

Tesis de Posgrado

Componentes alcohólicos de aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración

Grosso, Aníbal B. A.

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:

Grosso, Aníbal B. A.. (1953). Componentes alcohólicos de aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0756_Grosso.pdf

Cita tipo Chicago:

Grosso, Aníbal B. A.. "Componentes alcohólicos de aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0756_Grosso.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPONENTES ALCOHOLICOS DE ACEITES ESENCIALES. DETERMINA-
CION DE SUS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS.
 AISLAMIENTO, IDENTIFICACION Y VALORACION

R E S U M E N

Tesis para optar al
Doctorado en Química
por

TESIS 756

ANIBAL B. A. GROSSO

- 1 9 5 3 -

Tesis 756

FOEN-BA.

En el presente trabajo se ha partido de alcoholes, a los cuales se les ha controlado sus constantes físicas, procediéndose a la purificación de aquellos no puros, después de lo cual se han estudiado sucesivamente los métodos de determinación cuali y cuantitativos de la función hidroxilo, así como también algunos métodos para resolver mezclas de alcoholes.

En cuanto a los métodos ensayados, se procedió tratando de economizar alcoholes y reactivos, de por sí ya escasos.

De los métodos cualitativos ensayados, la formación de uretanos y benzoatos no condujo a resultados positivos con ninguno de los alcoholes ensayados, si bien en lo que respecta a los primeros puede atribuirse a mal estado del reactivo, ya que en trabajos anteriores dirigidos por el Dr. Montes ha sido utilizado con éxito.

Los métodos de formación de 3,5 - dinitrobenzoatos y oxantatos dieron mejores resultados, sobre todo con alcoholes primarios, tanto de cadena abierta como cíclicos.

El método clásico de valoración por acetilación, condujo a resultados parejos - excluido el geraniol - con rendimientos elevados, que unidos a la facilidad de manipulación lo hacen sumamente recomendable.

El método del cloruro de acetilo - dimetilanilina proporciona resultados muy satisfactorios, tanto en cuanto en rendimiento ele

FOFNA

vado como a la posibilidad de valorar alcoholes secundarios y terciarios.

La ftalizacion bencénica no condujo a resultados exactos, amén de presentar dificultades operatorias, como la transformación del excedente de anhídrido ftálico en ester neutro, operación sumamente larga y penosa.

La ftalizacion bencénica simplificada no llevó tampoco a resultados exactos, pero en cambio no presenta las dificultades operatorias del anterior. Siendo sus resultados semejantes a la clásica, la conceptuamos preferible por su más fácil manipuleo, para alcoholes primarios especialmente en presencia de secundarios y terciarios.

La ftalizacion aplicada a alcoholes secundarios dió valores sumamente bajos, y la disolución del excedente de anhídrido ftálico resultó aún más penosa que en el caso de la ftalizacion clásica, bencénica.

Las mezclas resueltas llevaron a datos concordantes, en general, con las apreciaciones anteriores, tanto para los métodos de ftalizacion como para el del cloruro de acetilo - dimetilaminilina.

Carlos Fuentes

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPONENTES ALCOHOLICOS DE ACEITES ESENCIALES. DETERMINACION
DE SUS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS. AISLAMIENTO
IDENTIFICACION Y VALORACION

Tesis para optar al
Doctorado en Química
por

ANTHONY B. A. GROSBO

- 1953 -

7500 750

756

PADRINO DE TESIS:

DOCTOR ADOLFO L. MONTES

MI AGRADECIMIENTO

al que fué crítico benigno, maestro - en su más alto significado - en las dificultades surgidas a lo largo del trabajo, y, en todo momento, amigo generoso

Dr. Adolfo L. Montes

A MIS PADRES

A MI ABUELO

FOEN-BA

INDICE

	Pág.
I. <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	
1. Características de los alcoholes presentes en aceites esenciales	1
2. Métodos para aislarlos, identificarlos y valorarlos	11
II. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
1. Determinación de características físicas de alcoholes presentes en aceites esenciales	21
2. Identificación por formación de compuestos definidos..	33
3. Valoración por distintos métodos	45
4. Análisis de mezclas	55
III. RESUMEN Y COMENTARIO GENERAL	58
IV. BIBLIOGRAFIA	60

I. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

1. CARACTERISTICAS DE LOS ALCOHOLES PRESENTES
EN ACEITES ESENCIALES (1)

M : peso molecular

m : punto de fusión

b : punto de ebullición

d : densidad

n : índice de refracción

A. ALCOHOLES ALIFATICOS

a) Saturados

Alcohol	M	Fórmula	m	b	d	n
metílico	32,04	CH ₄ O	-94,9	64,5	d ₄ ²⁵ 0,7866	n ²⁰ 1,3287
etílico	46,07	C ₂ H ₆ O		78,3	d ₄ ¹⁵ 0,7936	n ²⁰ 1,3610
n-butílico	74,12	C ₄ H ₁₀ O		117,7	d ₄ ²⁰ 0,8096	n ²⁰ 1,3995
isobutílico	74,12	C ₄ H ₁₀ O		103,1	d ₄ ²⁵ 0,7980	n ²⁵ 1,3939
n-amílico	88,15	C ₅ H ₁₂ O	-73,8	138,1	d ₄ ¹⁵ 0,8184	n ¹⁵ 1,4117
isamílico	88,15	C ₅ H ₁₂ O		132,0	d ₄ ²⁰ 0,8092	n ¹⁵ 1,4085
n-hexílico	102,17	C ₆ H ₁₄ O		157,0	d ₄ ²⁰ 0,8193	n ²⁵ 1,4158
3-metil-1-pentanol	102,17	C ₆ H ₁₄ O		154,0	d ₁₅ 0,829	
2-heptanol	116,20	C ₇ H ₁₆ O		157,5	d ₀ 0,8344	
n-octílico	130,20	C ₈ H ₁₈ O	-15,0	195,0	d ₄ ²⁵ 0,8224	n ²⁵ 1,4275
3-octanol	130,22	C ₈ H ₁₈ O		179,0	d ₁₅ ¹⁵ 0,8279	n ²⁰ 1,4278

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
n-nonílico	144,25	$C_9H_{20}O$		213,5	d_4^{25} 0,8230	n^{20} 1,435
2-nonanol	144,25	$C_9H_{20}O$		195,5	d_0 0,8399	
n-decílico	158,28	$C_{10}H_{22}O$	-6,9	231,0	d_4^{20} 0,8292	n^{20} 1,4368
2-undecanol	172,30	$C_{11}H_{24}O$		231,0		
b) <u>Insaturados</u>						
3-hexen-1-ol	100,16	$C_6H_{12}O$		158,5	d_{15}^{15} 0,8508	n^{20} 1,4803
1-octen-3-ol	128,21	$C_8H_{16}O$				
metilheptenol	128,21	$C_8H_{16}O$		179,0	d_{15} 0,8581	n^{20} 1,4506
androl	142,23	$C_9H_{18}O$		197,5	d_{15}^{15} 0,858	n^{20} 1,4499
10-undecen-2-ol	170,29	$C_{11}H_{22}O$		233,0	d_{16} 0,835	
c) <u>Terpénicos</u>						
bupleurol	158,26	$C_{10}H_{20}O$		209,5	d_4^{20} 0,8611	n^{20} 1,4748
linalol	154,24	$C_{10}H_{18}O$		198,5	d_{20} 0,8682	n^{20} 1,4611

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
geraniol	154,24	$C_{10}H_{18}O$		230,0	$d_{15}^{20} 0,830$	$n_{20}^{20} 1,4766$
nerol	154,24	$C_{10}H_{18}O$		225,0	$d_{15}^{20} 0,8313$	$n_{20}^{20} 1,462$
citronelol	156,26	$C_{10}H_{20}O$			$d_{15}^{15} 0,8304$	1,4566

B. ALCOHOLES CICLICOS TERPENICOS

a) Monocíclicos

d-perilílico	152,23	$C_{10}H_{16}O$		229,0	$d_{15}^{15} 0,8336$	$n_{20}^{20} 1,4976$
l-perilílico	152,23	$C_{10}H_{16}O$		226,0	$d_{15}^{15} 0,8310$	$n_{20}^{20} 1,4963$
d- α -terpineol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	39,0	230,0	$d_4^0 0,8335$	
l- α -terpineol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	37,5	230,0		$n_{20}^{20} 1,4813$
β -terpineol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	32,5	210,0	$d_{20}^{20} 0,819$	$n_{20}^{20} 1,4747$
γ -terpineol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	69,0		$d_{20}^0 0,8348$	
terpinen-1-ol	154,24	$C_{10}H_{18}O$		209,0	$d_{18}^0 0,8265$	$n_{18}^{18} 1,4781$
terpinen-4-ol	154,24	$C_{10}H_{18}O$		210,0	$d_4^{25} 0,8265$	$n_{25}^{25} 1,4765$

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
d-cis-carbeol	152,23	$C_{10}H_{18}O$	24,5		$d_4^{25} 0,9521$	$n_D^{25} 1,4959$
d-pulegol	154,24	$C_{10}H_{18}O$			$d_4^{18} 0,909$	$n_D^{18} 1,4714$
l-piperitel	154,24	$C_{10}H_{18}O$			$d_{22} 0,9230$	$n_D^{22} 1,4760$
d-piperitel	154,24	$C_{10}H_{18}O$			$d_4^{25} 0,9200$	$n_D^{18} 1,4770$
d-mentol	156,26	$C_{10}H_{20}O$	42,5			
l-mentol	156,26	$C_{10}H_{20}O$	42,5	216,5	$d_4^{20} 0,9007$	$n_D^{20} 1,4590$
dl-mentol	156,26	$C_{10}H_{20}O$	38,0	216,5	$d_{20} 0,8911$	$n_D^{20} 1,4615$
d-neomentol	156,26	$C_{10}H_{20}O$	-22	212,0	$d_{15}^{15} 0,903$	$n_D^{20} 1,4594$
dl-neomentol	156,26	$C_{10}H_{20}O$	50,0		$d_{20} 0,8917$	1,4645
b) Biscíclicos						
d-sabinal	152,23	$C_{10}H_{16}O$		208,0	$d_{15}^{15} 0,9518$	$n_D^{18} 1,4995$
t trans-d-pinocarveol	152,23	$C_{10}H_{16}O$	7,0		$d_4^{20} 0,9215$	$n_D^{20} 1,4993$
trans-l-pinocarveol	152,23	$C_{10}H_{16}O$	5,0	209,5	0,921	$n_D^{20} 1,5005$

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
cis-d-pino- carveol	152,23	$C_{10}H_{18}O$	80,0		$d_4^{20} 1,0040$	$n^{20} 1,5059$
d-myrtanol	152,23	$C_{10}H_{18}O$		222,0	$d_{20}^0 0,9763$	1,4967
l-myrtanol	152,23	$C_{10}H_{18}O$		221,0	$d_{15}^0 0,985$	1,4968
trans-verbenol	152,23	$C_{10}H_{18}O$	24,0		$d_4^{25} 0,9657$	$n^{25} 1,4908$
cis-verbenol	152,23	$C_{10}H_{18}O$	15,5		$d_4^{25} 0,9684$	$n^{25} 1,4912$
l-pinecanfeol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	56,0		$d_{20}^0 0,9509$	$n^{20} 1,4828$
d-borneol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	204,0	212,0		
l-borneol	154,24	$C_{10}H_{18}O$	204,0	212,0		
tuyflice	154,24	$C_{10}H_{18}O$		203,0	$d_{25}^0 0,9266$	$n^{20} 1,4621$
dl- α -fen- quflice	154,24	$C_{10}H_{18}O$	38,0	199,5	$d_{40}^0 0,9420$	$n^{40} 1,4701$
dl- β -fen- quflice	154,24	$C_{10}H_{18}O$	6,3	200,5	$d_{40}^0 0,9428$	$n^{40} 1,4703$
l- α -fen- quflice	154,24	$C_{10}H_{18}O$	48,0	199,5	$d_{20}^0 0,9641$	

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
d- α -fen- quílico	154,24	C ₁₀ H ₁₈ O	47,0			
l- β -fen- quílico	154,24	C ₁₀ H ₁₈ O	5,6	200,5	d ₁₅ ⁰ ,964	n ¹⁵ _{1,4788}
d-isofen- quílico	154,24	C ₁₀ H ₁₈ O	8,0	197,0	d ₁₅ ¹⁵ ,952	n ¹⁵ _{1,4726}
l-isofen- quílico	154,24	C ₁₀ H ₁₈ O	61,0	201,0		n ¹⁵ _{1,4900}
dl-isofen- quílico	154,24	C ₁₀ H ₁₈ O	42,0	202,0	d ₄ ²⁰ ,9523	n ¹⁵ _{1,4756}
c) <u>Trifénicos</u>						
d-teresantol	152,23	C ₁₀ H ₁₆ O	113,0	210,0		

C. ALCOHOLES SESQUITERPÉNICOS

a) Alifáticos

farnesol	222,36	C ₁₅ H ₂₆ O			d ₄ ²⁰ ,8871	n ²⁰ _{1,4870}
d-narolidol	222,36	C ₁₅ H ₂₆ O		276,0	d ₄ ²² ,8778	n ²⁰ _{1,4786}

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
b) <u>Monocíclicas</u>						
elemol	222,36	$C_{15}H_{26}O$	51,0		$d_4^{15} 0,9400$	$n^{15} 1,5042$
c) <u>Bicíclicas</u>						
Sesquibenzilol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_3 137	$d_4^{15} 0,9977$	1,5220
α -betulanol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_{20} 155	$d^{15} 0,978$	1,5148
β -betulanol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_{20} 156	$d^{15} 0,978$	1,5132
γ -betulanol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_{20} 153	$d^{15} 0,969$	1,5102
α -santalol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_{14} 166	$d_{25}^{25} 0,9770$	$n^{25} 1,5017$
β -santalol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_{17} 177	$d_{25}^{25} 0,9717$	$n^{25} 1,5100$
α -fusanol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_5 146/9	$d_{15}^{15} 0,9775$	$n^{25} 1,5060$
β -fusanol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b_5 153/8	$d_{15}^{15} 0,9783$	$n^{25} 1,5100$
Cymbopel	222,36	$C_{15}H_{26}O$		292	$d_4^{30} 0,9515$	$n^{30} 1,495$
Eudesmol	222,36	$C_{15}H_{26}O$	78,0	b_{10} 156	$d_{20}^{20} 0,9684$	$n^{20} 1,516$

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
Terreyol	222,36	$C_{15}H_{26}O$	129			
d-cadinol	222,36	$C_{15}H_{26}O$		b ₁₂ 155/6	d ₄ ¹⁴ 0,9665	n ¹⁴ 1,5054
l-cadinol	222,36	$C_{15}H_{26}O$		b ₂₀ 166	d ₂₅ ⁰ 0,9700	n ²⁵ 1,5074
guayol	222,36	$C_{15}H_{26}O$		288	d ₄ ²⁰ 0,9714	n ²⁰ 1,5100
d) <u>Tricíclicos</u>						
ledol	222,36	$C_{15}H_{24}O$	105	292	d ₂₀ ⁰ 0,9814	n ¹¹⁰ 1,4667
e) <u>De constitución dudosa</u>						
vetiverol	220,34	$C_{15}H_{26}O$				
calamencol	220,34	$C_{15}H_{24}O$		b ₁₂ 160/5	d ₂₅ ⁰ 0,9612	1,5098
cedrenol	220,34	$C_{15}H_{24}O$	104	b ₁₀ 164/9	d ₂₀ ⁰ 1,0083	n ²⁰ 1,5212
cedrol	222,36	$C_{15}H_{26}O$	86	291		
globulol	222,36	$C_{15}H_{26}O$	88,5			
patchouly	222,36	$C_{15}H_{26}O$		255/6	d ₄ ²⁰ 0,9296	n ²⁰ 1,4984
kessyl	222,36	$C_{15}H_{26}O$	85	200/2		

Alcohol	M	Fórmula	n	b	d	n
D. ALCOHOLES AROMATICOS						
benílico	108,13	C_7H_8O	-15,3	205,5	$d_4^{15} 1,0493$	$n_D^{15} 1,5426$
β -feniletílico	122,16	$C_8H_{10}O$	-25,8	218	$d_4^{25} 1,018$	$n_D^{20} 1,531$
fenilpropílico	136,19	$C_9H_{12}O$		235	$d_4^{20} 1,0079$	$n_D^{20} 1,5356$
cinámico	134,17	$C_9H_{10}O$	28	253	$d_4^{20} 1,0440$	$n_D^{20} 1,5819$
cuminico	150,21	$C_{10}H_{14}O$		246	$d_{25}^{25} 0,9783$	1,5217

2. METODOS PARA AISLARLOS, IDENTIFICARLOS Y VALORARLOS

Usualmente se preparan, con estos fines, los derivados que sirven para caracterizar la función hidróxido, especialmente ésteres orgánicos como boratos, benzoatos y ftalatos, que cuando son cristalinos y tienen puntos de fusión definidos, se utilizan para la identificación; especialmente importantes para esto último, son los uretanos.

Las características de los buenos derivados para identificar compuestos orgánicos (2), son:

1. El compuesto seleccionado como derivado ha de poseer propiedades físicas y químicas tales que permita establecer la diferenciación absoluta entre las distintas especies posibles.
2. Son preferibles los derivados sólidos por la mayor facilidad con que se manejan en pequeñas cantidades, para su preparación y purificación, así como para la determinación de sus constantes.
3. El derivado debe prepararse, mediante una reacción que dé una buena cantidad de producto puro.
4. El derivado debe prepararse, preferentemente, por una reacción general que en las mismas condiciones produzca un derivado definido con las otras especies posibles.

Los métodos empleados pueden agruparse en la forma siguiente (3):

1. Productos de deshidratación (4)

Los métodos de deshidratación - eliminación de los elementos del agua de un compuesto orgánico - se basan, generalmente, sobre la descomposición catalítica de los alcoholes, usándose principalmente para identificar alcoholes terciarios: linalol, terpineol, cedrol; algunos secundarios: isborneol, isopulegol, y, entre los primarios, el geraniol.

Se llega por lo común a hidrocarburos, que sirven para identificar el alcohol mediante descomposición catalítica con calentamiento suave. Como catalizadores se usan los ácidos sulfúrico, fórmico, acético, ftálico; los anhídridos acético, ftálico, fosfórico; cloruros de cinc y magnesio; iodo y bisulfato de potasio.

2. Productos de adición con cloruro de calcio

Agitando en éter o benceno anhidros, algunos alcoholes primarios: etanol, butanol, geraniol, bencílico, cinámico, con cloruro de calcio en polvo, anhidro, se forman sales cristalinas complejas.

La adición de agua, regenera fácilmente el alcohol, usándose por lo tanto estos compuestos como medio de aislarlos y purificarlos.

3. Esteres

Los ésteres sólidos son, probablemente, los mejores derivados de los alcoholes. Una gran variedad de ésteres han sido sugeridos para la caracterización de los alcoholes, pero los que se ha encontrado ser más útiles son los de los ácidos benzoico, p-nitroben-

soico y 3, 5- dinitrobenzoico y del ácido carbámico - N - substituído (uretanos).

Mientras los alcoholes primarios y secundarios forman con los cloruros de ácidos los ésteres correspondientes, los terciarios frecuentemente no reaccionan, deshidratándose y formándose hidrocarburos, derivados halogenados de los mismos o mezclas complejas.

En general, los alcoholes primarios reaccionan más rápidamente que los secundarios, y estos que los terciarios.

Casi todos los alcoholes terciarios reaccionan rápidamente con el ácido bromhídrico de 48% con producción abundante del bromuro del alquilo correspondiente. Los alcoholes secundarios reaccionan bastante rápidamente con el ácido bromhídrico, en disolución, en aparatos de reflujo, mientras que los primarios en las mismas condiciones lo hacen lentamente (5).

Trabajando con algunos alcoholes, conviene preparar ésteres especiales, aunque no se forman fácilmente.(6)

Algunos ésteres - boratos, ftalatos ácidos y benzoatos - se forman, no solamente con los alcoholes sino en las fracciones ricas en los mismos, y son muy útiles para el aislamiento e identificación pues son de alto punto de ebullición, pudiendo ser purificados e hidrolizados luego para obtener los alcoholes puros.

a. Boratos. Los alcoholes primarios y secundarios pueden convertirse fácilmente en boratos y separados de otros componentes; los terciarios no reaccionan en escala apreciable y los primarios y secundarios lo hacen con velocidad distinta, lo que da una posibilidad para separar los tres grupos. Los boratos, generalmente, pueden ser puri-

ficados por recristalización.

Una ventaja del ácido bórico es su característica de "ácido débil" que no provoca isomerizaciones o descomposiciones, fácilmente, en los compuestos sensibles.

Schmidt (7) recomienda la siguiente técnica: " La cantidad de anhídrido bórico, calculada como necesaria para la formación del triéster es añadida al alcohol y la mezcla calentada cerca de 80-100° C. en un frasco de destilación conveniente. El agua formada por la reacción es destilada, bajo presión ligeramente reducida (esta agua puede ser medida para estimar la marcha de la reacción). El borato es finalmente recristalizado de un solvente adecuado ".

A veces es útil agregar anhídrido acético, como catalizador.

b. Ftalatos ácidos. Constituyen frecuentemente un medio de identificar ciertos alcoholes, aislarlos y purificarlos, así también como para separar alcoholes primarios, secundarios y terciarios, dado que los primarios reaccionan cuantitativamente aún en solución benédica y a la temperatura del baño maría; los secundarios requieren temperatura de 120°-130° C, sin disolventes y los terciarios, en esas condiciones, no reaccionan.

Obtenidos los ftalatos ácidos pueden prepararse las sales de plata, para identificarlos.

Else (8) recomienda la siguiente técnica para separar alcoholes primarios y secundarios, usando anhídrido ftálico puro (punto de fusión 129-131° C.):

" Se calienta a reflujo, durante hora y media en baño ma-

ría, una mezcla de pesos iguales del alcohol, anhídrido ftálico y benceno. Se enfría, precipita el exceso de anhídrido ftálico agregando éter de petróleo; se destila el disolvente y trata el residuo con solución de carbonato de potasio o de sodio, formándose dos capas, de las que se decanta la inferior. La superior se disuelve en gran cantidad de agua y la solución es extraída con éter para separar las impurezas que no hayan reaccionado con el anhídrido ftálico. La solución acuosa es acidificada con ácido sulfúrico al 20 por 100 y precipita el ftalato ácido con cloruro de sodio. El éster puede ser separado en éter y cristalizado del mismo.

Saponificando el ftalato ácido, con potasa alcohólica, se obtiene el alcohol.

Los alcoholes secundarios se calientan hora y media, sin disolvente, con anhídrido ftálico, a 125° C sobre baño de aceite.

El anhídrido ftálico reacciona también con fenoles, aminas e hidrocarburos.

Siendo los ésteres ftálicos, ácidos, pueden titularse con solución de álcali valorado, para determinar el peso molecular equivalente del alcohol.

Como en general el punto de fusión de los ftalatos ácidos suele ser bajo, es preferible preparar los ésteres ácidos 3-nitroftálicos.

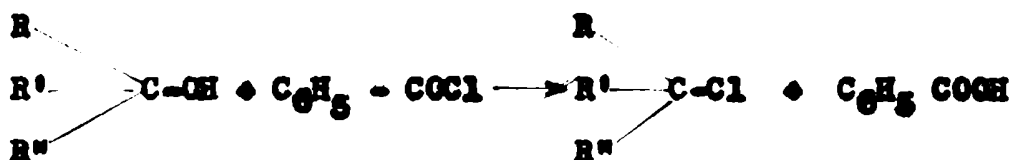
El reactivo anhídrido 3-nitroftálico, es un sólido cristalino amarillo, de punto fusión 163°-164° C. Reacciona fácilmente con los alcoholes - especialmente alifáticos - formando monoésteres de la misma manera que el anhídrido ftálico.

Según Nicolet y Sachs (9) la preparación de estos ésteres puede ser hecha como sigue:

" Una parte en peso del anhídrido es tratada con la mitad de su peso de alcohol y calentada sobre un baño de vapor por 10 minutos. El producto es disuelto en agua caliente, cristalizado, filtrado, secado y recristalizado.

c. Benzoyatos. Se preparan especialmente para la separación y purificación de los alcoholes y eventualmente para identificarlos. Se forman con anhídrido benzóico y benzoato de sodio o bien con cloruro de benzóilo o anhídrido benzóico.

En los alcoholes primarios y secundarios, la reacción de acilación se realiza normalmente, pero los terciarios reaccionan a menudo produciendo derivados halogenados de los hidrocarburos. Sin embargo, es posible preparar ésteres de los terciarios en presencia



de piridina absoluta.

El cloruro de benzóilo posee sobre el de acetilo la ventaja de que en agua fría se descompone muy lentamente y por eso, se puede emplear para reconocer los alcoholes, aún en disolución acuosa, puesto que el grupo oxhidrilo del alcohol reacciona mucho más rápidamente con el cloruro de ácido que el grupo oxhidrilo del agua. La reacción se verifica generalmente en disolución acuosa, que contenga álcali suficiente para transformar el exceso de cloruro de benzóilo en benzoato de sodio soluble en agua. Los ésteres benzóicos que se forman son insolubles en agua.

La esterificación se puede realizar también en presencia de carbonato de sodio, piridina, quinolina, dimetilaniina. En ciertos casos el derivado puede ser preparado calentando a reflujo, el alcohol con el cloruro de benzoflo.

Debe tenerse presente que los fenoles y aminas reaccionan con el cloruro de benzoflo.

La preparación de benzoatos o p-nitrobenzoatos puede ser hecha como sigue (10):

" Disolver el alcohol o fenol en una pequeña cantidad de piridina, y añadir un equivalente o una cantidad ligeramente mayor, de cloruro de benzoflo o cloruros de p.-nitrobenzoflo. Después de calentar a reflujo por un corto tiempo, enfriar y agregar agua. Dejar decantar el éster sólido, filtrar y lavar, primero con solución fría diluída de hidróxido o carbonato de sodio y luego con agua. Recristalizar el éster de un disolvente adecuado, como éter de petróleo o alcohol etílico ".

Según Schotten-Baumann (11), se toma de 0,5 a 1,0 grano de substancia en un tubo con 5 ml de agua, se añade 1 ml de cloruro de benzoflo y una solución de soda, al 1 por 100, justo hasta reacción alcalina; agitar bien hasta que el olor del cloruro de benzoflo ha desaparecido. Vercur entonces en una gran cantidad de agua y el derivado benzoflado se separará. Si no se solidifica enseguida, dejar reposar algunos minutos, y cristalizará poco a poco. Filtrar, lavar con agua, recristalizar de un disolvente adecuado, como éter de petróleo, secar y determinar el punto de fusión ".

d. Sulfonatos y sulfatos. Se preparan para identificación de algunos alcoholes.

Bair y Suter (12) proponen preparar los alquilhidrógeno sulfatos de los alcoholes y luego sus derivados s-benciltiourenium usando como reactivo el cloruro de s-benciltiourenium.

La reacción se hace en dioxano:



4. Uretanos.

Los alcoholes y fenoles reaccionan con los isocianatos, siendo uno de los usados más comunmente en los trabajos de laboratorio el isocianato de fenilo - para formar ésteres del ácido carbónico, llamados uretanos que son los derivados más frecuentemente preparados para los alcoholes primarios, secundarios y muchos terciarios.



La presencia de humedad interfiere con la reacción, y el reactivo es también sensible al amoníaco y las aminas dando compuestos



que dificultan la purificación de los uretanos.

Según Kamm (13) se preparan fácilmente, combinando el isocianato de fenilo con un ligero exceso de alcohol - para evitar que el agua al reaccionar con el isocianato de fenilo forme la difenilurea, insoluble en agua - calentado, si no reaccionan espontáneamente, y recristalizando el uretano resultante en un disolvente apropiado.

La preparación de fenil y α -naftiluretanos puede conducirse así (14).

" El alcohol, seco, es mezclado en un tubo de ensayo, seco, con una cantidad ligeramente menor, a la equimolecular, del reactivo. Con muchos alcoholes la reacción es espontánea y la mezcla se calienta; pero en todos los casos se completa la reacción calentando suavemente sobre baño maría por unos minutos. Al enfriar, el derivado solidifica y puede ser recristalizado de éter de petróleo o tetracloreto de carbono. Cualquier vestigio de difenilurea puede ser fácilmente quitado por filtración del éter de petróleo ".

5. Xantatos.

Esteres del ácido ditiocarbónico, son a menudo útiles para identificar alcoholes primarios, secundarios y algunos terciarios.

Según Whitmore y Lieber (15) se preparan así:

" Se agrega la cantidad equimolecular de hidruro de sodio o mejor de potasio pulverizado a una y media vez la cantidad equimolecular, del alcohol purificado.

Se calientan hasta disolver el álcali, se enfría y agrega igual volumen de éter seco; luego se agrega uno y medio mol de sulfuro de carbono, gradualmente, en pequeñas porciones, con rigurosa agitación. Generalmente se forma enseguida el xantato, como precipitado amarillo. Se agregan otros dos volúmenes de éter seco cuando se ha terminado la adición de sulfuro de carbono y el derivado separado y lavado con éter seco. El xantato es recristalizado de alcohol etílico o acetona.

El xantato puede ser precipitado por adición de éter seco.

II. PARTE EXPERIMENTAL

**1. DETERMINACION DE CARACTERES FISICOS DE ALCOHOLES
PRESENTES EN ACEITES ESENCIALES**

El método característico para la identificación de compuestos orgánicos es el molecular analítico; en él se determinan propiedades físicas relacionadas con la constitución y la magnitud de la molécula, entre ellas principalmente el punto de ebullición, el punto de fusión, la densidad, el índice de refracción y la forma cristalina.

Se eligen como criterio de pureza de los compuestos orgánicos la temperatura de ebullición, para los líquidos, y la temperatura de fusión - es necesario destacar que ciertos compuestos orgánicos debido a su polimorfismo presentan varios puntos de fusión - para los sólidos. Estas dos constantes físicas se han elegido como criterio de pureza, por las razones siguientes:

- 1º. La determinación de las dos temperaturas se hace rápidamente y no se necesitan aparatos complejos.
- 2º. La constancia de estas temperaturas durante toda la duración del cambio de estado es uno de los criterios más ciertos de la pureza del cuerpo.
- 3º. La presencia de una impureza, asimismo en proporción muy pequeña, provoca una variación notable en el punto de fusión y en el punto de ebullición de un cuerpo puro (16) (17).

1. Punto de ebullición (18) (19) : El líquido es primero privado de toda traza de humedad por contacto con deshidratantes convenientes: cloruro de calcio fundido, si se trata de sustancias indiferentes; carbonato de potasio desecado, por lo general, si se trata de alcoholes; sulfato de sodio, si se trata de sustancias delicadas. Se introduce en un pequeño balón tubulado munito de un termómetro y unido a un refrigerante, y se le destila lentamente, colocando en el balón un fragmento de porcelana porosa para evitar sobrecalentamientos.

La corrección por columna emergente puede ser hecha con la fórmula:

$$C = 0,000154 N (t_1 - t_2)$$

donde:

- N = número de grados de columna emergente
 t_1 = temperatura observada en el termómetro principal
 t_2 = temperatura del termómetro auxiliar.

Esta corrección debe ser sumada.

Si el líquido hierve a una temperatura elevada y amenaza descomponerse, se le destila a presión reducida; es necesario, entonces, asegurarse simultáneamente de la constancia de la presión y de la temperatura de ebullición .

La fijesa del termómetro durante la destilación da una indicación sobre la pureza del líquido, pero la determinación del punto de ebullición proporciona solamente una prueba problemática

de la presencia de una determinada substancia, sin que pueda ésta darse por identificada, puesto que una mezcla de dos líquidos diferentes del mismo punto de ebullición puede mostrar también el mismo valor de esta constante que ambas. En tal caso lo que se hace es determinar la densidad y el índice de refracción, constantes que presentan valores característicos, susceptibles de ser determinados con exactitud y que proporcionan la prueba de la existencia o no existencia de la substancia buscada.

2. Punto de fusión (20). Siendo, generalmente, los cuerpos orgánicos sólidos obtenidos por cristalización, es indispensable, antes de determinar su punto de fusión, eliminar toda traza del solvente y desecar cuidadosamente. Para ello, el cuerpo es colocado en una estufa calentada a temperatura conveniente o en un desecador al vacío conteniendo ácido sulfúrico. Es necesario comprobar que la temperatura de fusión no varía después de una nueva cristalización, dado que una elevación del punto de fusión indicará que la purificación ha sido incompleta; o sea, esta verificación permite evitar la confusión entre un cuerpo puro y una mezcla eutéctica que, también funde a punto fijo, pero es modificada por una cristalización nueva.

El método más utilizado para determinar el punto de fusión de un cuerpo es el llamado del tubo capilar (21). Se introduce en un tubo de vidrio delgado - de un milímetro de diámetro aproximadamente, cerrado en una extremidad - una capa de 3 mm de altura, aproximadamente, de trazas de la substancia seca, finamente pulverizada. El tubo es sujeto a un termómetro de manera que la substancia esté a la altura del bulbo, y el conjunto colocado en un baño de ácido sulfúrico concentrado, o de aceite de vaselina, que se calienta pre-

gresivamente. Se anota la indicación del termómetro en el momento en que la sustancia se torna clara y transparente. Dicha temperatura debe ser corregida por columna emergente para lo cual puede utilizarse la gráfica dada por E. Berl y A. Kuffmann (22) o bien la fórmula:

$$C = 0,00016 N (T - t)$$

siendo:

0,00016 = coeficiente de dilatación aparente del mercurio

T = temperatura leída

N = número de grados de columna emergente

t = temperatura del termómetro auxiliar.

Esta corrección debe ser agregada al punto de fusión observado.

Después que mediante una prueba preliminar en donde la temperatura del baño se eleva rápidamente, se conoce el punto de fusión aproximado, se lleva a cabo una segunda determinación elevando la temperatura hasta 10° del valor aproximado y siguiendo luego lentamente. Una nueva muestra del compuesto debe ser usada para cada determinación.

Al lado de los cuerpos que presentan un punto de fusión real, existe un gran número de ellos que se descomponen al fundir.

Para estas diversas sustancias, contrariamente a lo dicho anteriormente debe aplicarse un calentamiento rápido para limitar la descomposición; de lo contrario, la sustancia debe ser colocada en un tubo capilar cerrado en ambas extremidades. Las substan-

cias fácilmente sublimables requirieren un dispositivo semejante.

3. Densidad de los líquidos (23):

Se puede caracterizar:

- 1º Determinando el peso \underline{p} de una cierta cantidad de líquido y el peso $\underline{p'}$ de igual volumen de agua a la misma temperatura t ;
- 2º Indicando los pesos \underline{p} y $\underline{p'}$ que adquiere un sólido cuando se lo sumerge sucesivamente en el líquido y en el agua, ambos mantenidos a la temperatura t . Si e_t es la masa específica del agua a t y d_t la densidad del líquido, se tiene en los dos casos:

$$d_t = \frac{p}{p'} e_t$$

Para aplicar el primer método se utiliza el picnómetro. Para determinar la densidad de un líquido por el segundo método, se emplea la balanza de Kahn-Nastaphal, que tiene la desventaja de requerir grandes cantidades de la substancia. Otros tipos de balanzas de peso específico que requieren menos cantidad de substancia han sido desarrolladas y probadas satisfactoriamente. Para la determinación de esta propiedad física, es necesario asegurar la tercera cifra decimal, y por lo tanto, los densímetros no deben ser usados.

El picnómetro ofrece el método más rápido y conveniente para determinar densidades y en análisis de rutina, un picnómetro cónico similar al descrito de la " A.S.T.M. Designation D 153 " con la excepción que la capacidad sería de 10 ml en vez de 50 ml, es satisfactorio, procediendo en la forma siguiente (24):

" Lavar el picnómetro llenándolo con una solución sulfocrómica y dejándolo en reposo tres horas. Vaciarlo y lavarlo cuidadosamente con agua destilada. Llenarlo con agua destilada recientemente hervida y enfriarla a la temperatura aproximada de 12° y colocarlo en un baño de agua, previamente enfriada a 12° . Permitir que la temperatura alcance a 15° . Ajustar el nivel del agua al tope del brazo capilar lateral, quitando todo exceso con un papel de filtro y poner luego en su lugar la tapa de vidrio esmerilado. Quitar el picnómetro del baño de agua, secarlo cuidadosamente, dejarlo en reposo por treinta minutos y pesarlo exactamente. Vaciar el picnómetro, lavarlo algunas veces con alcohol y finalmente con éter. Quitar los vapores de éter con la ayuda de una corriente de aire y permitir que se seque. Pesarlo exactamente después que reposó 30 minutos.

El equivalente en agua del picnómetro puede ser encontrado por sustracción del peso del picnómetro vacío del peso del picnómetro lleno.

Llenar el picnómetro limpio y seco con el líquido previamente enfriado a temperatura de 12° . Seguir el mismo método ya indicado, colocar el picnómetro en un baño de agua y permitirle calentarse lentamente hasta 15° . Ajustar el aceite al mismo nivel, colocar el tapón en su lugar y limpiar el picnómetro seco. Pesarlo exactamente después de 30 minutos.

El peso del aceite contenido en el picnómetro dividido por el equivalente en agua de la densidad del líquido a $15^{\circ}/15^{\circ}$ (en el aire).

Para un picnómetro dado el equivalente en agua necesita ser determinado solamente una vez; sin embargo es importante que esta de-

terminación sea hecha con gran cuidado y exactitud. (24)

Para análisis de rutina es posible determinar la densidad de un aceite a la temperatura ambiente comparada con agua a 15° y reducir este valor a la temperatura de 15°/15° por el uso de un factor de corrección apropiado. Numerosos trabajos han determinado factores de corrección para varios aceites y han recomendado un valor general de 0,00042 (25) a 0,00084 (26) por grado centígrado.

Para sintéticos y productos aislados normales encontraron los químicos perfumistas, valores en el rango de 0,00067 a 0,00114 por grado (27).

La corrección propia debe ser ~~sumada~~ si la temperatura, a la cual la determinación ha sido hecha es superior a 15°; inversamente debe ser ~~subtraída~~ si la temperatura es menor de 15°.

4. Índice de refracción. Cuando un rayo de luz pasa de un medio menos denso a otro más denso, es ~~acercado~~ o ~~refractado~~ hacia la normal. Llamando r al ángulo de refracción, e i al ángulo de incidencia, de acuerdo con la ley de refracción,

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{N}{n}$$

donde n es el índice de refracción del medio menos denso y N , el índice de refracción del más denso.

Los refractómetros ofrecen un medio rápido y conveniente para la determinación de esta constante física. De los varios tipos, los refractómetros de Pulfrich o de Abbé son muy satisfactorios. El tipo Abbé con un rango de 1,3 a 1,7 es recomendado para los análisis de rutina de los aceites esenciales, siendo suficiente la seguridad

de este instrumento para todo trabajo.

Las lecturas son hechas directamente en la escala sin requerirse tablas de corrección; solamente se necesitan una o dos gotas del líquido para una determinación; la temperatura a la cual se hace la lectura puede ajustarse convenientemente.

Cuando determinamos índices de refracción durante tiempo caluroso, húmedo, la mezcla con la humedad puede condensarse sobre los prismas fríos, resultando una línea borrosa e indistinta de separación entre los campos de luz y oscuridad si el aceite entre los prismas no disuelve la mezcla condensada; si el aceite disuelve la mezcla, la línea de división es nítida, pero el índice observado es bajo.

Siempre que sea posible, toda observación debe ser hecha a 20°. El uso de factores para reducir las lecturas a 20° no es recomendable. Varios investigadores, especialmente Bogarts han compilado el cambio de índice de refracción con la temperatura para varios aceites. De acuerdo con las experiencias de Bogarts los valores para 54 aceites examinados se encuentran comprendidos entre los límites de 0,00039 y 0,00049 por grado centígrado, y para 47 sintéticos y aislados entre los límites de 0,00038 y 0,00054. Dichos valores pueden ser usados convenientemente para convertir valores dados en la literatura a otra temperatura que 20°. Si el índice de refracción se da a temperatura mayor que 20°, la corrección será suada; inversamente, si el dato está dado a menos de 20°, la corrección será restada.

El índice n , para una luz dada, varía con la temperatura; para un gas o un vapor, varía también con la presión. Se ha buscado desde largo tiempo si no sería posible encontrar una función de n y

de la densidad ρ , que sea constante y que pueda así caracterizar un cuerpo determinado, independientemente de las condiciones de temperatura, de presión, y de ser posible del estado físico; esta función se denomina refracción específica o poder refringente específico. Muchas fórmulas de este género han sido sucesivamente propuestas. Las unas son puramente empíricas; las otras tienen una base teórica más o menos precisa. Entre las primeras señalaremos la expresión propuesta por Rykman (28)

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d}$$

Entre las otras, se han ensayado principalmente:

La fórmula de Newton y Laplace

$$\frac{n^2 - 1}{d} ; (29)$$

La fórmula de Gladstone y Dale

$$\frac{n - 1}{d} ; (30)$$

La fórmula de Lorens y Lorents

$$\frac{n^2 - 1}{n + 2} \cdot \frac{1}{d} ; (31)$$

Desde el punto de vista práctico las expresiones de Gladstone y Lorens son equivalentes.

Cuando son conocidas las lecturas del índice de refracción y de la escala del prisma comparador la dispersión de la sustancia

a la temperatura de la lectura

$$n_p - n_s = A + B C$$

puede ser calculada mediante los valores de A, B y C dados en las tablas de Abbé para el valor de la lectura del prisma compensador. Los valores para A y B dependen del índice de refracción; el valor de C depende de la lectura de la escala compensadora.

El valor $n_p - n_s$ nos permite, conociendo la densidad de la substancia, calcular la llamada dispersión específica, mediante la fórmula

$$\frac{n_p - n_s}{D} \cdot 10^4$$

y el número de Abbé, mediante la fórmula

$$\frac{n - 1}{n_p - n_s}$$

En los alcoholes estudiados, se determinaron la densidad e índice de refracción en los líquidos y el punto de fusión en los sólidos, hallándose, en general, valores concordantes con los tabulados. En los casos en que así no fué, se los sometió a destilación a baja presión o sublimación, con el fin de purificarlos, determinándose luego, nuevamente, sus constantes físicas.

TABLA DE CARACTERISTICAS FISICAS DE ALCOHOLES PRESENTES EN ACEITES ESENCIALES

Alcohol	Indice de refracción tabulado	Indice de refracción obtenido	Peso específico tabulado	Peso específico obtenido	Punto de fusión tabulado	Punto de fusión obtenido
Benzilico	1,540-1,541	1,5390	1,0493	1,0464		
Fenilacetilico	1,531	1,531	1,024	1,0217		
Linalol	1,4611-1,4673	1,469	0,866-0,873	0,8611		
Geraniol	1,4706-1,4738	1,4739	0,890-0,893	0,8827		
Citronolol	1,460-1,463	1,4540	0,860-0,863	0,8629		
Terpinol	1,4825-1,4850	1,4820	0,836-0,941	0,9390		
Mentol					43.5-44.5°	44.2°

TABLA DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE ALCOHOLES PRESENTES EN ACEITES ESENCIALES.

Alcoholes	Rotación del plasma con- pensador	Dispersión	Dispersión específica	Número de Abd δ
Bencílico	24.5	0.01706	163	31.6
Fenilético	24	0.01636	160.1	32.5
Almólico	20	0.01080	116.9	46.6
Oeránico	20	0.01080	119	45.3
Citronólico	20	0.01013	118.8	44.8
Terpinólico	20	0.01063	119.3	45.4
Vetivérico	23	0.01482	145.9	34.6

2. IDENTIFICACION POR FORMACION DE COMPUESTOS DEFINIDOS

Una gran variedad de ésteres - considerados como los mejores derivados de los alcoholes - han sido sugeridos para la identificación de los mismos, pero los más frecuentemente utilizados son:

- (1) ésteres de los ácidos benzoico, p- nitrobenzoico y 3.5-dinitrobenzoico.
- (2) ésteres del ácido carbámico - N - sustituido (uretanos).

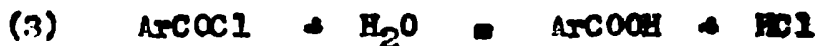
Los ésteres benzoicos y nitrobenzoicos se preparan agitando la disolución o suspensión del alcohol en lejía de sosa 2 N con el cloruro de ácido el cual se va añadiendo gota a gota. Después que ha desaparecido el olor propio, de este último, se extrae con éter el éster formado. También pueden obtenerse haciendo reaccionar el cloruro de ácido apropiado con el alcohol en presencia de piridina.



En esta forma pueden prepararse los ésteres de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, dado que, si la piridina es omitida, los alcoholes terciarios son transformados en gran proporción en el correspondiente cloruro de alquilo.

El ácido clorhídrico formado en esta reacción convierte una parte del alcohol en el cloruro y agua, y el agua, a su vez, genera más ácido clorhídrico, de esta manera,

- (1) $ArCOCl + ROH \rightleftharpoons ArCOOR + HCl$
- (2) $R_3COH + HCl \rightleftharpoons R_3CCl + H_2O$



Depende del grado de reacción (1) comparado con los de (2) y (3) que un alcohol terciario pueda reaccionar con el cloruro de ácido de la siguiente manera:



Si la reacción (1) es llevada a cabo en presencia de piridina, el alcohol terciario puede ser convertido en ester mediante un cloruro de ácido; la piridina con su gran afinidad para con el ácido clorhídrico, proveniente de la reacción (1), impide las reacciones 2 y 3.

Los ésteres carbámicos o uretanos, que son muy usados como derivados de alcoholes son los *N*-fenil y los *N*- α -naftil carbamatos, los cuales son obtenidos por la reacción del alcohol con fenil o α -naftil isocianato,



mientras los alcoholes primarios y secundarios dan esta reacción, los alcoholes terciarios se deshidratan a olefinas por el isocianato, no pudiendo ser caracterizados.

El agua, la cual se encuentra presente como una impureza en los alcoholes, convierte el isocianato en urea disustituida,



El agua hidroliza los isocianatos dando arilaminas, las cuales combinadas con el reactivo en exceso produce urea disustituida.

Por lo tanto, deberá ser secado el alcohol antes de la preparación del éster carbámico, cuidando de no exponer igualmente el reactivo a la humedad del aire.

Las ureas tienen fusión alta y menos solubilidad que el correspondiente uretano y su formación, aún en pequeñas cantidades, hace del aislamiento y purificación de los uretanos una materia considerablemente dificultosa. Por esta razón este procedimiento es más usado para alcoholes insolubles en agua y, por lo tanto, fácilmente obtenidos en condición anhidra.

En la práctica, se ensayaron la formación de uretanos, 2-5 dinitrobenzoatos y benzoatos, a partir de isocianato de fenilo, cloruro de 3,5 dinitrobenzofilo y cloruro de benzofilo, con las técnicas y resultados indicados a continuación, así como la formación de xantatos.

a. Uretanos.- Se emplearon dos técnicas distintas, la indicada por Kamm (32) y la indicada por Guenther (33).

Según Kamm los fenil uretanos se preparan fácilmente, combinando el isocianato de fenilo con un ligero exceso de alcohol, calentando si no reaccionan espontáneamente y recristalizando el uretano resultante en un disolvente apropiado.

Guenther propone mezclar el alcohol seco, en un tubo de ensayo, seco, con una cantidad ligeramente menor, a la equimolecular, del reactivo. Con muchos alcoholes la reacción es espontánea y la mezcla se calienta; pero en todos los casos se completa la reacción calentando suavemente sobre baño maría por unos minutos. Al enfriar, el derivado solidifica y puede ser recristalizado de éter de petróleo y tetracloruro de carbono.

Se ensayaron los alcoholes: etílico, bencílico, fenil etílico,

linalol, geraniol, citronelol y, en todos los casos con resultados negativos, debido, probablemente a encontrarse el reactivo descompuesto por la humedad del aire.

b. 3,5 - dinitrobenzoatos.- Se ensayaron los 3,5 dinitrobenzoatos, empleando las técnicas siguientes, en la preparación del reactivo y sus derivados.

Preparación del cloruro de 3,5 dinitrobenzofilo (34)

Usando campana, a 1 gramo de ácido 3-5 dinitrobenzoico en balón con cuello esmerilado añadir una gota de piridina y 1 ml de cloruro de tionilo. Calentar la mezcla en un baño de vapor, con condensador a reflujo, usando un tubo de cloruro de calcio invertido en el tope. En 20 ó 30 minutos el ácido estará enteramente en solución; después de este tiempo calentar la mezcla por 10 minutos más.

Añadir bolitas de vidrio a la solución y colocar un tapón de goma provisto de un trozo corte de tubo de vidrio, en el balón en el lugar del condensador a reflujo.

Por medio de un bomba de agua se elimina el exceso de cloruro de tionilo, usando un baño de vapor para calentar el frasco. Cuando se enfría, el cloruro de ácido cristaliza (p.f.: 68-69° C.)

A menos que el cloruro de ácido sea recientemente preparado, su punto de fusión siempre será determinado previamente a su empleo, y material con una fusión mayor que 76 - 78° C no deberá ser empleado, dado que trazas de humedad causan la formación del anhídrido. El anhídrido del ácido 3,5 - dinitrobenzoico funde a 109° C.

Preparación de 3,5 - dinitrobenzoatos (35)

Calentar una mezcla de 1 ml de un alcohol líquido (o 0,5 gramo de un alcohol sólido), 0,5 gramos del cloruro de ácido y 1 ml de piridina anhidra sobre baño de vapor durante 10 a 30 minutos (los alcoholes secundarios y terciarios requieren más tiempo de calentamiento). Dejar enfriar la mezcla, añadir 10 ml de una solución al 5 por 100 de bicarbonato de sodio y agitar el material, enfriando en un baño de hielo, hasta que el derivado cristaliza.

Filtrar el sólido, lavar con un poco de solución de bicarbonato de sodio y, finalmente con agua, y secarlo filtrando con succión.

Se recristaliza en alcohol a 95 por 100 (o más diluido) el cual es satisfactorio.

Tabla de puntos de fusión de 3,5 - dinitrobenzoatos

<u>Alcohol</u>	<u>P.F. tabulado</u>	<u>P.F. obtenido</u>
Geraniol	62	60
Fenil etílico	108	108
Bencílico	113	111

e. Benzoatos.- La preparación de benzoatos puede ser hecha como sigue (36):

Disolver 1 ml del alcohol en 3 ml de piridina, y añadir 0,5 gramos o cantidad ligeramente mayor, de cloruro de benzóilo.

Después de calentar a reflujo durante 4 o 5 minutos, echar, con vigorosa agitación, en 10 ml de agua.

Dejar decantar el éster sólido, volcar el líquido sobrena-

dante y agregar 5 ml de solución, fría al 5 por 100 de carbonato de sodio; la mezcla es vigorosamente agitada y filtrada. El precipitado es purificado por recristalización del alcohol.

Se ensayó en todos los alcoholes de que se disponía, obteniendo en todos los casos resultados negativos. Los alcoholes disponibles eran: etílico, vetiverol, bencílico, feniletílico, geraniol, linalol, mentol, terpineol, citronelol.

d. Xantatos.— Se ensayó la formación de los mismos mediante la técnica indicada por Whitmore y Lieber (37):

" A 1,2 mol de alcohol purificado se agrega 1,0 mol de potasa pulverizada, y la mezcla es calentada, agitando, hasta disolución del álcali. Un volumen igual de éter seco es agregado, después de enfriar, y luego 1,5 mol de sulfuro de carbono, es añadido en pequeñas porciones agitando vigorosamente. El precipitado amarillo del xantato se forma inmediatamente. Después de la adición del sulfuro de carbono, se agregan otros dos volúmenes de éter y el producto es filtrado mediante un embudo de Büchner, prensado y lavado con éter seco.

El producto es quitado del embudo, lavado con éter seco por agitación y refiltrado.

El producto es disuelto en la menor cantidad de alcohol etílico caliente o acetona, filtrado, enfriado en baño de hielo, y luego se añade éter seco hasta precipitación completa. El producto recristalizado es filtrado por Büchner, prensado y lavado con éter seco. El producto final es secado en un desecador al vacío ".

Tabla de puntos de fusión de xantatos (')

<u>Alcohol</u>	<u>P.F. obtenido</u>
etilico	213
amílico	222
fenil etílico	190

NOTA: Los valores de los puntos de fusión de los 3,5 - dinitrobenzoatos fueron tomados de: Huntress, E. y Mulliken, S.P., Identification of Pures Organic Compounds, 644 (1946)

(') Recristalizados de acetona

PUNTOS DE FUSION DE DERIVADOS DE ALCOHOLES (38)

A. ALCOHOLES ALIFATICOS

a) saturados

Alcohol	p-nitro benzoatos	3,5-dinitro benzoatos	ftala- tos á- cidos	3-nitrofta- latos áci- dos	fenil- ureta- nos
metílico	96	108	82,4		
etílico	57	92	47		
n-butílico	35	73,1			
isobutílico	69,5	87			
n-amílico			75,4		
isoamílico		61		165	
n-hexílico		60			
n-octílico		60,8			74
n-nonílico		52	42,4		60
1-decanol			37,9	122,7	

b) no saturados

androl 42

c) terpénicos

bupleurol 45

linalol 65

geraniol 109

lavandulol 59

B. ALCOHOLES CICLICOS TERPENICOS

Alcohol	p-nitro benzoatos	3,5-dinitro benzoatos	ftala- tos á- cidos	3-nitrofta- latos aci- dos	fenil- ureta- nos
a) <u>monocíclicos</u>					
β -terpineol					85
terpinen-4-ol					71
d-cis-carveol	28	92,5			
d-trans-car- veol	77	111,5			
l-cis-carveol		92,5			
l-trans-car- veol		111,5			
dl-cis-car- veol		91,5			
dl-trans-carveol	101	119			
l-pulegol				212	
piperitol		84			
d-carvomentol	60	107		90	
l-neo-carvo- mentol	95	129			
l-isocarvo- mentol	64,5	111			
dl-isocarvo- mentol	85,5	94,5			
l-neo-isocar- vomentol	54	71			
d-mentol		153			
d-isomentol	54	145			
d-neo-mentol	94	155			

Alcohol	p-nitro benzoatos	3,5-dinitro benzoatos	ftala- tos á- cidos	3-nitrofta- latos ácidos	fenil- ureta- nos
d-neo-isomentol	73	101			
l-mentol	61	153			112
l-neo-mentol	95	153			107
dl-mentol	91	121			103
dl-isomentol	64,5	130			
dl-neo-mentol	78,5	130			114
dl-neo-isomentol	63	73			
d-neo-mentol	95	155	142		
l-neo-mentol	95	153			107
dl-neo-mentol	78,5	130	175		114
b) <u>bicíclicos</u>					
sabinol	76		94		
l-cis-pinocanfeol			126		
d-cis-pinocanfeol			126		
dl-cis-pinocanfeol					
l-trans-pinocan- feol			107		77
d-trans-pinocan- feol			113		99
borneol	136	156			
isoborneol	120	139			
hidrato de can- feno		112			
l-tuyílico	101	106			
d-isotuyílico	78	92			

Alcohol	p-nitro benzoatos	3,5-dinitro benzoatos	ftala- tos á- cidos	3-nitro- talatos ácidos	fenil- ureta- nos
dl- α -fencol	94		169		104
d- α -fencol			145,5		81
l- α -fencol	108	141	146		81
dl- β -fencol			153,5		90,5
d- β -fencol			151		89
l- β -fencol	81	157	152		89
l-isofencol			149		106
d-isofencol			80		
dl-isofencol			104		94

C. ALCOHOLES SESQUITERPÉNICOS

a) alifáticos

farnesol 93

b) monocíclicos

elemol 112

c) bicíclicos

guayol 137

d) dudosos

cedrol 106

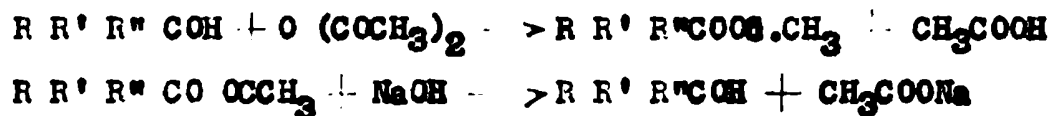
cubebol 186

D. ALCOHOLES AROMATICOS

Alcohol	p-nitro benzoatos	3,5-dinitro benzoatos	ftala- tos á- cidos	3-nitrof- talatos ácidos	fenil ureta- noos
benílico	85		106		
fenil etílico		108	188		
fenil propílico		92		117	
cinámico		121			90
cumínico		96			55

3. VALORACION POR DISTINTOS METODOS

a) Determinación por acetilación (39). Esta determinación está basada en las ecuaciones siguientes:



pudiendo R R' y R'' ser un átomo de hidrógeno, un radical alifático, aromático o alicíclico.

La operación se efectúa en balones de acetilación de aproximadamente 100 ml equipado con un refrigerante de reflujo - de 1 metro de longitud para evitar la pérdida de constituyentes volátiles - a aire unido al balón mediante junta esmerilada.

" Introducir en un balón de acetilación de 100 ml 10 ml de aceite (medidos con una probeta), 10 ml de anhídrido acético (similarmente medidos) y 2 gramos de acetato de sodio anhidro. Colocar el condensador y hervir suavemente el contenido del balón exactamente 1 hora sobre un baño de arena convenientemente calentado, enfriar durante 15 minutos e introducir 50 ml de agua destilada a través de la boca del refrigerante. Calentar sobre un baño de vapor por 15 minutos con frecuente agitación para destruir el exceso de anhídrido acético, Traspasar el contenido del balón a un embudo de decantación y lavar el balón con dos porciones de 10 ml de agua destilada; añadir las porciones al embudo de decantación. Agitar vigorosamente para asegurar un buen contacto de la capa acuosa con el aceite. Cuando los líquidos se han separado completamente, eliminar la capa acuosa y lavar el aceite remanente repetidamente con porciones de 100 ml de solución saturada de sal, hasta que los lavados son neutros al tornasol; esto requiere usualmente tres lavados. Secar el aceite remanente, con sulfato de sodio

anhidro y filtrar " (40).

Saponificar el aceite acetilado, usando el procedimiento siguiente:

" En un balón de saponificación álcali resistente de 100 ml pesar exactamente alrededor de 1,5 gramos del aceite. Añadir 5 ml de alcohol neutro al 95% y 3 gotas de una solución alcohólica al 1% de fenolftaleína, y neutralizar los ácidos libres con solución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 N (Si el aceite ha sido correctamente lavado, para neutralizar las trazas restantes de ácido acético, no más de 0,2 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 N son requeridos por gramo de aceite acetilado).

Añadir 10 ml. de solución alcohólica de hidróxido de sodio 0,5 N, medidos exactamente con una pipeta o una bureta. Colocar en el balón, un refrigerante de aire de vidrio, de 1 m de longitud y aproximadamente 1 cm de diámetro, y calentar a reflujo el contenido del balón por 1 hora sobre un baño de vapor. Quitar y permitir enfriar a temperatura ambiente por 15 minutos. Titular el exceso de álcali con solución acuosa normalizada de ácido clorhídrico 0,5 N. En este momento, puede ser necesaria, una nueva adición de unas pocas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína " (41).

Con el fin de determinar la cantidad de álcali consumido, llevar simultáneamente una determinación en blanco en idénticas condiciones pero omitiendo el aceite. La diferencia entre las cantidades de ácido usadas en la titulación de la muestra y del blanco, dan la cantidad de álcali usado para la saponificación de los ésteres.

Para asegurar la exactitud y reproducibilidad de los resultados debe usarse, exactamente, 2 gramos de acetato de sodio y calentar a reflujo la mezcla, exactamente, 1 hora.

Cálculo de los resultados. Si el aceite original contiene una cantidad despreciable de constituyentes saponificables, el alcohol libre puede ser calculado, porcentualmente, por la siguiente fórmula:

$$\frac{a \cdot m}{20 (s - 0,021a)}$$

donde:

- a = número de ml de solución de hidróxido de sodio 0,5 N requeridos para la saponificación del aceite acetilado;
- s = peso del aceite acetilado en gramos, usado en la saponificación;
- m = peso molecular del alcohol.

Determinación por Acetilación

Alcohol	a	m	s	%
Bencílico	17,05	108	1,2670	99,4
Beniletílico	15,30	122	1,2573	99,7
Citronelol	10,40	156	1,0434	98,3
Linalol	6,80	154	0,6778	97,8
Geraniol	8,20	154	0,9060	86,0

b. Determinación por Ftalización.- La ftalización de los alcoholes, es decir su esterificación por medio del anhídrido ftálico, comporta diversas variantes operatorias:

La ftalización bencénica, que se efectúa sin catalizador, en presencia de benceno hirviente, a una temperatura vecina a 80°;

La ftalización piridinada en frío, (42) que se efectúa a la temperatura ambiente y la ftalización piridinada en caliente, que se efectúa a la temperatura del baño maría hirviente.

1.- Ftalización bencénica. El anhídrido ftálico reacciona con los alcoholes primarios formando un éster ácido ftálico (43)



Bajo las condiciones experimentales descritas abajo, la reacción tiene lugar fácilmente en el caso de alcoholes primarios; los alcoholes secundarios requieren un tiempo de reflujo sumamente grande y los alcoholes terciarios no reaccionan apreciablemente.

Es importante que el anhídrido ftálico no contenga ácido ftálico libre, lo cual puede ser investigado agitando 1 gramo del anhídrido con 10 ml de benceno y calentando a 40°; la ausencia de cantidades apreciables de ácido ftálico se traduce en una solución clara.

* En un balón de acetilación de 100 ml introducir alrededor de 2 gramos de anhídrido ftálico pulverizado, exactamente pesado y alrededor de 2 gramos del aceite pesados exactamente. Añadir 2 ml de benceno, medidos con una probeta. Calentar el balón sobre un baño de vapor con agitación frecuente durante 2 horas. Dejar enfriar el balón du-

rante 30 minutos. Añadir 60 ml de solución acuosa de hidróxido de potasio 0,5 N medidos exactamente mediante una pipeta o bureta.

Tapar el balón de acetilación, con un tapón de vidrio esmerilado y agitar vigorosamente por 10 minutos. Titular el exceso de álcali con ácido clorhídrico normalizado 0,5 N usando 3 gotas de una solución al 1 por 100 de fenolftaleína como indicador (44).

Hacer una determinación en blanco omitiendo el aceite, y con esta calcular la cantidad de álcali requerido para el peso de anhídrido ftálico usado en la determinación.

Calcular el porcentaje de alcohol primario mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{m (b-a)}{20 w}$$

donde:

m = peso molecular del alcohol primario;

b = número calculado de ml de hidróxido de potasio 0,5 N requeridos por la cantidad de anhídrido ftálico usado en la determinación;

a = número de ml de hidróxido de potasio 0,5 N consumidos en la determinación;

w = peso del aceite en gramos " (45)

Observación. La transformación del excedente de anhídrido ftálico en éster neutro es de lo más penosa. Se requieren más de 10 minutos para solubilizar la pulpa cristalina y es difícil seguir el fin de la operación, sin contar el aumento de dificultad proveniente de las emulsio-

nes que pueden presentarse.

Determinación por Ftalización Benocénica

Alcohol	b - a	m	w	%
Fenilftálico	12,10	122	1,0371	71,3
Benofílico	15,04	108	1,0020	81,1
Citronelol	11,20	156	0,7135	107,4
Geraniol	9,05	154	0,8225	84,6
Mentol	4,82	156	0,6850	54,9

2.- Ftalización benocénica simplificada

S. Sabetay y Y. R. Neves (46) recomiendan un proceso simplificado de dosaje de alcoholes primarios por ftalización benocénica mediante la técnica siguiente:

" En un balón para acetilación, con refrigerante esmerilado, se agregan 2 gramos de anhídrido ftálico exactamente pesados. Se añade 0,5 a 2 gramos de alcohol a analizar y 2 ml de benceno puro. Se hace un testigo en iguales condiciones. Se introducen los dos balones en una cápsula de metal enlozado llena de agua y se calienta a ebullición, agitando de tiempo en tiempo durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se añaden 45 ml de agua con 5 ml de piridina purificada (no reaccionando con la fenolftaleína) y se continúa calentando durante 10 minutos. El anhídrido ftálico es completamente transformado en sal neutra. Se hecha el contenido del balón en un vaso de 250 ml, se lava el refrigerante (el lavado o la solubilización por medio del alcohol

etílico son completamente desechables porque se obtienen resultados erróneos y discordantes), se deja enfriar y se titula con hidróxido de potasio acuoso 0,5 N. La diferencia de hidróxido de potasio entre el testigo y el ensayo da el equivalente de ester ftálico formado. Se calcula el porcentaje de alcohol, en el caso de alcoholes puros, según la fórmula:

$$\frac{n \cdot M}{20 p \cdot v}$$

donde:

n = ml de hidróxido de potasio 0,5 N empleados;

M = peso molecular del alcohol;

p = peso de la muestra en gramos;

V = valencia del alcohol

Los alcoholes secundarios se ftalizan más o menos o nada según su constitución. Se ve entonces que la ftalización bencénica simplificada no debe aplicarse ni a los alcoholes secundarios ni en presencia de alcoholes secundarios.

Con mezclas de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, se obtiene naturalmente resultados falsos.

3.- Ftalización de alcoholes secundarios.- Se conduce la ftalización en forma similar a la de los alcoholes primarios, suprimiendo el benceno y calentando el balón en baño de aceite mineral durante 2 horas.

En este caso se observa que sublima anhídrido ftálico depositándose alrededor de la boca del balón y comienzo del tubo refrigerante, recomendándose agregar el álcali por la parte superior del tubo refrigerante para arrastrar y disolver el anhídrido sublimado; finalmente se

álcali mediante agua destilada y valora y calcula como en el caso de los alcoholes primarios.

Determinación por Ftalización Bencénica simplificada

Alcohol	n	M	p	d
Beniletílico	15,20	122	0,9988	80,6
Benéfico	16,02	108	0,9967	86,8
Citronelol	9,37	156	0,9924	91,2
Geraniol	8,86	154	0,8875	71,6

c. Determinación por el método del cloruro de acetilo - dimetilánilina

Este método, originariamente descrito por Fiore (47), rinde excepcional concordancia y satisfactorios resultados en el caso del linalol y aceites conteniendo linalol. Ha sido cuidadosamente estudiado por los miembros de la Essential Oil Association of U.S.A. y adoptado por la misma. Experiencias preliminares con terpineol y otros alcoholes terciarios terpénicos indican que éste pueda ser adoptado como método para muchos alcoholes terciarios.

El método es descrito, a continuación, en la forma final en la cual ha sido aceptado por la Essential Oil Association, para la determinación del linalol (48).

" En un Erlenmeyer esmerilado de 125 ml se introducen 10 ml de linalol o de aceite esencial conteniendo linalol, previamente secado con sulfato de sodio anhidro, enfriando en un baño de hielo y agua. Al aceite enfriado se añaden 20 ml de dimetilánilina (libre de monometilánilina) y al contenido, mezclando vigorosamente, 8 ml de cloruro de acetilo y 5 ml de anhídrido acético, que sirve como disolvente para pre-

nir la cristalización de la masa reaccionante. La mezcla es enfriada durante unos pocos minutos y dejada en reposo a temperatura ambiente por media hora, después de lo cual el Erlenmeyer es sumergido en un baño de agua mantenido a $40^{\circ} \pm 1^{\circ}$ durante tres horas. Al final de este tiempo el aceite acetilado es lavado tres veces con 75 ml de agua helada y luego con porciones de 25 ml de ácido sulfúrico al 5 % hasta la eliminación total de la dimetilanilina y todo exceso cáustico.

Después de quitar la dimetilanilina, el aceite acetilado es lavado con 10 ml de carbonato de sodio al 10 %, y, finalmente, lavado hasta neutralidad con agua.

El aceite es separado, secado con sulfato de sodio anhidro, y el número de éster, determinado de la manera usual (ver: a. Determinación por acetilación). El linalol contenido puede determinarse porcentualmente, con la siguiente fórmula:

$$\frac{a}{20(s-0,021a)}$$

donde:

- a = número de ml de solución 0,5 N de hidróxido de sodio empleado para la saponificación del aceite acetilado;
- m = peso molecular del alcohol
- s = peso en gramos del aceite acetilado.

Determinación por el método del cloruro de acetilo - dimetilaminina

Alcohol	a	m	s	%
Bencílico	6,40	108	0,4800	100,0
Peniletílico	5,20	122	0,4315	98,5
Geraniol	3,47	154	0,4150	78,1
Citronelol	5,20	156	0,5206	98,6
Mentol	4,40	156	0,4259	103,2
Terpineol	4,35	154	0,4378	96,7
Linalol	4,20	154	0,4190	97,7

4. ANALISIS DE MEZCLAS

Se ensayó la resolución cuantitativa de diversas mezclas, binarias, de alcoholes presentes en aceites esenciales, combinando los métodos de ftalización y del cloruro de acetilo, basándose en que este último - se emplea para la determinación de alcoholes totales, mientras el primero - ftalización, se emplea para valorar alcoholes primarios o secundarios.

Las mezclas ensayadas fueron las siguientes:

1. Alcohol bencílico y linalol

Se resolvió, valorando el hidroxilo total con el método de cloruro de acetilo, el primario con ftalización bencénica y el terciario por diferencia.

Alcohol bencílico	67,1 %	
Linalol	32,9 %	
	<u>Calculado</u>	<u>Valorado</u>
Hidroxilo primario	10,6 %	10,4 %
Hidroxilo terciario	3,6 %	3,6 %
Hidroxilo total		14,0 %

2. Linalol y geraniol

Se resolvió, en forma similar a la anterior.

Linalol	24,3 %
Geraniol	75,7 %

1. Alcohol benzílico y linalol

Alcohol benzílico	2,5664 g	67,1 %
Linalol	1,2552 g	32,9 %
<u>Hidroxilo primario</u>	m	17
	b - a	7,85
	v	0,6392
<u>Hidroxilo total</u>	m	17
	a	3,00
	s	0,2454

2. Linalol y geraniol

Linalol	0,8664 g	14,3 %
Geraniol	2,6258 g	75,7 %
<u>Hidroxilo primario</u>	m	17
	b - a	4,80
	v	0,2648
<u>Hidroxilo total</u>	m	17
	a	8,60
	s	0,8844

3. Alcohol feniletílico y terpineol

Alcohol feniletílico	1,8252 g	64,6 %
Terpineol	1,0008 g	35,4 %

	<u>Calculado</u>	<u>Valorado</u>
Hidroxilo primario	8,4 %	7,2 %
Hidroxilo terciario	2,7 %	3,2 %
Hidroxilo total		10,4 %

3. Alcohol feniletílico y terpineol

Se resolvió, en forma similar a la anterior.

Alcohol feniletílico	64,6 %
Terpineol	35,4 %

	<u>Calculado</u>	<u>Valorado</u>
Hidroxilo primario	9,0 %	6,7 %
Hidroxilo terciario	3,9 %	5,4 %
Hidroxilo total		12,1 %

4. Alcohol amílico y terpineol

Se resolvió, en forma similar a la anterior.

Alcohol amílico	38,1 %
Terpineol	61,9 %

	<u>Calculado</u>	<u>Valorado</u>
Hidroxilo primario	7,4 %	6,8 %
Hidroxilo terciario	6,8 %	7,7 %
Hidroxilo total		14,5 %

<u>Hidroxilo primario</u>	m	17
	b - a	3,6
	w	0,4544
<u>Hidroxilo total</u>	m	17
	a	4,3
	s	0,4526

4. Alcohol anfílico y terpineol

Alcohol anfílico	1,1486 g	76,1 %
Terpineol	1,8678 g	61,9 %
<u>Hidroxilo primario</u>	m	17	
	b - a	5,6	
	w	0,6972	
<u>Hidroxilo total</u>	m	17	
	a	9,05	
	s	0,7260	

5. Alcohol bencílico y mentol

Alcohol bencílico	2,0138 g	69,6 %
Mentol	0,8786 g	30,4 %
<u>Hidroxilo primario</u>	m	17	
	b - a	11,7	
	w	0,9510	
<u>Hidroxilo total</u>	m	17	
	n	13,7	
	f	0,9462	

5. Alcohol bencílico y mentol

Se resolvió, valorando el hidroxilo primario, con el método de ftalización bencénica y el hidroxilo total con el método de ftalización, sin disolvente, que valora el hidroxilo primario y secundario; el hidroxilo secundario se dosa por diferencia.

Alcohol bencílico	69,6 %		
Mentol	30,4 %		
		<u>Calculado</u>	<u>Valorado</u>
Hidroxilo primario		11,0 %	10,5 %
Hidroxilo secundario		3,6 %	1,8 %
Hidroxilo total			12,3 %

11. WAGNER, J. G. (1973). *Amphibians and Reptiles*. New York: McGraw-Hill.

En el presente trabajo se ha partido de alcoholes, a los cuales se les ha controlado sus constantes físicas, procediéndose a la purificación de aquellos no puros, después de lo cual se han estudiado sucesivamente los métodos de determinación cuali y cuantitativos de la función hidroxilo, así como también algunos métodos para resolver mezclas de alcoholes.

En cuanto a los métodos ensayados, se procedió tratando de economizar alcoholes y reactivos, de por sí ya escasos.

De los métodos cualitativos ensayados, la formación de uretanos y benzoatos no condujo a resultados positivos con ninguno de los alcoholes ensayados, si bien en lo que respecta a los primeros puede atribuirse al mal estado del reactivo, ya que en trabajos anteriores dirigidos por el Dr. Montes ha sido utilizado con éxito.

Los métodos de formación de 3,5 - dinitrobenzoatos y xantatos dieron mejores resultados, sobre todo con alcoholes primarios, tanto de cadena abierta como cíclicos.

El método clásico de valoración por acetilación, condujo a resultados parejos - excluido el geraniol - con rendimientos elevados, que unidos a la facilidad de manipulación lo hacen sumamente recomendable.

El método del cloruro de acetilo - dimetilanilina proporciona resultados muy satisfactorios, tanto en cuanto en rendimiento elevado como a la posibilidad de valorar alcoholes secundarios y terciarios.

La ftalización bencénica no condujo a resultados exactos, además de presentar dificultades operatorias, como la transformación del excedente de anhídrido ftálico en éster neutro, operación sumamente lar-

es y penosa.

La ftalizacion bencénica simplificada no llevó tampoco a resultados exactos, pero en cambio no presenta las dificultades operatorias de la anterior. Siendo sus resultados semejantes a la clásica, la conceptuamos preferible por su más fácil manipuleo, para alcoholes primarios especialmente en presencia de secundarios y terciarios.

La ftalizacion aplicativa a alcoholes secundarios dió valores sumamente bajos, y la disolución del excedente de anhídrido ftálico resultó aún más penosa que en el caso de la ftalizacion clásica bencénica.

Las mezclas resueltas llevaron a datos concordantes, en general, con las apreciaciones anteriores, tanto para los métodos de ftalizacion como para el del cloruro de acetoilo - dimetilaminilina.

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

- (1) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 141-301 (1949)
- (2) KALM, O., Análisis Orgánico Cualitativo, 157 (1930)
- (3) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 791 (1949)
- (4) JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 66, 1120 (1944)
- (5) JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 42, 299 (1920)
- (6) BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, 4, 41, 788 (1927)
- (7) CHEMIKER-ZEITUNG, 52, 898 (1928)
- (8) RIECHSTOFF INDUSTRIE UND KOSMETIK, 3, 175 (1928)
- (9) JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 47, 2348 (1925); 59, 1094 (1937)
- (10) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 796 (1949)
- (11) WESTON, F., Manual Practique d'Analyse Organique, 47 (1932)
- (12) JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 64, 1978 (1942)
- (13) KALM, O., Análisis Orgánico Cualitativo, 161 (1930)
- (14) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 799 (1949)
- (15) INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Analytical Edition, 7, 127 (1935)
- (16) STAUDINGER, H., Introducción al Análisis Orgánico Cualitativo, 41 (1935)
- (17) GRIGNARD, V., Traité de Chimie Organique, 1, 17 (1935)
- (18) GRIGNARD, V., Traité de Chimie Organique, 1, 18 (1935)
- (19) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 256 (1949)
- (20) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 254 (1949)
- (21) SHRINER, R. Y FUSON, R., The Systematic Identification of Organic Compounds (1935)
- (22) BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, 60, 811 (1927)

- (23) GRIGNARD, V., Traité de Chimie Organique, 1, 20 (1935)
- (24) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 236 (1949)
- (25) HARVEY, J., Journal of the Society of Chemical Industry, 24, 717
(1907)
- (26) SCHREINER v DOWNER, Pharmaceutical Archives 4, 167 (1901)
- (27) PERFUMERY ESSENTIAL OIL RECORD, 30, 145 (1949)
- (28) JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 17, 364 (1919)
- (29) LAPLACE, Mécanique celeste
- (30) PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS, 147, 887 (1858); Philosophical Magazine and Journal of Science, 27, 141 (1889)
- (31) LORENZ, L., WIEDEMANN, Annalen der Physik, 11, 70 (1830);
LORENTZ, H.A., Annalen der Physik, 11, 641 (1880)
- (32) KAMM, O., Análisis Orgánico Cualitativo, 161 (1930)
- (33) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 799 (1949)
- (34) SHRINER, R. v FUSON, R., The Systematic Identification of Organic Compounds, 193 (1935)
- (35) SHRINER, R. v FUSON, R., The Systematic Identification of Organic Compounds, 193 (1935)
- (36) SHRINER, R. v FUSON, R., The Systematic Identification of Organic Compounds, 142 (1935)
- (37) INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Analytical Edition, 7, 127
(1935)
- (38) GUENTHER, E., The Essential Oils, 2, 141-301 (1949)
- (39) BULL. SCHIAPPEL ET CIE., Oct. 1894, pág. 65
- (40) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 271 (1949)
- (41) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 265 (1949)
- (42) RADELIFFE, L.G. v CHADDERTON, F., Perfumery Essential Oils Record,
17, 352 (1926); Glichitch, L.S. v
Neves, Y.R., Parfums de France, 11, 216 (1933)

- (43) STEPHAN, K., Journal für praktische Chemie , II, 60, 248 (1899)
- (44) BULL. SCHIEBEL ET CIE., Oct. 1912, pág. 39
- (45) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 275 (1949)
- (46) SABETAY, S. y NAVES, Y.R., Annales de Chimie Analytique, 19, 35
(1937)
- (47) NEWS CAPSULE (Essential Oils Association of U.S.A.), Vol. 1, N° 15
(1943)
- (48) GUENTHER, E., The Essential Oils, 1, 277 (1949)

