rotación óptica de la esencia.

En la esencia de poleo se hallaron dos formas: l-mentona (también se presenta en la menta piperita en un 30 %, y en otros aceites) e d-isomentona (poleo portugués y marroquí).

Propiedades. Es un líquido móvil, incoloro, con un olor que recuerda a menta, pero algo más áspero. Su gusto es amargo y menos refrescante que el de mentol.

Es soluble en tres partes de alcohol 70°. Por acción de álcalis o ácidos l-mentona pasa fácilmente a d-isomentona.

Propiedades fisicoquímicas

l-mentona

P.Eb.	= 209 - 210°	P.Esp. ₄ ²⁵	= 0,8895
P.Eb. ₁₀₀	= 137°	P.Esp. ₂₀	= 0,8940
P.Eb. ₂₀	= 96°		
P.Eb. ₁₀	= 81 - 81,6°	P.F.	= -7°
(α) _D ₂₀	= -29°28'	n _D ²⁵	= 1,4481
(α) _D	= -29°36'	n _D ²⁰	= 1,4504
(α) _D ²⁰	= -28°18'		

d-isomentona

P.Eb.	= 212°	(α) _D ²⁰	= +95°0'
P.Esp. ₄ ²⁴	= 0,8952	n _D ²⁵	= 1,4511
P.Esp. ₂₀	= 0,9000	n _D ²⁰	= 1,4530
P.F.	= -35°		

Aislamiento. No puede ser aislada o separada de los demás componentes por destilación fraccionada. Tampoco reacciona fácilmente con bisulfito. Lo más indicado es preparar su oxima o semicarbazona y regenerar luego la mentona con ácido sulfúrico diluido.

Identificación. Todos los isómeros de la mentona

pueden ser caracterizados por el punto de fusión de numerosos derivados.

La mentona fué identificada en la esencia de poleo por su semicarbazona de P.F.= 184° (20) (semicarbazona de l-mentona funde a 189° (21)).

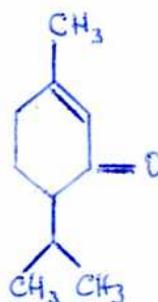
Además l-mentona y d-isomentona fueron separadas mediante los clorhidratos de sus oximas, siendo sus puntos de fusión : 129° - 129,5° y 130° - 131° respectivamente (22).

PIPERITONA

(1)-p-mentenona-3

$C_{10}H_{16}O$

P.M. = 152,23



La d-piperitona se halló en la menta japonesa (*Mentha arvensis* var. *piperascens*). Compone el 80 % del aceite de *Andropogon Ivarancusa* Jones, y del aceite de *Cymbopogon sennarensis* constituye el 45 %.

l-piperitona aparece en ciertas especies de eucalipto en un 40 % (*Eucalyptus dives*, eucalipto australiano).

Propiedades. Es un líquido aceitoso con olor mentáceo canforáceo. Incoloro cuando recién destilado, se vuelve amarillo con el tiempo (23).

Propiedades fisicoquímicas

Por reducción con sodio y alcohol se obtienen de

d-,l- y d-l-piperitona el d-l-isomentol y el d-l-mentol, usándose principalmente para la obtención en gran escala de mentol y timol sintéticos.

d-piperitona

P.Eb. ₂₀	= 116° - 118,5°	α_D^{20}	= +49°8'
P.Esp. ₄ ²⁰	= 0,9344 (vac.)	n_D^{20}	= 1,4848

l-piperitona

P.Eb.	= 232,5° - 234,7°	P.Eb. ₁₅	= 109,5° - 110,5°
P.Esp. ₄ ²⁰	= 0,9324 (vac.)	P.Esp. ₂₀	= 0,9330
n_D^{20}	= 1,4848 y 1,4845	α_D^{20}	= -51°32' 67°48'

d-l-piperitona

P.Eb.	= 235° - 237°	P.Eb. ₁₈	= 113°
P.Esp. ₄ ²⁰	= 0,9331 (vac.)	n_D^{20}	= 1,4845
P.Esp. ₁₉	= 0,9375	n_D^{20}	= 1,4844
P.Esp. ₁₅	= 0,9387	n_D^{19}	= 1,4875

Aislamiento. Por destilación fraccionada de *Eucalyptus dives* puede obtenerse con 93 % de pureza. Mejor aún resulta aplicar el método del bisulfito o del sulfito neutro de sodio, regenerando luego la cetona por acción de álcalis.

Identificación. Puede identificarse por el punto de fusión de numerosos derivados, de los cuales los que ofrecen mayor interés son los que se indican a continuación, aplicados a los aceites de poleo.

En el poleo marroquí (var. *Villosa* Benth.), destilado de plantas jóvenes, se halló 2 a 4 % de piperitonas, caracterizando la d-l-piperitona por preparación de su α -semicarbazona (P.F. 224° - 225°) (24).

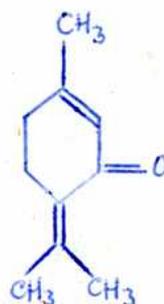
De una fracción que hervía a 82° (2,5 mm.), $\alpha_D^{-3.6}$ y que constituía 0,3 % del aceite y destilaba entre pulegona y piperitenona se consiguió aislar piperitona, reconociéndola además por su 4-fenilsemicarbazona (P.F. = 191° - 192°). Este derivado corresponde a d-l-piperitona, mientras que el de la l-piperitona no pudo obtenerse si bien la presencia de la cetona era probable. Esto puede explicarse por la rapidez de racemización de las piperitonas ópticamente activas (25).

PIPERITENONA

1-4-(8)-p-mentadienona-3

$C_{10}H_{14}O$

P.M. = 150,21



Fue hallada exclusivamente en la esencia de poleo (Africa del Norte), sobre todo en los aceites provenientes de plantas jóvenes y cosechadas en lugares húmedos. Posee un olor mentáceo más débil y más desagradable que el de pulegona.

Propiedades fisicoquímicas.

P.Eb.₁₀ = 106° - 107°

P.Esp.₄²⁰ = 0,9774

P.Eb._{1,8} = 92°
20
n_D = 1,5294

$\alpha_D = + 0^\circ$

Puede hidrogenarse a mentona y mentol. Por catalizadores como níquel, paladio, carbón vegetal conteniendo paladio, y en ausencia de hidrógeno, isomeriza por calentamiento a timol (P.F. = 50° - 50,6°) con buen rendimiento. Con ácido fórmico se convierte fácilmente en metil-1-ciclohexen-1-ona-3.

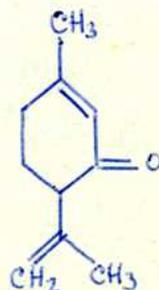
Aislamiento. Puede aislarse de su combinación con el sulfito neutro de sodio, con el que reacciona más lentamente que la pulegona. También con hidroxilamina se combina lentamente (10).

ISOPIPERITENONA

1-(8-9)-p-menta-dienona-3

P.M. = 150,25

C₁₀H₁₄O



Fue hallada en el poleo marroquí mezclada con piperitenona en la proporción de 15 y 85 respectivamente. En una esencia del tipo "anormal" la mezcla de piperitona e isopiperitenona llegó hasta un 24 %, además de 62 - 64 % de pulegona y 2- 4 % de piperitona. La única prueba directa de la existencia de isopiperitenona en esa mezcla es la formación de formaldehído por ozonólisis.

Por catalizadores isomeriza a timol el cual por hi-

drogenación pasa a isomentol, fácilmente identificable.

Identificación de piperitenona e isopiperitenona en el po-
leo.

La mezcla mencionada anteriormente se halló en la fracción con las siguientes propiedades:

P.Eb._{2,5} = 97°; P.Esp.₄²⁰ = 0,9378 - 0,9742; $\alpha_D = -2^\circ 10' a$
 $-2^\circ 17'$; $n_D^{20} = 1,5284 - 1,5288$

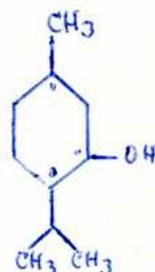
La piperitenona da una 2-4-dinitrofenilhidrazona de punto de fusión 184° - 184,5° (recrist.)

MENTOL

p-mentanol-3

C₁₀H₂₀O

D.M. = 156,16



Como posee 3 carbonos asimétricos, este alcohol cíclico saturado puede presentarse como cuatro isómeros distintos y en 8 formas ópticamente activas. De todos ellos el más importante es el l-mentol.

Se encuentra en un 50 a 65 % en la esencia de menta (*Mentha piperita*) y en la esencia de menta japonesa (*Mentha arvensis*) en un 75 a 90 %. En menor cantidad se encuentra en otras esencias.

Propiedades. l-mentol o mentol natural, se presenta en forma de agujas brillantes, de olor característico (a menta) y de sabor ardiente y gusto refrescante. Es insoluble en el agua, soluble en alcohol, en disolventes orgánicos y en los aceites.

Se usa principalmente en la industria farmacéutica y medicinal como anestésico local y antiséptico de las vías respiratorias y en pastas dentífricas y similares.

Propiedades fisicoquímicas

P.F.	= 42° - 43°	n_D^{20}	= 1,46096
P.Eb.	= 216°	α_D^{46}	= -49°52' (fund.)
P.Eb. ₁₀	= 98,2°	α_D^{20}	= -49°21' / -50°35'
P.Eb. ₅	= 86,5°		(en 20 % alcohol.)
P.Esp. _{81,4}	= 0,8523	P.Esp. ₃₀	= 0,8911
P.Esp. ₆₂	= 0,8682	P.Esp. ₄ ²⁰	= 0,9002

Aislamiento. Puede obtenerse fácilmente de la menta japonesa por enfriamiento, Los cristales formados se separan por filtración o centrifugación. Además hay numerosos métodos para la preparación de derivados, de los que puede regenerarse el mentol (ftalato ácido, succinato, etc.)

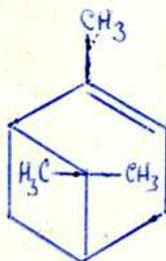
Identificación. Existen numerosos derivados mediante cuyo punto de fusión puede identificarse el l-mentol: ftalato ácido (122°) y feniluretano (112°) son los más usados.

En el poleo, según Tétry (26), aproximadamente 10 % de la fracción que hierve entre 100 y 120° (a 20 mm.) con-

siste de mentol, que identificó por su feniluretano (P.F. 11° - 112°).

1- α -PINENO

$C_{10}H_{16}$



P.M. = 136,23

Tiene gran interés comercial pues es el punto de partida de alcanfor, borneol, terpineol, etc. sintéticos.

1- α - pineno se encuentra en un 90 % en la esencia de trementina española, en un 96 % en la esencia de trementina austríaca; en los aceites franceses y americanos y en otros numerosos aceites esenciales.

d-1- α -pineno se encuentra en la esencia de limón, menta americana, etc.

d- α -pineno constituye el 95 % de la esencia de trementina griega y el 81 % de la rusa.

Probablemente α y β pineno aparezcan como mezclas en los aceites con pinenos, dependiendo el poder rotatorio de la fracción de la preponderancia de la forma l- y d-.

Propiedades. α pineno es un líquido incoloro, aceitoso, móvil, que como todos los terpenos resinifica parcialmente al contacto con el aire. Tiene tendencia a isomerizarse por la acción del calor, los ácidos o catalizadores.

Debido a los distintos métodos de aislamiento por

este motivo las propiedades dadas por los diferentes autores difieren algo.

$$P. \text{ Esp. }_{20} = 0,8590 - 0,8598$$

$$P. \text{ Eb. } = 156^{\circ} - 157^{\circ}$$

$$P. \text{ Eb. }_{10} = 39,25$$

$$n_D^{20} = 1,4662 - 1,4670$$

$$\alpha_D^{20} = 51^{\circ}17' \quad P. F. = -55^{\circ}$$

Aislamiento. α pineno puede aislarse por destilación fraccionada y posterior purificación de la fracción recogida. Puede llegarse a obtenerlo en forma pura, pero no desde el punto de vista de la rotación óptica, a partir de su nitrosocloruro, por ejemplo.

Identificación. Puede identificarse por el punto de fusión de sus derivados, principalmente de su nitrosocloruro ópticamente inactivo: 115°C (27).

En el aceite esencial de poleo 1- α -pineno y dipenteno estaban contenidos en 2 fracciones terpénicas con las siguientes características:

	A	B
P. Eb.	= 52° (10 mm.)	= 56° (10 mm.)
P. Esp. $_{4}^{20}$	= 0,8556	= 0,8451
n_D^{20}	= 1,4665	= 1,4696
α_D	= -15,38	= -41,12

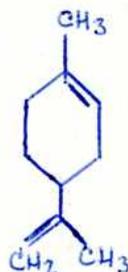
Aquí se identificó al pineno por oxidación con permanganato de potasio, dando ácido pinónico cuya semicarbazona funde a $201,5^{\circ} - 202^{\circ}$ (28).

1-LIMONENO

1-(8-9)-p-mentadieno

$C_{10}H_{16}$

P.M. = 136,23



El limoneno es uno de los terpenos más abundantes y más frecuentes en los aceites esenciales, especialmente en los cítricos y se presenta en tres modificaciones: d-limoneno, l-limoneno y d-l-limoneno (éste último llamado también racémico o dipenteno).

d-limoneno se halla en un 90 % en la esencia de naranja, además en las de limón, mandarina, lima, pomelo, bergamota, cedrón, petitgrain, nerolí, comino, eneldo, etc.

l-limoneno se encuentra en las trementinas de abeto sueco y ruso, en los aceites de *Pinus sylvestris*, menta americana, yerba buena, cajeput, etc.

En muchos casos no se conoce la rotación óptica del limoneno hallado.

Propiedades. Es un líquido incoloro con un agradable olor a naranja o limón. Es inestable frente al aire y a la luz, oxidándose fácilmente en esas condiciones. Puede destilarse sin descomposición a presión atmosférica. Por acción del aire, y la humedad se autooxida a carvona y carveol.

Es ampliamente usado para perfumar jabones, cosméticos, productos farmacéuticos, etc. y para la imitación de esencias cítricas.

Aislamiento. Puede obtenerse de las esencias por destilación fraccionada, redestilación sobre sodio metálico, purificación por su tetrabromuro y finalmente por reducción de éste con polvo de cinc en solución alcohólica. Hay además otros métodos para su aislamiento.

Identificación. Su derivado más frecuentemente usado es el tetrabromuro (P.F. = 103° - 104°).

DIPENTENO

(d-l-limoneno)

Es la forma ópticamente inactiva del limoneno y no está tan ampliamente distribuido en la naturaleza como éste. Aun cuando se informa de su presencia en un aceite esencial puede ser que en realidad se trate de la forma ópticamente activa del limoneno o pineno, de los cuales se ha formado por calentamiento o por la acción de los reactivos.

Se encuentra efectivamente en las siguientes esencias: trementina rusa, lemongras, citronela, palmarosa, anís estrellado, alcanfor, bergamota, neroli, coriandro, etc.

Propiedades. Difieren de la del limoneno únicamente por su inactividad óptica. Su olor también recuerda a naranja o limón. El dipenteno es relativamente estable.

pero por el calor o bajo presión polimeriza.

Su uso es semejante al del limoneno.

Aislamiento: Por destilación fraccionada (P.Eb. algo superior al del limoneno) y por regeneración a partir de sus derivados.

Identificación. Su tetrabromuro inactivo funde a $124^{\circ} - 125^{\circ}$. El nitrosocloruro funde a 78° pero si se continúa calentando puede solidificar, volviendo a fundir a $103^{\circ} - 104^{\circ}$.

Propiedades fisicoquímicas de l-limoneno y -di-
penteno.

l-limoneno	dipenteno
P.Eb. ₇₅₅ = 177,6- 177,8	P.Eb. ₇₆₀ = 177,6-178 ^o
P.Eb. ₁₅ = 64,4	P.Eb. ₁₅ = 64,4
P.Esp. ₄ ^{20,6} = 0,8417	P.Esp. ₁₀ = 54,5-55,5 ^o
P.Esp. ₄ ^{20,5} = 0,8407	P.Esp. ₁₅ ^{20,85} = 0,8402
P.Esp. ₄ ¹⁴ = 0,8472	P.Esp. ₁₅ ¹⁵ = 0,8481
n _D ^{20,5} = 1,47468	
n _D ^{17,2} = 1,4727	n _D ¹⁸ = 1,4727
n _D ¹⁴ = 1,4740	n _D ¹⁵ = 1,4750
α _D ²⁰ = -122,6 ^o y -121 ^o	

Identificación de limoneno y dipenteno en la esencia de poleo.

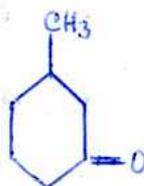
Estos terpenos fueron observados por Tétrý (29) en las fracciones de más bajo punto de ebullición (170°-173°) y que eran fuertemente levorotatorias. Posteriormente fueron identificados por sus tetrabromuros.

Además de todos los compuestos anteriores fueron hallados los siguientes en distintos tipos de aceites de poleo, encontrándose en el aceite normal únicamente trazas de ellos.

d-METIL-1-CICLOHEXANONA-3

$C_7H_{12}O$

P.M. = 112,17



La pulegona hervida con ácido fórmico anhidro, o con álcalis, o calentada con agua a 250° en una autoclave, adiciona agua y se rompe en acetona y d-metil-1-ciclohexanona-3.(30).

Fue observada por primera vez en el poleo americano (*Hedeoma pulegioides*), luego en menta poleo y fue aislada también en los productos de cabeza del fraccionamiento del aceite de citronela de Java (31).

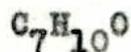
Propiedades fisicoquímicas.

P.Eb. = 167°, 168°, 169°	P.Esp. ₂₁ = 0,915
P.Eb. ₁₆ = 58°	P.Esp. ₄ ²⁰ = 0,9155
P.Eb. ₂ = 52° - 52,5°	P.Esp. ₁₅ ¹⁶ = 0,9176
n _D ²⁰ = 1,4439	P.Esp. ₂₀ = 0,9017 (de pulegona)
n _D ²¹ = 1,4456	P.Esp. ₂₀ = 0,9115 (de isopulegona)
α _D ²⁰ = +1°12' (2 gr.+3 gr. éter, tubo 5 cm.)	
= + 12,42' (sin diluir)	
= + 11°58' (c= 11,4 en benceno)	
= + 8°9' (c= 11,5 en mentanol)	
= + 10°35' (c= 11 en éter)	
α _D ¹⁵ = + 13°23'	
n _D = + 12°55'	

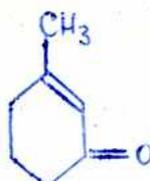
Aislamiento. Fué aislada por regeneración a partir de su semicarbazona. Puede separarse de pulegona teniendo en cuenta que no reacciona con el bisulfito de sodio.

Identificación. Sus derivados más comunes son: la oxima (P.F. = 41° - 43°) y la semicarbazona (P.F.= 182° - 183°, ó 178° - 178,5° ó 181° - 182°).

METIL-1-1-CICLOHEXENONA-3



P.M. = 110,1



Propiedades.

P.Eb. = 171° - 172° (732 mm.)

$\alpha_D = + 0^\circ$

P.Eb.₂ = 53° - 53,5°

$n_D^{20} = 1,4947$

P.Esp.₄²⁰ = 0,9689

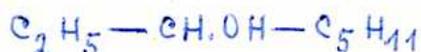
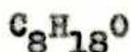
Identificación. Su semicarbazona funde ^a198,5 - 199°

Aislamiento de metil-1-ciclohexanona-3 y metil-1-1-ciclohexenona-3 de la esencia de poleo.

Por destilación de 294 Kg. de una esencia portuguesa se obtuvo 880 gr. de una fracción que hervía entre 50° y 55° (a 2 mm.). Por ^{re}destilación de esa fracción se obtuvieron 185 gr. de P.Eb.=52° - 54,5° (a 2 mm). Aquí fueron identificadas aquellas 2 cetonas por sus semicarbazonas, de P.F. = 178 - 178,5° y 198,5 - 199°, respectivamente.

3-OCTANOL

etil-n-amilcarbinol



P.M. = 130,22

Este alcohol se encuentra en la esencia de menta japonesa (*Mentha arvensis*) y en el poleo, libre y como acetato.

Aislamiento e identificación del 3-octanol y su acetato en el aceite de poleo.

De la fracción cetónica de P.Eb. = 50° - 55° mencionada arriba se separó por borización el d-octanol secundario con las propiedades que figuran más abajo. Fue identificado por su alofanato (P.F. = 182° - $182,5^{\circ}$).

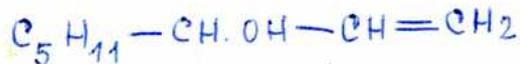
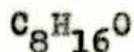
En otros aceites de poleo se halló este alcohol en cantidades variables (0,2 a 1 %), libre y como acetato.

Propiedades físicoquímicas de los octanoles aislados y de su acetato:

	P.Eb. $_{732}$ = 176° - $176,5^{\circ}$
P.Eb. $_{2}$ = 53° - 54°	P.Eb. $_{2,2}$ = 52° - 53°
P.Esp. $_{4}^{20}$ = 0,8248	P.Esp. $_{4}^{20}$ = 0,8426
α_D = $+8^{\circ}44'$	α = $+7^{\circ}56'$
n_D^{20} = 1,4277	n_D^{20} = 1,4268
acetato:	P.Eb. $_{728}$ = 192° - $192,2^{\circ}$
	P.Eb. $_{10}$ = 74°
	P.Esp. $_{4}^{20}$ = 0,8654
α_D = $-4^{\circ}23'$	n_D^{20} = 1,4168

1-n-1-OCTENOL-3

1-n-amilvinilcarbinol (alcohol de Matsutake)



P.M.= 128

Este alcohol fué hallado en el hongo Armillaria matsutake Ito y Amai (Familia Agaricáceas) con las siguientes propiedades:

P.Eb.=165° - 175°

$\frac{14}{D} = -7^{\circ}49'$

P.Eb.₁₂= 68° - 71°

Identificación en el aceite de poleo.

Se observó que los aceites españoles además del octanol-3 contenían octenoles identificándose el n-1-octenol-3 por su yodo-4'-xeniluretano de P.F. = 165°-166°.

Su olor recuerda a "humedad", y sus propiedades son las siguientes:

P.Eb. = 175° - 175,2°

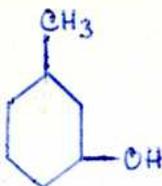
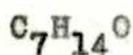
P.Esp.₄²⁰ = 0,8383

P.Eb._{3,5} = 53°

$n_D^{20} = 1,43675$

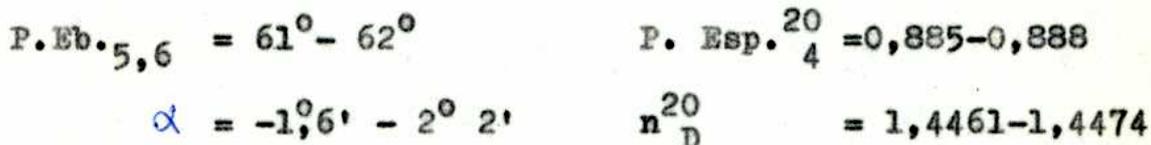
$\alpha_D = -15^{\circ}15'$

METIL-1-CICLOHEXANOL-3



Aislamiento e identificación en la esencia de poleo

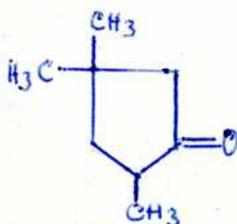
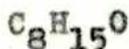
Por acetilación de la fracción que hervía entre 50° y 55° (a 2 mm.), fraccionando luego los acetatos, se regeneró una fracción alcohólica con las siguientes propiedades:



El alcohol se identificó oxidándolo con bicromato de potasio para obtener d-1-metilciclohexanona-3 que se identificó con su l-semicarbazona de P.F. = $178^{\circ} - 178,5^{\circ}$.

Por destilación industrial sistemática de aceites ibéricos se obtuvo 1,1% correspondiente a una fracción alcohólica, obteniendo 1.533 gr. de alcoholes aislados luego por destilación fraccionada en columna (32).

d-1-TRIMETIL-1-1-3-CICLOPENTANONA-4



De 113 Kg. de esencia de poleo se aislaron 1.850 gr.

de una fracción terpénica y alcohólica con P.Eb.=155° a 162° y que tratada con el reactivo P. de Girard y Sandulesco (cloruro de acetilhidracin-piridina) dió 21 gr de una cetona, de los que 18,5 gr. destilaron con P.Eb=159,5° - 160,5° (760 mm).

Por oximetría se obtuvo 97,9 % de cetona; no era soluble en el sulfito neutro de sodio, según el método de Burgess. Dió además una semicarbazona de P.F.=158,5° - 159° y 2-4-dinitro fenilhidrazona de P.F.=160,5° - 161°, siendo su P. Esp.²⁰₄ = 0,8740 y su $n_D^{20} = 1,43075$.

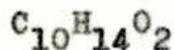
Su olor es muy vivo y recuerda netamente al olor que exhala la menta poleo florecida en los días de calor (33).

Una LACTONA (?)

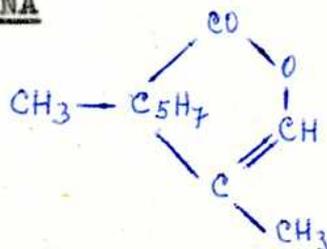


Este compuesto parece ser idéntico con el encontrado por Sernagiotto (Gazz.chim. ital. 47,I (1917), 150) entre los productos de autooxidación de la pulegona.

NEPETALACTONA



P.M.= 166,21



Está contenida en el aceite esencial destilado de

Nepeta cataria, correspondiendo a un 42% de la fracción insoluble en álcali (10%) y sus propiedades son:

P.Eb. = 67° - 71°

$n_D^{28} = 1,4843$

Esta lactona, de gusto amargo, se introdujo en el poleo probablemente por mezclar labiadas distintas de *Mentha pulegium* al material a destilar (ver pág. 7)

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE

POLEO AMERICANO (OLEUM HEDEOMAE) (34)

Debido a su semejanza con el aceite esencial de *Mentha pulegium* se da a continuación la composición química y la forma en que fueron identificados los diversos componentes del aceite esencial de *Hedeoma pulegioides*, a los efectos de poder comparar sus analogías.

Por este motivo figura finalmente una lista comparativa de todos los componentes hallados.

1- α -pineno: Pequeñas cantidades en la fracción de P.Eb. 155° - 165°. Fue identificado como nitrobenzilamina P.F. = 122° y como nitrosocloruro P.F.=103° a 104°.

1-limoneno y dipenteno: Pequeñas cantidades en las siguientes fracciones: P.Eb. 165° - 170° y 170° a 180°. Identificados por sus tetrabromuros de P.F.=104° y 124°, respectivamente.

metil-1-ciclohexanona-3: P.Eb. = 167° - 168°. Identificado por su semicarbazona de P.F. = 182° - 183°. Hay 8% en el aceite de este compuesto.

1-mentona: P.Eb. = 207° - 208°. Identificado como semicarbazona P.F.= 184° - 186°, y por su oxima P.F.= 59° - 59°.

d-isomentona: P.Eb. = 209° - 210° . Identificada como semicarbazona de P.F. = 125° - 126° .

La cantidad de l-mentona y d-isomentona era 50% del aceite.

pulegona; Es el principal constituyente que destila a 221° - 222° . Identificada como semicarbazona de P.F. = 171° . El aceite contiene 30% de pulegona.

Un alcohol sesquiterpénico (?): Cerca del 2% del aceite era un compuesto de naturaleza desconocida que destilaba entre 300° - 310° . Dió un sesquiterpeno de las siguientes propiedades:

P.Eb. = 270° - 280°	$\alpha = +1^{\circ}4'$
P.Esp. $_{20}^{20} = 0,8981$	$n_D^{20} = 1,5001$

Además de estos compuestos se hallaron numerosos ácidos orgánicos, libres/ como ésteres, que se incluyen al final de la lista siguientes:

Componentes hallados en los aceites de poleo

Mentha pulegium

l- α -pineno
l-limoneno y dipenteno
d-pulegona (80-95%)
l-mentona
d-isomentona } (2-30%)
l-piperitona (2-4%)
piperitenona
isopiperitenona } (24-0,2%)
mentol

metil-1-ciclohexanona-3
metil-1-1-ciclohexenona-3
d-octanol-3 (libre y acetato)
l-n-1-octenol-3
metil-1-ciclohexanol-3
d-1-trimetil-1-1-3-ciclo-
pentanona-4

lactona
nepetalactona

Hedeoma pulegioides

l- α -pineno
l-limoneno y dipenteno
d-pulegona (30%)
l-mentona
d-isomentona } (50%)
metil-1-ciclohexanona-3 (8%)
alcohol sesquiterpénico
ácido fórmico (libre y éster)
ácido acético (éster)
ácido butírico (libre)
ácido isoheptílico
ácido octoico (libre y éster)
ácido decílico (libre y éster)
ácido salicílico (probabl. co-
mo metilsalicílico)
ácido dibásico (éster) P.F. =
83°-85°, probable fórm.
empírica: C₈H₁₄O₄)
fenol (no fué identificado)

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

Frecuentemente se encuentran en los vegetales aceites esenciales. Rara vez existen en las criptógamas; se los encuentra sobre todo en las fanerógamas y más especialmente en las familias de las lauráceas, rutáceas, rosáceas, labiadas, etc.

Los aceites esenciales se encuentran en algunas plantas en sus frutos, cáscaras, hojas o tallos y en otros solamente en la flor.

Para la obtención o extracción de los aceites esenciales puede recurrirse a numerosos métodos, de los cuales los más importantes son los que siguen a continuación.

1º Obtención por destilación con vapor de agua (35)

Se basa en la propiedad que tienen las esencias de poseer elevada tensión de vapor, aun a la temperatura ordinaria y de ser arrastradas por el vapor de agua a la temperatura de ebullición.

a. A fuego directo o destilación con agua en ebullición

En este método el material se pone directamente en contacto con el agua, pudiendo flotar sobre ella o estar completamente sumergido. El agua se hace hervir por cualquier técnica habitual de calentamiento: fuego directo, camisa de vapor, etc.

Se aplica a ciertos materiales como almendras molidas, pétalos de rosa, botones florales de naranjo,

etc. que no pueden destilarse con vapor directo, pues aglutinan y forman núcleos compactos por los que no puede pasar el vapor.

b. Destilación por agua y vapor (saturado)

El material se coloca sobre una grilla o bandeja perforada a cierta distancia del fondo del alambique. La parte inferior del destilador se llena con agua hasta algo por debajo de la grilla y se calienta por los métodos comunes. El vapor saturado, húmedo y a presión normal, que se desprende arrastra la esencia del vegetal al atravesarlo. El vapor nunca está sobrecalentado.

c) Destilación por arrastre con vapor de agua

En este método el material no está en contacto con agua como en los métodos anteriores, sino que se hace llegar vapor vivo, saturado o sobrecalentado y a veces a presiones superiores a la normal. El vapor sale de serpentines perforados en el fondo del alambique, asciende y atraviesa la carga ubicada en las grillas.

Los productos aromáticos obtenidos por estas tres variantes se llaman "aceites esenciales o aceites volátiles". El material a usar puede ser: flores, frutos, semillas, hojas, cortezas, raíces y maderas (ase-rín).

Además de la destilación o arrastre los efectos de estos métodos son: 1º. Difusión de la esencia y del agua caliente a través de las membranas del vegetal.

2. Hidrólisis de ciertos componentes de la esencia.

3. Descomposiciones por el calor.

2. Extracción por expresión (36)

a) Mediante esponja:

El aceite esencial se recoge por expresión sobre una esponja, que se prensa cuando está embebida en él, obteniéndose dos capas líquidas, estando el aceite esencial en la superior. Este método proporciona las mejores esencias, pero solo es aplicable cuando es muy abundante, como ocurre en las cáscaras de los cítricos.

b) A la escudilla:

Se usa un vaso chato de hierro esmaltado, cuyo fondo está erizado de púas de latón de aproximadamente 1 cm; en el centro hay un orificio al que se adapta un tubo receptor de hierro esmaltado, cerrado abajo. El operario frota la corteza del fruto contra las púas, y el líquido corre al tubo receptor.

c) Con prensas hidráulicas o a tornillo

Se aplica especialmente para limón y bergamota.

3. Extracción mediante disolventes volátiles

Se obtienen en esta forma soluciones de los productos aromáticos a los que acompañan otros componentes no aromáticos y pigmentos, variables de acuerdo al disolvente usado. Las sustancias aromáticas se aíslan del solvente sea por precipitación o por destilación de éste y luego son depuradas para eliminar los acompa-

antes no aromáticos. Los disolventes más usados son: éter de petróleo (60°-80°), benceno, más raramente tolueno, alcohol metílico y etílico (98°-99,5°) y acetona.-

Los productos obtenidos de vegetales frescos se llaman concretos y de los secos, resinoides.

4. Extracción mediante sustancias grasas o enflorado (37)

Estos métodos se aplican especialmente para flores en las que el tenor en esencia es muy bajo, pero la esencia es constantemente producida; y para obtener aromas delicados lo más similares posibles a los naturales: tuberosa, jazmín, acacia, azahar, etc.

Se usa como absorbente grasa animal (cerdo o carnero) o vegetal (aceites de oliva, almendras) a las cuales se les agrega como conservador benjuí, estoraque, o su mezcla. Actualmente se usan antioxidantes para evitar el enranciamiento (38) .

a) Enflorado ("enfleurage") en frío.

Se usan flores frescas con pétalos enteros en la proporción de 1,5 a 3 Kg de flores por Kg de grasa y se emplean placas de vidrio de 50 x 60 cm, colocadas en marcos de madera de 6 a 7 cm. de alto. La grasa se coloca en capas de 1,5 - 2 cm, disponiendo las placas en pilas e intercalando las flores, que quedan así encerradas entre dos placas (se apilan 30 a 40 placas). Después de 24 a 48 he. de contacto se retiran los pétalos cuidadosamente, dando vueltas las placas y golpeándolas suavemente para que caigan en su mayor parte y ayudándose con plumas o pinzas para separar los pétalos más adheridos. Se van cambiando las cargas de

flores hasta llegar a la saturación de la grasa, requiriéndose unos 25 cambios. Se obtienen así las pomadas.

La esencia suele ser separada de las grasas mediante alcohol etílico, obteniéndose así el "concentrado de pomada", una vez eliminado el alcohol.

b) Enflorado en caliente o por digestión

Se practica por inmersión de los pétalos en grasa fundida o aceites calentados a 50°- 70°, en cubas estañadas, por 1 o 2 horas, removiendo de vez en cuando.

Se practica de 10 a 15 veces la inmersión y en total se usa una carga para 5 a 10 veces su peso en flores. Luego se separa por filtración o centrifugación.

Se aplica a flores de acacia, jacinto, naranjo, junquillo, rosa, narciso, violeta, etc.

ANTECEDENTES DE LA MUESTRA

ESTUDIADA

La muestra del aceite esencial en estudio (0,5 Kg) ha sido adquirida en el comercio en octubre de 1951, proveniente de la producción comercial del mismo año.

El vegetal, cuyo aceite esencial se ha obtenido por destilación por arrastre con vapor de agua, corresponde a la especie *Mentha pulegium*, y ha sido cultivado y destilado en Misiones, con el objeto de introducir la esencia en el mercado.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. DETERMINACIONES FISICAS

II. PARTE EXPERIMENTAL

Caracteres organolépticos

Líquido de color amarillo oscuro, algo anaranjado; con olor aromático muy pronunciado, algo picante y parecido al de la menta, pero no tan dulce como ésta; de sabor picante, amargo, astringente y persistente, queda finalmente recordando a la sensación de frescura del mentol.

1. DETERMINACIONES FISICAS (39)

Peso específico

Es un dato importante para obtener una idea de la calidad y la pureza de un aceite esencial.

Se llama peso específico ($\frac{15}{15}$) al cociente entre el peso de un volumen determinado del aceite a 15° y el peso de igual volumen de agua a 15°.

Debe determinarse con exactitud por lo menos hasta la tercera cifra decimal, pudiendo usarse por lo tanto en muchos casos la balanza de Mohr-Westphal, pero el resultado más exacto se obtiene realizando las pesadas de los volúmenes iguales con un picnómetro.

En muchos casos se determina el peso específico

de un aceite a la temperatura ambiente, comparando con agua a 15° y luego se reduce el valor a 15° / 15°. Borsart (40) determinó la corrección para numerosos aceites esenciales, por cada grado de diferencia entre 15° y la temperatura del aceite. El valor para la esencia de poleo es: 0,00078. El número que resulta debe sumarse si la temperatura del aceite es superior a 15° y restarse si es menor de 15°.

La Farmacopea de los EE.UU. (U.S.P.) y el National Formulary dan los pesos específicos a 25° / 25°. La Farmacopea Británica los da a 15,5° / 15,5°.

Peso específico de la esencia de poleo

Las determinaciones fueron realizadas por la técnica común, usando dos picnómetros distintos de 20 y 25 ml. de capacidad, respectivamente, a la temperatura de 22°C.

$$1a. \text{ det: } P. \text{ Esp. } \frac{22}{22} = 0,9344$$

$$2a. \text{ " : } P. \text{ Esp. } \frac{22}{22} = 0,9339$$

$$\text{Promedio: } P. \text{ Esp. } \frac{22}{22} = 0,9341$$

Rotación óptica o índice polarimétrico

El ángulo de rotación es una característica de cada sustancia ópticamente activa y se mide en un polarímetro en condiciones determinadas.

α_D^{20} es la rotación óptica de un compuesto en un tubo de 10 cm. de largo, con luz de sodio, a la tempera-

tura de 20°.

α_D^{20} es la rotación específica o poder rotatorio específico = $\frac{100 \times \alpha}{l \times c}$

l = longitud del tubo en dm.

c = concentración de la substancia en gr/100 cm³ de solución.

El polarímetro más comúnmente usado es el de Lippich.

Índice polarimétrico de la esencia de poleo (Dr. A. L. Montes)

$$\alpha_D^{22,5} = +15^{\circ}0'$$

Índice de refracción.

Este valioso índice de pureza puede determinarse con solo 1 o 2 gotas del líquido en cuestión, colocándolas en un refractómetro, del tipo Abbe o Pulfrich, por ejemplo. La lectura se hace directamente en la escala y debe realizarse a una temperatura de 20°, que es la que generalmente se acepta como "standard".

Para determinaciones a temperaturas distintas de 20° Bosart halló también las correcciones por cada grado de diferencia para numerosos aceites esenciales.

Corrección para el aceite de poleo = 0,00042 por cada grado de diferencia. Para obtener el n_D^{20} conociendo el de una temperatura superior, el valor obtenido debe ser sumado.

Índice de refracción del aceite de poleo (Dr. A. L. Montes)

$$n_D^{23} = 1,4860 \quad (\text{desv. tambor} = 21,4)$$

$$n_D^{20} = 1,48726 \quad (\text{calculado por corrección})$$

Solubilidad

La determinación de la solubilidad de una esencia en alcohol de distinta graduación es una ayuda fácil y conveniente para la determinación de la calidad del aceite.

La medida se realiza agregando volúmenes sucesivos de alcohol de determinada graduación a 1 ml. de la esencia en cuestión .

Solubilidad de la esencia de poleo (a temp. ambiente)

En 0,5	de alcohol	96°	:	claramente soluble (color amarillo)
En 0,7	"	"	90°	: id. id.
En 0,5	"	"	80°	: turbio
En 1	"	"	"	: claramente soluble
En 10	"	"	70°	: insoluble

Punto de congelación

En esta determinación el aceite es sobreenfriado. Si hay cristalización la liberación de calor produce un aumento de temperatura, que llega a un máximo en el cual se mantiene por un rato. Este es el punto o temperatura de congelación, que da una idea de la presencia de sustancias cristalinas, y es un dato característico de numerosos aceites.

Técnica: Poner aproximadamente 10 cc. del aceite en un tubo de ensayos seco de 18 a 20 mm. de diámetro. Enfriar en agua o mescla frigorífica has-

ta 5° por debajo del punto de congelación supuesto. Una vez sobreenfriado raspar con el termómetro intensamente las paredes del tubo de arriba a abajo para provocar la congelación de toda la masa. Se liberará calor, el mercurio asciende rápidamente hasta un máximo, igual al punto de congelación.

La esencia de poleo en estudio fué enfriada hasta una temperatura de -9°, sin observarse congelación alguna, siguiendo la técnica anterior.

Residuo de evaporación a 100°

Es la cantidad de aceite que no volatiliza a la temperatura de 100° y se obtiene evaporando una cantidad de aceite exactamente pesada en un cristizador puesto sobre bañomaría en ebullición hasta obtener constancia de peso del residuo. Se entiende por constancia de peso cuando dos pesadas no difieren más de 0,1 % y realizando la segunda pesada después de haber evaporado una hora más.

Residuo a 100° de la esencia de poleo:

0,3496 gr. de 2,8007 gr. de muestra = 12,5 %

Ámbito de destilación

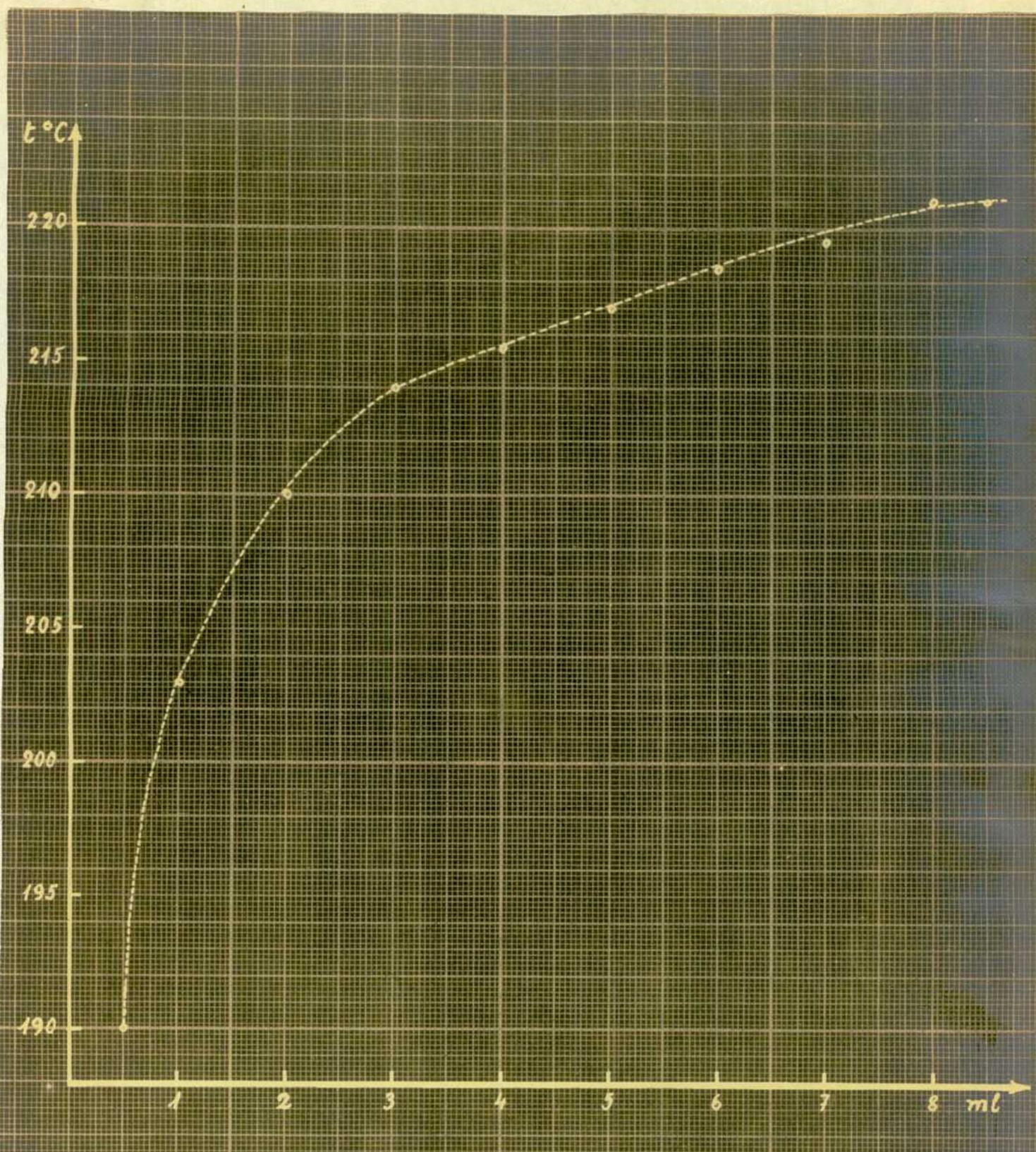
Los límites de temperatura entre los que destila una esencia, así como el porcentaje de la misma que destila a una temperatura más o menos constante son un criterio valioso para el reconocimiento de la

esencia y de sus componentes. Por este motivo se recomienda hacer una destilación a presión normal con pequeña cantidad de aceite, registrando la temperatura y los volúmenes sucesivos del destilado. Se puede realizar con balones comunes o con el de Ladenburg.

Técnica: En un balón de destilación común de 100 ml, de cuello largo y tubo refrigerante lateral, se colocaron 10 ml. de la esencia (previamente secada con sulfato de sodio durante 24 horas y filtrada). Se calentó a fuego directo con llama pequeña, recogiendo el destilado en una probeta de 10 ml, anotando la temperatura a que destiló la primera gota y luego la temperatura en el cuello del balón, a la altura del tubo lateral, por cada cc. del destilado.

No obstante haber secado la muestra, a los 90° se formó una gota transparente en el extremo del refrigerante (agua), luego la temperatura permaneció por un rato entre 90° y 100° y finalmente ascendió rápidamente, registrándose los siguientes datos:

<u>Temperatura de dest.</u>	<u>Volumen destilado</u>
190°	0,5 ml.
203°	1 "
210°	2 "
214°	3 "
215,5°	4 "
217°	5 "
218,5°	6 "



DESTILACIÓN DE 10 ml. DE Mentha Pulegium (A PRES. NORM.)
Guillermo G. G.

<u>Temperatura de dest.</u>	<u>Volumen destilado</u>
219,5°	7 ml.
221°	8 "
221°	8,5 "

La curva que resulta de representar la temperatura de destilación en función de los volúmenes progresivos destilados es regular, sin presentar meseta. El aumento de temperatura es pronunciado en los primeros mililitros (20° en 2 ml). Para los 6,5 ml restantes el ascenso es de unos 11°.

Destilación analítica - Destilación al vacío con columna rectificadora

Se usó una columna del tipo descrito por Whitmore y Lux (41) y modificada por Longenecker. Se trata de una columna con relleno y calentada eléctricamente, provista con una modificación para reflujo total y un colector desmontable para el destilado. Longenecker describe así su columna y cabeza de columna (42):

La columna es enteramente de vidrio Pyrex, haciendo visible toda la operación. Mide 90 cm. de alto y su diámetro interno es de 17 mm. El relleno consiste de hélices de vidrio hasta una altura de sesenta centímetros. Para reducir la pérdida del calor y mantener el contralor de la destilación, se calienta la columna eléctricamente con un alambre o resistencia en espiral (Micromo # 22) de quince pies de largo, arrollado sobre un tubo de Pyrex de 25 mm. a lo largo de la sección rellena. Esta camisa de calentamiento está protegida y aislada por otro tubo de Pyrex

de 33 mm. de grosor. La temperatura de la columna se regula perfectamente mediante resistencias fijas y móviles colocadas exteriormente. Para registrar la temperatura hay un termómetro insertado entre la columna y la camisa de calentamiento.

En el extremo superior la cabeza de la columna está provista de un termómetro, los vapores ascendentes bañan el bulbo y pasan al condensador. Para regular la colección del destilado hay una llave debajo del condensador y mediante un desvío puede mantenerse la presión reinante al cerrar esa llave.

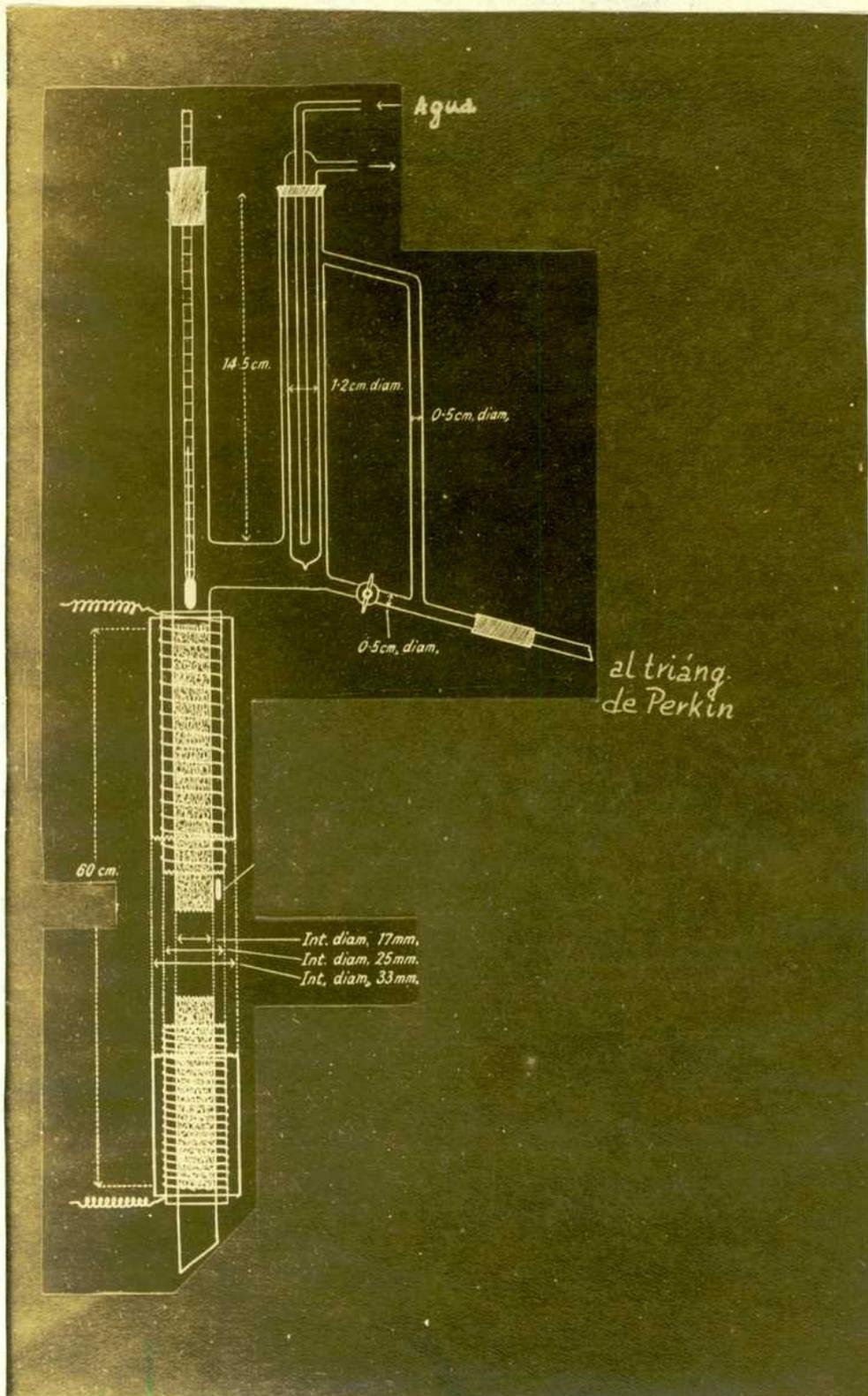
La temperatura del vapor en la cabeza de la columna debe ser siempre la de ebullición de la fracción que se intenta recoger.

A continuación de la llave se conecta un triángulo de Perkin a los efectos de recoger fracciones y retirar los frascos en los que éstas se reciben, sin variar la presión en el interior de la columna.

Se usa un balón de destilación de unos 250 ml. sumergido en un baño de aceite.

A continuación se reproduce un dibujo de la columna de Longenecker, tomado de Hilditch (43).

En el cuadro siguiente figuran los datos registrados en la destilación analítica y mediante los cuales se construyeron las curvas del gráfico correspondiente.



COLUMNA RECTIFICADORA DE LONGENECKER PARA
 DESTILACION AL VACIO

Destilación a presión reducida con columna de Longenecker
de 200 gr. de aceite esencial de Mentha pulegium (Misiones)
(Realizada con el Dr. Montes)

Frac- ción	Peso (g)	n_t^D	T.dest. °C	Pres. mm. Hg.	T.balón °C	T.Co- lumna °C
1	2,079	1,4657 ²⁸	45-46	10	105-110	62
2	0,834	1,4660 ²⁸	49- <u>50</u>	10	110-115	62
3	4,808	1,4655 ²⁸	51,5- <u>52</u>	10	120-125	70/82
4	2,407	1,4580 ²⁸	56-66,5	10	125-130	85
5	1,574	1,4610 ^{28,5}	79-85-90	10	135-140	87/90
6	3,146	1,4733 ^{28,5}	90-94,5	10	145	93
7	18,021	1,4800 ^{28,5}	94,5	10	145	95
8	16,933	1,4820 ^{28,5}	94,5	10	145-150	100
9	14,665	1,4823 ^{28,5}	94,5	10	150	100
10	16,130	1,4825 ²⁹	94,5	10	135-130	100
11	16,450	1,4822 ²⁹	94,5	10	135-140	98
12	16,151	1,4827 ²⁹	94,5	10	145	100
13	18,429	1,4833 ²⁹	74	2	145	100
14	14,118	1,4833 ²⁹	74-75	2/3	145-140	93
15	13,155	1,4833 ²⁹	75	2/3	145-180	93
16	4,015	1,4833 ²⁹	75	2/3	180-200	94
Resi- duo	35,0					

10°C, 10mm Hg

10°C, 2mm Hg

10°C, 2-3 mm Hg

Ind. Ref.

ÍNDICES DE RETRACCIÓN

TEMPERATURAS DE DESTILACIÓN

DESTILACIÓN ANALÍTICA
DE 200 gr de Mentha Pulegium



W. S. S. S. S. S.

Puede observarse que de los 200 gr. de la esencia unos 15 gr. (o sea 7,5 %) destilan rápidamente para llegar a la temperatura de 94,5°, abarcando 6 fracciones de pequeño volumen. De aquí en adelante la temperatura se mantiene constante en 94,5° y a la presión de 10 mm. Al disminuir la presión a 2 o 3 mm la temperatura desciende hasta 74° o 75°, manteniéndose constante en estos valores, que corresponden a los puntos de ebullición de pulegona a dichas presiones. Estas fracciones abarcan un 75 % de la esencia, quedando finalmente sin destilar un residuo de 17,5 %.

Los índices de refracción de las tres primeras fracciones difieren poco, pero el de la fracción 4 es netamente inferior, el de la 5 algo superior a éste. Luego se nota un aumento brusco en los valores de los índices de refracción, que llegan a mantenerse casi constantes de la fracción 8 en adelante.

Espectrofotometría - Absorción en el ultravioleta (44)

Es sabido que diversos compuestos tienen la propiedad de absorber radiaciones de distinta longitud de onda por poseer en su molécula grupos cromóforos y que la absorción está regida por las leyes de Lambert y de Beer. (45).

En esto se basa la espectrofotometría de absorción que mide la disminución de la intensidad de un rayo de luz monocromática al pasar a través de una solución (46).

La absorción se llama "selectiva" cuando se produce en forma más intensa en ciertas regiones del espec-

tro. Así, la mayoría de los aceites muestra absorción selectiva de luz ultravioleta, por lo que se los estudia en la región del espectro que va desde 4.000 Å a 2.200 Å. El primero es el límite arbitrario que se confunde con la región visible, el segundo está fijado por los aparatos utilizados y la transparencia de los disolventes usados.

Cada aceite esencial -como los componentes del mismo- presenta una absorción característica, de modo que el estudio de la curva dada por el poder de absorción respecto de las diferentes longitudes de onda, permite su identificación y juzgar su pureza.

Ley de Lambert: $E = D = \log \frac{I_0}{I} = a.d$

$E = D$ = densidad óptica, extinción, absorbanza del medio

I_0 = intensidad de la luz incidente, de determinada long. de onda, que penetra en un medio absorbente homogéneo

I = intensidad de la luz emergente

d = espesor de la celda (en cm.)(espesor del medio)

a = coeficiente de absorción

Ley de Beer: $a = k.c$

c = concentración de la sustancia absorbente

k = coeficiente de proporcionalidad

Relacionando ambas leyes resulta:

$$E = D = \log \frac{I_0}{I} = k.c.d.$$

k es entonces la medida de la capacidad de absorción de la luz para una sustancia dada y a una dada

longitud de onda. Es una constante para las sustancias que obedecen a las leyes de Lambert y de Beer, para cualquier dilución y cualquier espesor.

Unidades de k (d se expresa en cm.)

Si c se expresa en mol-gramo por litro, k se llama coeficiente molecular de absorción o extinción (ϵ).

Si c se expresa en gramo por litro, k se llama coeficiente específico de absorción o extinción (K, k, α)

Si c se expresa en gramos por 100 ml, k es $E_{1\%}^{1\text{cm}}$

La curva de absorción se ha trazado ubicando las extinciones, o coeficientes de absorción, o densidad óptica en ordenadas y las longitudes de ondas correspondientes, expresadas en milimicras ($m\mu$), en abscisas, en orden creciente de izquierda a derecha. En la curva obtenida los máximos indican las longitudes de onda en los cuales la sustancia presenta absorción selectiva.

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

Los espectrofotómetros constan de:

- a) un prisma para dispersar la luz en sus ondas (producir espectros)
- b) un sistema óptico que incluye los recipientes con la solución absorbente y con el solvente puro
- c) un sistema para comparar las intensidades de la luz transmitida por el solvente y por la solución (I).

Trabajando con luz ultravioleta, todo el sistema óptico debe ser de cuarzo.

Se utilizó un espectrofotómetro Beckmann, modelo D.U. con equipo de cuarzo y fuente luminosa (lámpara de hidrógeno) para determinación en el ultravioleta, cuyo funcionamiento es el siguiente:

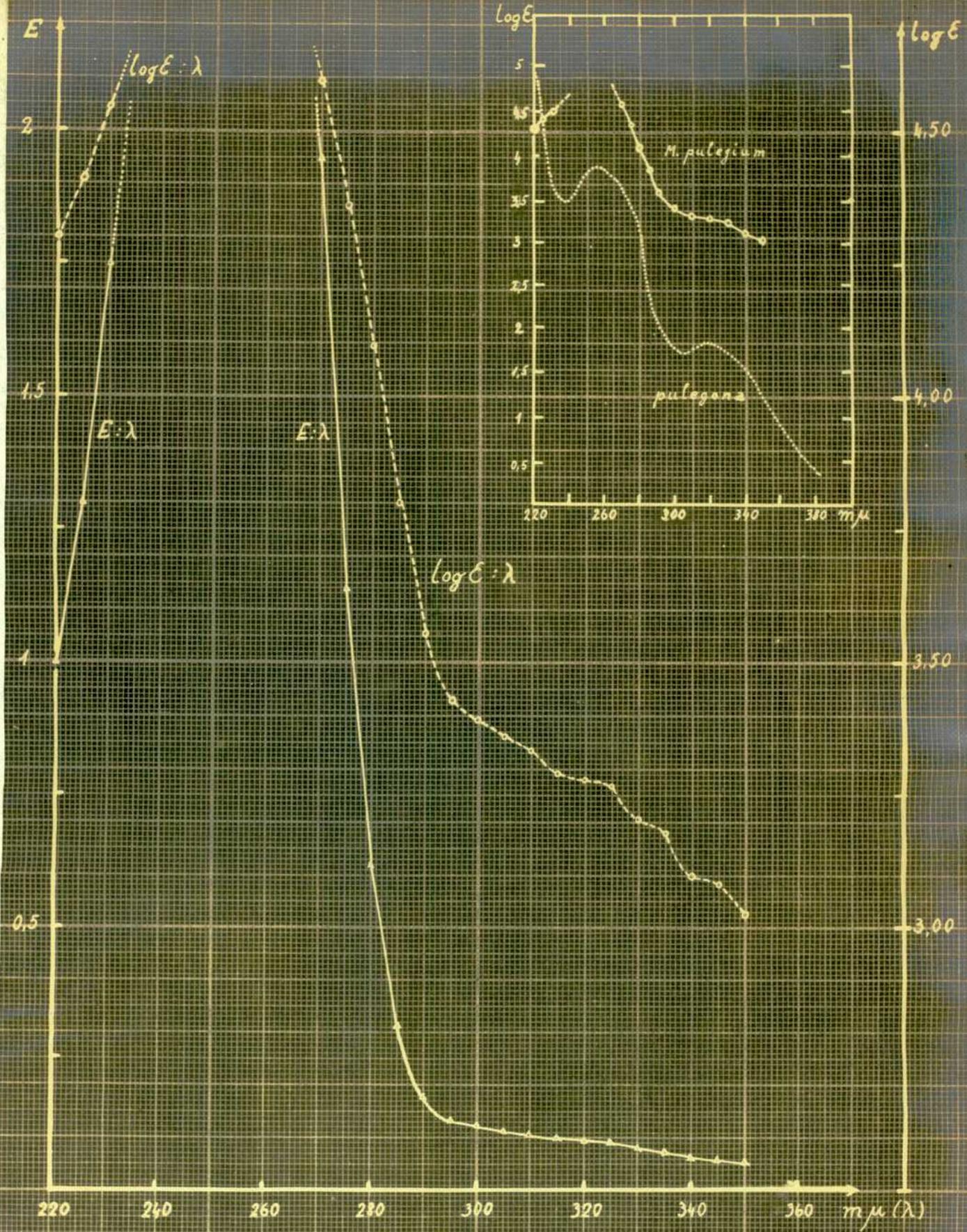
Un rayo de una fuente continua de luz ultravioleta produce un espectro en haces monocromáticos mediante un prisma. Se efectúa el pasaje de un haz de longitud de onda dada por el disolvente puro y también por la solución de la sustancia absorbente. En ambos casos el rayo llega a una célula fotoeléctrica donde un galvanómetro indica directamente $\frac{I_0}{I}$.

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

Además de representar la curva de E en función de las longitudes de onda (solución de Mentha pulegium al 5%000 en etanol) se ha trazado la curva de logaritmo \mathcal{E} en función de las longitudes de onda, considerando $d = 1$ cm. y expresando c en gramos/ml. Es decir $\mathcal{E} = \frac{E \times 100.000}{5}$

En el recuadro superior de la derecha se ha trazado la curva de absorción en el ultravioleta de pulegona (en etanol) según Naves y Papazian (47) y también la de Mentha pulegium en la escala correspondiente a los efectos de poder comparar las dos curvas.

Long. de onda	Extinciones	
$m \mu$	$E = \log \frac{I_0}{I}$	$\log \epsilon$
220	1,00	4,301
225	1,30	4,415
230	1,75	4,544
235	sup. a 2	
240	" " 2	
245	" " 2	
250	" " 2	
255	" " 2	
260	" " 2	
265	" " 2	
270	1,95	4,591
275	1,14	4,358
280	0,622	4,094
285	0,314	3,798
290	0,180	3,556
295	0,133	3,425
300	0,123	3,392
305	0,115	3,362
310	0,108	3,334
315	0,098	3,292
320	0,095	3,278
325	0,093	3,269
330	0,083	3,206
335	0,076	3,182
340	0,063	3,100
345	0,061	3,086
350	0,053	3,025



CURVAS DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA DE *Mentha*
Pulegium (al 5‰ en etanol)

Lucas Pulegiana

En la curva se ve que la esencia de poleo es fuertemente absorbente, presentando absorción selectiva, como muestra el máximo acentuado, en la zona próxima a los 255 m_{μ} aproximadamente. En cambio la absorción es mínima después de los 290 m_{μ} .

En las curvas del pequeño recuadro puede verse que hay correspondencia entre los máximos de absorción de la esencia de poleo y de la pulegona, su constituyente principal (Pulegona: máximo de absorción $\log \epsilon = 3,8$ para $\lambda = 255 m_{\mu}$).

2. DETERMINACIONES QUIMICAS

2. DETERMINACIONES QUIMICAS (48)

Determinación de ácidos

Número o índice de ácido es el número de mgr. de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos libres de 1 gr de aceite.

Se debe usar álcalis diluidos, pues los concentrados saponifican, aun en frío, los ésteres. Los fenoles reaccionan con los álcalis, haciendo necesario usar indicadores especiales.

El índice de ácido aumenta al envejecer el aceite y también por oxidación de los aldehídos e hidrólisis de ésteres; pero bien conservados los aceites no varían su índice.

Técnica: Pesar exactamente 2,5 gr de aceite en un balón de saponificación de 100 cc. Añadir 15 cc de alcohol 95 % (neutro) y 3 gotas solución al 1 % de fenolftaleína. Titular los ácidos libres con solución 0,1 N de hidróxido de sodio (valorada) gota por gota (30 gotas por minuto). Agitar continuamente. Punto final: cuando la coloración roja no desaparece durante 10 segundos.
Si se gasta más de 10 cc de álcali, usar solamente un gr. de muestra; en caso extremo titular 1 gr. de muestra con solución 0,5 N de álcali.

$$\text{Ind. ácido} = \frac{5,61 \times N \text{ cc. HONa } 0,1 \text{ N}}{\text{peso en gr. de aceite}}$$

$$\text{Ind. ácido} = \frac{28,05 \times N_2 \text{ cc. HONa } 0,5 \text{ N}}{\text{peso muestra en gr.}}$$

$$\text{Porcentaje de ácido libre} = \frac{\text{PM del ácido} \times N_2 \text{ cc. } 0,1 \text{N HONa}}{100 \times \text{peso muestra en gr.}}$$

Aplicando la técnica anterior a la esencia de po-
leo en estudio se obtuvo el siguiente

$$\underline{\text{índice de ácido}} = 2,59 \text{ (mgr.HOK/1 gr. esencia)}$$

Determinación de ésteres

Índice de éster es el número de mgr. de hidróxi-
do de potasio necesarios para saponificar los ésteres
de 1 gr. de muestra.

Índice de saponificación es igual a la suma de
los índices de ácido y de éster.

Técnica de saponificación. Pesar 1,5 gr. de aceite en
un balón de saponificación alcali resistente de
100 cc. Añadir 5 cc. de alcohol 95 % neutro y 3
gotas de solución alcohólica al 1 % de fenolfta-
leína. Neutralizar los ácidos libres con solu-
ción 0,1 N de hidróxido de sodio (generalmente
bastan 5 gotas). Añadir luego 10 cc. de solución
alcohólica 0,5 N de HONa exactamente medidos con
pipeta o bureta. Ajustar un refrigerante a re-
flujo (tubo de vidrio de 1 m. de largo x 1 cm.
de diám.) y calentar 1 hora sobre bañomaría.
Dejar a temperatura ambiente durante 15'. Ti-
tular el alcali en exceso con solución acuosa
0,5 N de HCl. Añadir unas gotas de fenolftaleí-

na, si es necesario.

Para calcular el álcali consumido hacer una saponificación en blanco (en las mismas condiciones anteriores, pero sin aceite).

Cantidad de álcali consumido en saponificación =
" " ácido " " titulación muestra
menos " " " " " blanco

$$\text{Ind. éster} = \frac{28,05 \times N \text{ cc. HONa } 0,5 \text{ N gast. sapon.}}{\text{peso muestra en gr.}}$$

$$\text{Porcentaje de éster.} = \frac{\text{PM éster} \times N \text{ cc. HONa } 0,5 \text{ N gast. sapon}}{20 \times \text{peso muestra en gr.}}$$

$$= \frac{\text{PM éster} \times \text{Ind. de éster}}{561,04}$$

Siguiendo la técnica anterior se han determinado los valores que figuran a continuación. Debido a la coloración oscura que tomó la solución no pudo verse claramente el punto final de la titulación.

Indice de éster (Saponificación de 1,5 gr. esencia)

1a. det. = 8,14 (mgr. HOK/1 gr. muestra)

2a. " = 9,73 (id.)

(Saponificación de 6 gr. de esencia)

3a. " = 9,75 (mgr. HOK/1 gr. muestra)

4a. " = 7,80 (id.)

Promedio = 8,8 (id.)

Determinación de alcoholes secundarios (49)

Se aplica el método de la ftalización para alcoholes primarios modificado, que se basa en la siguiente reacción:



Técnica: En un balón de acetilación de 100 ml. pesar 2 gr. exactamente de anhídrido ftálico pulverizado y 2 gr. de muestra, exactamente pesados. Ajustar el refrigerante y calentar durante 2 horas a 125° - 130° en baño de aceite. Agitar frecuentemente. Dejar enfriar por 30'. Suele observarse que sublima anhídrido ftálico y que deposita hacia la boca del baloncillo y comienzo del tubo refrigerante. Agregar 60 ml. solución 0,5 N HOK bien medidos de bureta o pipeta. Conviene agregar el álcali por la parte superior del tubo de modo que arrastre y disuelva el anhídrido ftálico, y luego se hará caer algo de agua destilada para llevar todo el álcali al balón. Tapar con tapón esmerilado y agitar hasta disolver el ftalato ácido formado. Titular el exceso de álcali con HCl 0,5 N patrón, usando tres gotas de fñolf-taleína al 1 %.

Hacer un blanco sin aceite para calcular la cantidad de álcali que requiere el peso de anhídrido ftálico.

Esta técnica incluye en el resultado alcoholes pri-

arios y secundarios:

$$\% \text{ alcoholes (1\%)} \text{ y } 2\% = \frac{\text{P.M. alcohol} \times (b-a)}{20 \times \text{peso muestra gr.}}$$

b = N° cc. 0,5 N HOK calculados que necesita la cantidad pesada de anhídrido itálico

a = N° cc. 0,5 N HOK consumido en la determinación

pero en el caso de la esencia en estudio se supone que no contiene alcoholes primarios, pudiendo expresarse el resultado como % de mentol.

$$\% \text{ alcohol secundario} = 2,6 \%$$

Determinación de cetonas

De los numerosos métodos sugeridos para la determinación de productos carbonílicos (aldehidos y cetonas) solamente 4 han adquirido importancia en la práctica: métodos del bisulfito de sodio, del sulfito neutro de sodio, de la fenilhidrasina y de la hidroxilamina.

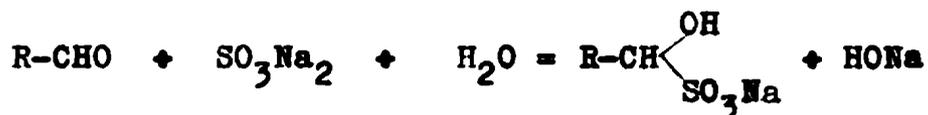
Los dos primeros tienen la ventaja de que no se necesitan soluciones valoradas ni pesadas de precisión, sino solamente un balón de cassia, con cuello graduado. Los resultados se obtienen como porcentajes en volumen. El primer método no tiene un punto final visible y no es recomendable para carvona, tuyona, pulegona, mentona, fencona o alcanfor.

Los resultados pueden transformarse así:

$$\% \text{ en peso} = (\% \text{ en volumen}) \times \frac{d_{15}^{15} \text{ aldehido o cetona}}{d_{15}^{15} \text{ aceite}}$$

Método del sulfito neutro de sodio.

Es un método de absorción, liberándose HONa a medida que avanza la reacción y que debe ser neutralizado periódicamente con ácido para que la reacción sea completa:



La reactividad de las diferentes cetonas de la esencia de poleo ya ha sido ampliamente comentada en la página 10.

Técnica: En un balón de cassia de 150 cc. con cuello angosto y graduado de abajo a arriba en 0,1 cc, introducir 75 cc. de solución acuosa fresca, recién preparada, saturada de sulfito de sodio (a temperatura ambiente aproximadamente 30 % peso/vol). Agregar unas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1 % y neutralizar el álcali libre con solución al 50 % (en volumen) de ácido acético. Medir con pipeta exactamente 10 cc. del aceite, echarlos al balón y agitar vigorosamente. Poner en agua hirviendo y agitar repetidas veces. Neutralizar la mezcla de tiempo en tiempo con la solución de ácido acético. Continuar así hasta que no aparezca más color rosado al agregar unas gotas de fenolftaleína. Dejar 15' más en el baño hirviendo para completar la reacción. Agregar la cantidad necesaria de solución de

sulfito de sodio neutralizado para llevar los niveles al cuello graduado. Las gotas adheridas a la pared ascienden con golpes suaves y girando el frasco entre las manos rápidamente. Una vez enfriado a temperatura ambiente leer el volumen del aceite que no reaccionó.

% aldehído = 10 (10 - N? cc. aceite que no reaccionó)
o cetona

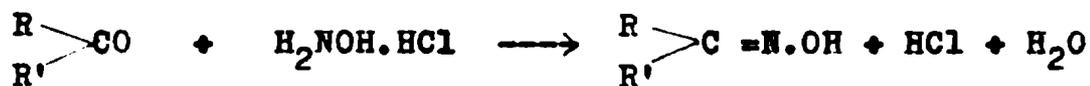
Con la técnica anterior, que llevó 4 horas para completar la reacción, se obtuvo el siguiente resultado para la esencia en estudio:

cetonas = 83 - 83,5 % (en volumen)

= 83,5 - 84 % (en peso)

Método de la hidroxilamina

Dos técnicas han sido desarrolladas basadas en el uso de este reactivo: 1a.- Se usa solución de clorhidrato de hidroxilamina y posteriormente se neutraliza el HCl liberado con solución valorada de álcali. 2a.- Se usa solución de hidroxilamina (es decir, solución del clorhidrato con el HCl combinado previamente neutralizado con álcali) y al final de la reacción con el aldehído o la cetona, la mezcla se titula con solución valorada de ácido. Este último es el método de Stillmann y Reed, comentado ya en las páginas 10 y 11. La reacción fundamental de los dos métodos es:



La ventaja de ellos es que se necesita poca cantidad de esencia, y la reacción es completa para muchos aldehidos o cetonas que no se pueden valorar por los métodos de absorción (mentona y tuyona).

Sus desventajas son: Si hay varios aldehidos o cetonas presentes se calcula el total con el peso molecular de uno solo. No se pueden individualizar los componentes, ni se pueden separar las partes carbonílica y no carbonílica como en el método del sulfito neutro de sodio.

1º Método de Bryant y Smith (50)(Modificado por el Dr.

A. Montes (51))

Reactivos: a) Solución 0,5 N de clorhidrato de hidroxilamina puro, en alcohol de 80° neutralizado al azul de bromofenol a color verde/azul; b) Solución 0,5 N de HONa en alcohol de 90°, libre de aldehidos, que se titulará en el momento del uso; c) Solución de indicador, preparada con 20 ml de piridina y 10 ml de solución al 1 o/oo de azul de bromofenol, a 1 litro con alcohol de 95° libre de aldehidos.

Técnica: En un erlenmeyer común o de boca esmerilada (si se va a calentar a reflujo) se coloca una cantidad adecuada (0,5 a 1,5 gr. de componente carbonílico o cantidad correspondiente del aceite esencial) del producto con 100 ml. de solución indicadora, ajustando el pH al del blanco paralelo; luego se agrega a

cada uno 35 ml. del reactivo a) y deja en contacto a temperatura ambiente o a reflujo por el tiempo necesario. Se titula a temperatura ambiente el HCl liberado con la solución alcohólica 0,5 N de HONa hasta obtener el color del blanco. Se debe calcular de modo que el reactivo esté en fuerte exceso, preferible el doble de lo necesario y la valoración debe hacerse con luz natural.

$$\% \text{ prod. carbonflico} = \frac{a \cdot x \text{ P.M. del prod. carbonflico}}{20 \times \text{peso muestra en gr.}}$$

a = diferencia entre blanco y muestra = hidroxilamina combinada con el compuesto carbonflico.

En vez de expresar los resultados en un solo componente carbonflico convendría, cuando son varios los presentes calcular el porcentaje en grupo carbonflico:

$$\% \text{ de } (=CO) = \frac{N^{\circ} \text{ ml. álcali } 0,5 \text{ N} \times 18}{20 \times \text{peso aceite}}$$

Se han hecho 2 determinaciones por esta técnica con aproximadamente 1 gr. de la esencia en estudio, obteniéndose los siguientes resultados:

1a. det.	:	84,3 %	pulegona
2a. "	:	82,2 %	"
Promedio	:	83,2 %	"

3. AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE LOS COMPONENTES

3. AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE

LOS COMPONENTES

PULEGONA

Para el aislamiento de la pulegona se recurrió al método del sulfito neutro de sodio, recuperando la cetona por la acción de álcali sobre la combinación formada entre la pulegona (y demás cetonas) con el sulfito de sodio. Para evitar la acción cáustica sobre el producto carbonílico liberado no debe calentarse y conviene ir separando la cetona agregando simultáneamente éter, para que éste disuelva la cetona a medida que se libera, protegiéndola así de la acción del álcali fuerte. (52)

Técnica: Se realiza el método del sulfito neutro de sodio tal como se describió antes.

Se decanta prolijamente el aceite residual (productos no carbonílicos) que sobrenada en el cuello del balón. (Si la masa ha solidificado, calentar suavemente hasta licuación de la combinación cetona-sulfito). Extraer el resto del aceite residual agitando toda la masa con éter en una ampolla de decantación, varias veces. Juntar los extractos etéreos y lavarlos varias veces con agua. Dejar evaporar el éter y juntar el residuo de la evaporación con la porción no carbonílica decantada en primer término.

Aislamiento de la cetona: A la solución de la combinación pulegona-sulfito agregar éter y

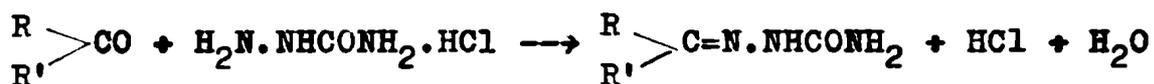
cantidad suficiente de solución de HONa (al 30%) hasta notar fuerte alcalinidad (por la fenolftaleína). Agitar fuertemente y extraer con el éter varias veces. La solución etérea contiene la pulegona (o cetonas) liberada y debe lavarse varias veces con agua hasta que los líquidos de lavado sean incoloros a la fenolftaleína. Secar la solución etérea con sulfato de sodio anhidro por 24 horas, filtrar. Destilar el éter calentando suavemente en baño María, hasta evaporación total del solvente.

Esta técnica ha sido aplicada a continuación del método del sulfito neutro de sodio realizado en forma cuantitativa y también, por otra parte, se aplicaron las técnicas nombradas a 100 cc. del aceite esencial en estudio para obtener cantidad suficiente de cetona como para purificarla posteriormente y determinar sus propiedades.

Identificación de la cetona separada (sin purificar)

1º. Obtención de la semicarbazona

El reactivo es el clorhidrato de semicarbazida, compuesto cristalino blanco de P.F. = 173° - 175°, soluble en agua pero prácticamente insoluble en alcohol. La reacción, en la que se forma la combinación insoluble y de punto de fusión característico, es la siguiente:



Técnica (53): Disolver el clorhidrato de semicarbasida + 1 equivalente molar de acetato de sodio en la menor cantidad posible de agua. Agregar poco menos que un equivalente molar del aldehído o cetona disuelto en alcohol etílico. Quizá agregar más alcohol para clarificar. Generalmente después de algunos minutos cristaliza a temperatura ambiente. A veces tarda más y para algunas cetonas hay que calentar y luego enfriar bien. Para purificar se recristaliza de un solvente apropiado: agua, alcohol, o acetona.

Esta técnica fué aplicada en tres oportunidades a 0,46 gr, 0,88 gr, y 1,3 gr de pulegona (obtenida por el método del sulfito neutro), obteniendo en todos los casos un precipitado blanquecino, poco soluble en alcohol caliente, y cuyo punto de fusión resultaba superior a 200°, cuando el P.F. de la semicarbazona de la pulegona es 171° - 174°. En los 3 casos se aplicaron algunas variantes, pero el producto obtenido era prácticamente infusible (54).

Por este motivo se recurrió a la 2-4-dinitrofenilhidrazona.

2º Obtención de la 2-4-dinitrofenilhidrazona

El reactivo, la 2-4-dinitrofenilhidrazina, es un sólido cristalino, rojo, de P.F. = 195° - 196°, poco soluble en agua y levemente soluble en solventes orgánicos en frío. La reacción con un producto carbonílico, (cetonas o aldehídos) es la siguiente, que da productos cristalinos insolubles, de punto de fusión característico:



Técnica(55):(56) Se prepara la solución del reactivo agregando 0,4 gr. de 2-4-dinitrofenilhidrazina pura, en un erlenmeyer pequeño, 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado, y luego gota a gota y agitando 3 ml. de agua hasta solución completa y a esta solución, que estará caliente, se agregan hasta 10 ml. de alcohol de 95°.

Se disuelve el producto carbonílico en etanol (se usa 0,5 gr. del primero para 20 ml. del segundo) y se le agrega la solución del reactivo, dejando la mezcla a temperatura ambiente. Por lo general a los 5 a 10' comienza la cristalización; ~~si~~ se deja durante una noche (a veces conviene calentar a reflujo como para el alcanfor). Al enfriar se para el derivado; los cristales (coloreados de amarillo claro al rojo, según el compuesto) son separados y lavados con alcohol absoluto. Se recristalizan de alcohol, ácido acético glacial, acetato de etilo, xileno o nitrobenzeno.

Se aplicó la técnica descripta a 0,3 gr. de pulegona recuperada en el método del sulfito neutro. Se obtuvo cantidad apreciable de un precipitado rojo obscuro, el que se sometió a 4 redisoluciones y sus respectivas recristalizaciones, mediante alcohol etílico caliente y posterior enfriamiento con hielo.

Los respectivos puntos de fusión que se obtuvieron son los siguientes:

- 2a. recrist. P.F. = inicial 140° , total 145°
3a. " " = 144° - $146,5^{\circ}$
4a. " " = $145,5^{\circ}$ - $146,5^{\circ}$

Al líquido alcohólico sobrenadante de la 2a. recristalización, y decantado, se le agregó agua hasta notar enturbecimiento y precipitación. Se obtuvo así un precipitado de color rojo oscuro, semejante al de las recristalizaciones anteriores. Se lo redisolvió y recristalizó, obteniendo los siguientes puntos de fusión:

- 1a. recrist. P.F. = $145,5^{\circ}$ - 144°
2a. " " = $145,5^{\circ}$ - $146,5^{\circ}$

La constancia de los puntos de fusión y los cristales formados en las distintas recristalizaciones son un índice de la pureza del derivado obtenido. Sin embargo el punto de fusión de éste es según los antecedentes bibliográficos = 142° (57) (58).

Purificación de la pulegona por destilación
al vacío

Provenientes del método del sulfito de sodio realizado en forma cuantitativa sobre 10 ml. de la esencia en estudio se aislaron:

4,51 gr. de cetona y

0,57 gr. de aceite residual (sin =CO)

La misma técnica fué aplicada luego a 100 ml. de la esencia obteniéndose:

68,9651 gr. de cetona y

16,53 gr. de fracción no carbonílica

Estos 68,9 gr. de cetona se destinaron a la obtención de pulegona pura, mediante la destilación al vacío en la siguiente

Instalación: Consta de un balón de destilación con columna Vigreux soldada y provisto de un termómetro cuyo bulbo está a la altura del tubo lateral. El matraz está sumergido en un baño de aceite con termómetro, que debe calentarse unos 20° por encima del punto de ebullición del destilado.

Al tubo lateral se le adapta un refrigerante común de agua, corto. El extremo inferior del refrigerante está provisto de un dispositivo mediante el cual se puede adaptar dos frascos colectores simultáneamente, así como el caño de goma que viene de la trompa de vacío.

Entre la trompa y el aparato de destilación se intercala un frasco de Kitasato provisto de un manómetro de mercurio de ramas cortas, y de una llave mediante la cual se puede obtener la presión deseada, dejando entrar más o menos aire al Kitasato.

Todas las uniones se hacen con corchos de buena calidad. Para evitar las pérdidas del aparato en las uniones y a través de los corchos se los unta y cierra con una solución espesa de

goma crepe disuelta en éter de petróleo.(59)

Temperaturas de ebullición de la pulegona a distintas presiones.

Presión mm.	Temp. °C	Presión mm.	Temp. °C
760	224(descomp.)	60	136,80
700	221,05	50	132,00
600	214,80	40	126,00
500	207,2	30	118,50
400	198,2	20	109,20
300	187,3	15	102,70
200	173,15	10	94,60
100	151,30	8	90,10
90	148,20	6	84,70
80	144,60	5	81,20
70	140,90	4	77,00

Se llevó la presión del aparato descrito a 30 mm, calentando el baño de aceite lentamente hasta 130°.

La primera gota destiló a unos 50°, luego pasaron unos mililitros entre 50° y 80° y rápidamente la temperatura ascendió a 118°. En este instante se giró el dispositivo para recoger la pulegona que comienza a destilar.

Los valores que se registraron durante la destilación son los del cuadro siguiente:

Presión mm. Hg	Temperatura de dest. °C	Temperatura del baño °C
30	118° - 119°	135 - 140
24-25	114 - 115	135 - 140
23	114 -	135 - 140
23	116	150
23	116	155
23	118	155

De aquí en adelante se volvió a recoger en el primer frasco, pasando pequeña cantidad de destilado entre 118° y 120°.

Volumen de pulegona pura obtenida = 53 ml.

Peso " " " " = 50 gr.

Propiedades fisicoquímicas de la pulegona aislada y purificada.

P. Esp. = 0,9406 (19,5°)

$n^{17,5}$ = 1,4882

n_D^{20} = 1,4874

α_D^{20} = + 13°6'

2-4-dinitrofenilhidrazona P.F. = 142°

semicarbazona P.F. = 168°, recrist. = 174°

(Las 4 últimas determinaciones fueron hechas por el Dr. A. L. Montes)

Aplicación de métodos de valoración de cetonas a la pulegona aislada y purificada (B. Richaud) (60).

1º Método del clorhidrato de hidroxilamina

Se siguió la técnica de Bryant y Smith con el siguiente resultado:

cetona = 101,8 %

2º Método del clorhidrato de semicarbazida

Reactivo: Se disuelven 11,2 gr. de clorhidrato de semicarbazida y 12,5 gr. de acetato de sodio anhidro en 80 cc. de agua caliente. La mezcla se filtra en un matraz aforado de 100 cc. lavando el vaso y el filtro con pequeñas porciones de agua caliente y llevando por último a volumen.

Técnica: Se pesan 0,5 a 1 gr. de aldehído o cetona y se disuelve en 5 a 10 cc. de alcohol, se añaden 10 cc. de reactivo y se espera la formación del precipitado. Cuando esto ocurre se añaden 20 a 25 cc. de agua y se deja estar toda la noche. Al día siguiente se filtra el precipitado, se lava con agua, se seca a 100 grados, se pesa y determina el punto de fusión.

% en peso = $\frac{\text{peso semicarbazona} \times \text{P.M. ald. o cetona.}}{\text{peso muestra} \times \text{P.M. semicarbazona}}$

resultado = 86,7 % (hecho con 0,1 ml. pulegona)

3º Método de la 2-4-dinitrofenilhidrazina

Reactivo: A 0,4 gr. de la droga pura se añaden 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado y 5 cc. de agua destilada, agitando hasta que la solución se aclare. Se agregan 30 cc. de agua y 20 de alcohol y se filtra si es necesario.

Técnica: Se disuelven 0,3 gr. de aldehído o cetona en 5 cc. de alcohol y se agrega el reactivo agitando cuidadosamente. Después de dejar durante la noche se filtra por crisol de placa filtrante, se lava con 100 cc. de alcohol de 30°, se seca durante 3 horas a 80-110° y se pesa.

Resultado: cetonas=65,3 %

4º Método bisulfito de sodio



Técnica: Se pesan 0,002 - 0,004 moles de aldehído o cetona en un matr^z aforado de 50 cc, se añade 5 cc. de alcohol etílico (para disolver la substancia y facilitar el contacto con el bisulfito). Luego se vierten con bureta 25 cc. de solución de SO₃HNa y completa el volumen con agua destilada. Se lleva paralelamente un blanco preparado igualmente pero sin substancia. Se deja en reposo 30 a 60', después de lo cual se retiran 10 ml. con una pipeta calibrada contra el matras, y el bisulfito libre se titula por iodometría:
Se colocan 50 cc. de iodo 0,1 N en un erlen-

meyer de 250 cc, se vierten los 10 ml. anteriores, se agita y se titula de inmediato el iodo libre con solución de tiosulfato 0,1 N. En ciertos casos se sumerge el erlenmeyer en hielo, cuando se trata de productos aromáticos, mientras haya exceso de iodo. Se procede igual con el blanco.

Resultado: 100,3 %

PINENO

De acuerdo con la temperatura de ebullición de este hidrocarburo, a la presión de 10 mm, = $39,25^{\circ}$ (61) corresponde identificarlo en la fracción 1, proveniente de la destilación analítica. (ver pág. 54)

Fracción 1: Posee olor aromático característico, (algo parecido a trementina), incolora, translúcida.

Toda la fracción (1,895 gr.) se destinó a la obtención del nitroso-cloruro mediante la siguiente

Técnica: Enfriar en mezcla frigorífica cantidades iguales de la fracción, de ácido acético glacial y de nitrito de amilo (se usaron unos 2 cc. de cada uno). Agregar lentamente y agitando ácido clorhídrico al 33 % (se agregaron 0,5 ml.). El nitrosocloruro formado puede obtenerse en forma pura filtrando por succión y lavando bien con alcohol etílico. También puede separarse el producto formado, volcando la solución en agua fría. (62)

Se pudo observar la formación de un precipitado raspando las paredes. Se dejó en reposo hasta el día siguiente, apareciendo pequeños cristales. Se separó el líquido sobrenadante por succión con un tubo de vidrio acodado, en cuyo extremo sumergido se colocó un cilindro de papel de filtro arrollado de 1 cm. de alto. En el otro extremo del tubo ($\phi = 3$ mm) se aplicó el vacío (63).

Después de 4 lavados con alcohol etílico quedó un precipitado blanco con el siguiente

1a. det. P.F. = $100 - 101^{\circ}$ (toma color naranja)

2a " P.F. = $100,5^{\circ}$

El punto de fusión teórico es $103 - 104^{\circ}$ según algunos autores (64); según Tilden (65) es 115° después de lavar con alcohol y recrystalizar con cloroforno.

LIMONENO Y DIPENTENO

De acuerdo con la temperatura de ebullición a la presión de 10 mm = $54,5$ a $55,5^{\circ}$ y $57,5^{\circ}$, respectivamente corresponde identificarlos en la fracción 4, proveniente de la destilación analítica (ver pág. 54)

Fracción 4

Olor aromático, característico; color amarillo claro; translúcida.

Para la obtención del tetrabromuro se siguió la siguiente

Técnica: (66) Diluir un volumen de terpeno con 4 volúmenes de éter y enfriar en mezcla frigorífi-

ca. Agregar gota a gota 0,7 volúmenes de bromo a la mezcla, manteniendo la temperatura bien baja. Una vez agregado todo el bromo debe esperarse a que el éter evapore por completo. En el caso de terpenos puros, la separación de los cristales tiene lugar usualmente en pocos minutos, se deja estacionada la mezcla durante 1 o 2 horas, luego se separan los cristales y si es necesario se lava n con alcohol etílico frío y se recristalizan de éter.

Si los reactivos no son anhidros se forman productos aceitosos que retardan y hasta inhiben la cristalización. Esta puede tener lugar después de semanas.

Después de unos 8 días el éter estaba completamente evaporado, el fondo del vaso estaba cubierto por una fina capa de un precipitado amarillento, sobrenadando un líquido oscuro (color del bromo). Se decantó, lavó con alcohol etílico y trató de recristalizar con acetato de etilo pero apenas se obtuvo pequeña cantidad de precipitado, insuficiente para determinar el punto de fusión.

MENTONA

De acuerdo con la temperatura de ebullición a la presión de 10 mm. = 81,6° conviene investigar su presencia en la fracción 5, proveniente de la destilación analítica (ver pág. 54).

Fracción 5

Color amarillento, transparente, olor aromático algo parecido a menta (esto la distingue de las 4 fracciones primeras).

Los 1,57 gr. de esta fracción se destinaron a la precipitación de una 2,4-dinitrofenilhidrazona según la técnica descrita en la pág. 72

Se obtuvo abundante precipitado, guardándose la solución madre decantada de esta primera precipitación.

El precipitado se sometió a sucesivas recristalizaciones y de los líquidos sobrenadantes en varias de éstas, se consiguió obtener también precipitados.

En varias oportunidades aparecieron así pequeños precipitados con los siguientes puntos de fusión:

- P.F. = $135,5^{\circ}$ - $137,5^{\circ}$ (cristales rojos oscuros, pulverizados anaranjado clarito)
- P.F. = 136° - $138,5^{\circ}$ (pequeños rectángulos naranja, como pequeñas astillas de vidrio)
- P.F. = 137° (precipitado naranja)
- P.F. = $135,5^{\circ}$ (" ")
- P.F. = 125° - 127° (" " obtenido con menos recristalizaciones que los anteriores)
- P.F. = 125° - 127° (esferitas color naranja de mm. de diámetro, aisladas una de otra, cubriendo el fondo del cristizador)
- P.F. = 135° - 137° (obtenido por recristalización del precipitado anterior)

La repetición de los puntos de fusión en las diversas recristalizaciones y la obtención de precipitados cristalinos bien visibles, parecen asegurar la pureza del producto obtenido; si bien se ha trabajado con cantidades muy pequeñas para la determinación del punto de fusión, y las precipitaciones se hicieron en pequeños dedales de vidrio de 1cm. de diámetro por 2 cm. de alto.

El punto de fusión de la 2-4-dinitrofenilhidrazona de la mentona es, sin embargo, 142° o 145° (67) (68)

Por otra parte no se halló en la bibliografía ninguna 2-4-dinitrofenilhidrazona que posea P.F. = $135 - 137^{\circ}$, como el experimental, y cuyo producto carbonílico se presenta en algún aceite esencial.

Pero la presencia de mentona en la esencia en estudio quedó finalmente confirmada por la aplicación de la técnica siguiente.

Cromatografía en columna de las 2-4-dinitrofenilhidrazonas precipitadas de la esencia de poleo. (Dr. Montes)

Se usó una columna de 2,5 x 25 cm. y 60 ml. del disolvente "BLE" (benzol 1 + ligroína 2 + 5% de éter etílico) para 0,040 gr. de muestra.

El percolado dió una banda anaranjado rojiza, de frente amarillo y longitud total 9,5 cm. Agregando 25 ml. de ligroína con 20 % de éter se corrió hasta 11,5 cm. Se siguió desarrollando con ligroína (100 ml. en total), quedando un cromatograma de las siguientes características:

1) Banda superior rojiza de 15 cm.

Zona gris de 5,5 "

2) Banda amarilla de 4 "

De la banda 1, por elución con éter etílico y recristalización de alcohol, se obtuvo el derivado de punto de fusión = 141° - 142° (pulegona)

De la banda 2 por elución en la misma forma se obtuvo pequeña cantidad de un derivado amarillento, sin poder determinar el punto de fusión. Se ensayó en "cromatostrip", solo, para determinar el R_f , resultando igual que el del derivado de la mentona y mezclado con dicho derivado, dió una sola banda.

Residuo no carbonílico de la fracción 5 (ver pág.83)

A la solución madre de la precipitación con 2-4-dinitro-fenilhidrazona de la fracción 5, una vez separada del precipitado por filtración, se le agregaron 50 ml. de agua y se destiló en forma corriente hasta recoger 50 ml.

Salando el destilado y agitando repetidas veces con éter se extrajo el resto de la fracción. Por evaporación del solvente se obtuvieron finalmente

0,107 gr. de producto no carbonílico contenido en la fracción 5.

Posee un fuerte olor aromático y color amarillo obscuro. La pequeña cantidad ha ido espesándose con el tiempo hasta solidificar casi por completo.

Investigación de mentona -u otra cetona o aldehido que no reaccionan con el sulfito neutro de sodio- en la fracción "no carbonílica" separada por dicho método.

Fracción no carbonílica: Color amarillo oscuro, algo espesa, con un olor aromático característico, muy distinto del de la esencia entera, o de la pulegona, pero semejante al de algunas hierbas (peperina?).

Se ha ensayado la precipitación de una 2-4-dinitrofenilhidrazona por la técnica de la pág. 73. No se obtuvo ningún precipitado, sino únicamente líquidos oleosos, si bien se redisolvieron y se trató de reprecipitarlos.

También se intentó obtener una semicarbazona de esta fracción, siguiendo la técnica de la pág. 72. Se aplicó el método en tres oportunidades introduciendo algunas variantes sin obtener precipitado cristalino alguno, sino únicamente productos oleosos o productos insolubles en alcohol caliente y otros solventes.

MENTOL

De acuerdo con la temperatura de ebullición de este alcohol (a 5 mm.) = 86,5° y (a 10 mm.) = 98,2° debería hallarse en el residuo de la destilación fraccionada, como puede apreciarse en el cuadro correspondiente, en la pág. 54.

Residuo de la destilación.

Líquido espeso, de color rojo parduzco oscuro, opaco, con olor característico, aromático, perfumado (dulce). Gusto picante astringente.

Con 5,45 gr. del residuo se determinaron los alcoholes secundarios eventualmente presentes en él. Se siguió la técnica de ftalizacion indicada en la pág. 64 obteniéndose el siguiente resultado:

alcoholes 2º en el residuo = 3,86% (expresado en mentol)

A continuacion se intentó identificar el mentol por la siguiente

(69)

Técnica: Una vez titulado el exceso de álcali por el método nombrado, se acidifica. Agregar éter de petróleo y separar por filtración el ácido ftálico. Al líquido filtrado (heterogéneo) se agrega exceso de álcali, se decanta la capa etérea, que contendrá la esencia no ftalizada, y que se examinará aparte. El líquido alcalino se acidifica ligeramente para precipitar el ftalato ácido de alcoholo que luego se separa, lava y recristaliza de éter de petróleo (se disuelve en caliente y reprecipita enfriando).

No se observó formación o precipitación del ftalato ácido de mentilo esperado. Si bien la valoración cuantitativa da 3,86 % de alcoholes secundarios, aunque todo fuera mentol, la cantidad de ftalato ácido que debería formarse sería demasiado pequeña para identificarla.

El residuo proviene de la destilación al vacío de 200 gr. de esencia, por lo tanto el porcentaje de alcoholes secundarios presentes en la esencia es, expresado en mentol:

mentol = 1,93 % de esencia

La determinación de alcoholes secundarios sobre la esencia total había dado 2,6 % (ver pág. 65)

La diferencia (0,7 %) puede atribuirse a otros alcoholes presentes en la esencia y que destilaron durante el fraccionamiento, quedando el mentol en el residuo.

PROPIEDADES DE LAS DEMAS FRACCIONES

Fracción 2.

Color amarillo, con el tiempo se ha ido espesando hasta solidificar casi por completo. Olor aromático semejante al de fracción 1. Soluble en alcohol.

Se intentó la obtención de una semicarbazona, sin obtener precipitado, pero formándose una capa amarilla elástica en la superficie del líquido amarillo. Este tiene un olor fuerte que recuerda a trementina.

Fracción 3.

Líquido incoloro, límpido, olor aromático. Con 2,4 gr. de esta fracción se intentó la obtención de un tetrabromuro por la técnica de la página 86, para identificar limoneno. No se obtuvo precipitado.

Por otra parte se ensayó la solubilidad de la fracción:

Es insoluble en alcohol frío y caliente.

Fracción 6.

Color amarillo intenso, límpido; de olor semejante al de la fracción "no carbonílica" (pág. 86).

Se aplicó la técnica de ftalización para valorar alcoholes (según pág. 65), concluyendo que en esta fracción no se hallan tales componentes.

Fracción 7

Esta fracción se conservó en 2 partes, en distintos frascos. El color era amarillo verdoso muy claro (prácticamente incolora), con fuerte olor mentáceo (pulegona). Se determinó el siguiente

p. Esp. = 0,9351 (a 20°)

En el frasco que contenía la menor cantidad el líquido ha ido espesándose notablemente, adquiriendo un color amarillo verdoso intenso.

Fracciones 8 - 9 - 10 - 11

Desde su obtención estas 4 fracciones se han reunido en un solo frasco debido a su punto de ebullición idéntico. El líquido resultante era de color amarillo verdoso claro, con olor igual al de la pulegona, pero algo más débil.

P. Esp. = 0,9359 (a 20°)

Fracción 12

Líquido de color amarillo intenso, brillante, olor igual al de pulegona.

P. Esp. = 0,9664 (a 20°)

Este peso específico resulta superior al de las fracciones anteriores y siguientes y volvió a ser determinado después de unos 8 meses, resultando

P. Esp. = 0,987

En este tiempo se ha ido espesando, adquiriendo un color amarillo más oscuro.

Fracciones 13 - 14 - 15.

Estas tres fracciones también han sido reunidas en una sola, cuyo P.Esp. = 0,9369 (a 20°)

Posee un color verdoso claro, y olor mentáceo débil, que como en las demás fracciones se debilita con el tiempo.

Se le aplicó el método del sulfito neutro, resultando ser cetónica completamente (la fracción es totalmente soluble en el reactivo, sin dejar aceite residual).

Fracción 16.

Color amarillo verdoso, olor mentáceo débil.

Sobre 2,8 gr. se practicó el método del sulfito de sodio neutro, resultando la fracción completamente soluble.

Teniendo en cuenta las características de las fracciones 7 hasta 16, y los ensayos practicados, puede afirmarse que se trata de pulegona exclusivamente, o quizá acompañada de otras cetonas pero presentes en cantidad muy pequeña.

III - RESUMEN

II RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE
ESENCIAL DE POLEO ESTUDIADO

Planta utilizada: Mentha pulegium
Zona de cultivo: Misiones
Cosecha: 1951
Método de extracción: arrastre con vapor de agua

Características fisicoquímicas

Aspecto: Líquido límpido
Color: Amarillo oscuro algo anaranjado
Olor: aromático pronunciado, parecido al de la menta pero no tan dulce como ésta
Sabor: picante, amargo, astringente y persistente; finalmente da la sensación de frescura de la menta

Peso específico₂₂²² : 0,9341
Rotación óptica_D^{22,5} : + 15°0'
Índice de refracción_D²³ 1,4860
Residuo a 100° : 12,5 %
Solubilidad:
Soluble en 0,5 de alcohol 96°

1- α -Pinene

Identificado en la fracción de P. Eb. = 45° - 46° (10 mm) de la destilación analítica por el nitrosocloruro de P.F. = 100,5°

1-Mentona

Identificada por su comportamiento en la cromatografía en columna realizada con las 2-4-dinitrofenilhidrazonas precipitadas de la esencia total.

Además por las características de la fracción 5a.: P.Eb. = 79° - 90° e índice de refracción relativamente bajo. Así como por la presencia en ella de un compuesto carbonílico cuya 2-4-dinitrofenilhidrazona tiene P.F. = 135° - 137°, próximo al de la 1-mentona.

IV - CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

El aceite esencia 1 de poleo original de Misiones, que ha sido estudiado en este trabajo, puede incluirse en el tipo C, según la clasificación de Naves. Es decir, corresponde a los aceites normales, pero posee una rotación óptica algo baja y el porcentaje de cetonas es también algo menor que el de los aceites llamados normales.

El hecho de que la pulegona aislada de la esencia y purificada por destilación al vacío presente rotación óptica baja ($+ 13^{\circ}6'$ en lugar de unos $+ 22^{\circ}$) está en concordancia con el poder rotatorio bajo de la esencia misma.

Los valores obtenidos en la valoración de cetonas por los métodos descritos en la Parte Experimental son prácticamente iguales, de modo que la proporción de otros productos carbonílicos, no absorbidos por el sulfito de sodio, como la mentona, solamente se puede deducir de la destilación analítica practicada (fracción 5) o de la cromatografía aplicada a la mezcla de 2-4-dinitrofenilhidrazonas. Su proporción deducida de esta manera es inferior al 1 % con respecto al aceite esencial.

Exceptuando la pulegona, el aislamiento y la identificación de los demás componentes hallados por los diversos autores resulta sumamente difícil por representar la pulegona por sí sola más del 80 % del aceite y por haberse practicado, además, el análisis sobre cantidad muy pequeña (0,5 Kg). Esos componentes han sido identificados en fracciones relativamente grandes (de 100 a 1.000 gr) provenientes de la desti-

lación en escala industrial de las esencias estudiadas (cerca de 300 Kg. de aceite esencial, en algunos casos, fueron sometidos a destilación fraccionada).

Sin embargo fué posible identificar algunos de los componentes menores, presentes en todos los tipos de poleo, como: el 1- α -pineno (por las características físicas de la fracción 1 de la destilación analítica y por la temperatura de fusión del nitrosocloruro obtenido) y la 1-mentona (por las características físicas de la fracción 5 de la destilación analítica, por la temperatura de fusión de la 2-4-dinitrofenilhidrazona y su comportamiento en el estudio cromatográfico realizado).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) GUENTHER - The Essential Oils, t.III, 575 - Nueva York, 1948.
- 2) HAGER - Tratado de Farmacia Práctica, t.II, 2083 Editorial Labor, 1950.
- 3) GUENTHER - Obra citada, t.III, 583.
- 4) GILDEMEISTER y HOFFMANN - Die Aetherischen Oele, t.III, 718 - Miltis - Leipzig, 1928.
- 5) PINEL - Chemical Abs., 38, 1944, 3089.
- 6) NAVES - Helv. Chim. Acta, 26, 1943, 172.
- 7) NAVES - Obra citada, 172 y 168.
- 8) BECKMANN y PLEISSNER - Liebigs Ann. 262, 1891, 1.
- 9) BARROWCLIFF - Journ. Chem. Soc., 91, 1907, 875.
- 10) NAVES - Obra citada, 1
- 11) BECKMANN y PLEISSNER - Liebigs Ann. 262, 1891, 30.
- 12) Chemical Abs., 30, 1936, 7561.
- 13) BAEYER y HEINRICH - Berichte, 28, 1895, 652.
- 14) BURGESS - Analyst, 29, 1904, 78.
- 15) FOOTE y MATTHEWS - Journ. ^{Am.} Pharm. Ass., 31, 1942, 65.
- 16) NAVES - Obra citada.
- 17) KON - Journ. Chem. Soc., 1930, 1616.
- 18) NAVES - Obra citada.
- 19) DOEUVRE y PERRET - Bull. Soc.Chim., 5 (2), 1935, 298
- 20) TETRY - Bull. Soc. Chim. (3) 27, 1902, 186.
- 21) Journ. Chem. Soc., 101, 1912, 124.
- 22) NAVES - Obra citada.
- 23) TREIBS - Berichte, 63, 1930, 2423/ 66, 1930, 610/ 64, 1931, 2178.
- 24) NAVES - Helv. Chim. Acta, 25, 1942, 738.
- 25) NAVES - Obras citadas.
- 26) TETRY - Obra citada.
- 27) TILDEN - Journ. Chem. Soc., 85, 1904, 761.

- 28) NAVES - *Helv. Chim. Acta*, 25, 1942, 744.
- 29) TETRY - Obra citada.
- 30) WALLACH - *LiebigsAnn.*, 289, 1896, 338.
- 31) BOHNSACK - *Berichte*, 76, 1943, 564.
- 32) NAVES - *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, 1996.
- 33) NAVES - *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, 51.
- 34) BARROWCLIFF - Obra citada.
- 35) GUENTHER - Obra citada, t.I, 111.
- 36) POUCHER - *Perfumes, cosmetics and soaps*, t.II, 34-38 - Londres, 1941/ 42.
- 37) POUCHER - Obra citada, 38/39.
- 38) BRAUN - Estudio de la Composición Química del Aceite Esencial de *Heterothalamus Spartici-des*, Hoeker y Arnett (pichana), cultivada en Tumuyán, Mendoza. Tesis. P. C. E. F. N., 1952, 11.
- 39) GUENTHER - Obra citada, t.I, 236.
- 40) BOSART - *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 28, 1936, 867.
- 41) WHITMORE y LUX - *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, 3453.
- 42) LONGENECKER - *Journ. Soc. Chem. Ind.* 56, 1937, 199 T.
- 43) HILDITCH - *The Chemical Constitution of Natural Fats*, 376 - New York, 1944.
- 44) GRIGNARD - *Traité de Chimique Organique*, II, la. parte 59/ 142 - Paris 1936.
- 45) MONTES - *Productos aromáticos, P.C.E.F.N.*, 34.
- 46) BRAUN - Obra citada, 43.
- 47) NAVES y PAPAZIAN - *Helv. Chim. Acta*, 25, 1942, 1029.
- 48) GUENTHER - Obra citada, t.I, 263.
- 49) MONTES - Obra citada, 85/ 86.
- 50) BRYANT y SMITH - *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 57/ 61, 1935
- 51) MONTES - Obra citada, 92.
- 52) GILDEMEISTER y HOFFMANN - Obra citada, t.I, 743, y t.III, 780.
- 53) GUENTHER - Obra citada, t.II, 818.
- 54) DOEUVRE y PERRET - *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, 301

- 55) SHRINER y FUSON - The Systematic identification of Organic Compounds, 65/ 143, Londres, 1946.
- 56) MONTES - Obra citada, 122.
- 57) BRADY - Journ. Chem. Soc., 1931, 756.
- 58) ALLEN - J. Am. Chem. Soc., 52, 1930, 2955.
- 59) GATTERMANN y WIKLAND - Prácticas de química orgánica, 26 - Barcelona, 1945.
- 60) RICHAUD - Componentes carbonílicos de aceites esenciales. Determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración. Tesis en ejecución. F.C.E. y N.
- 61) GUENTHER - Obra citada, t.I, 379.
- 62) GUENTHER - Obra citada, t.II, 57
- 63) BRAUN - Obra citada, 78/79
- 64) WALLACH - Liebigs Ann., 245, 1888, 251.
- 65) TILDEN - Obra citada.
- 66) GUENTHER - Obra citada, t.II, 774 - 780
- 67) SIMONSEN - Journ. Chem. Soc. 1939, 1496.
- 68) ALLEN - Obra citada.
- 69) MONTES - Comunicación personal.

Las obras mencionadas fueron consultadas en las Bibliotecas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales; de la Asociación Química Argentina; de la Dirección Nacional de Química y de la Compañía Midor.

Adolfo Spivanti

Ernesto Specktor