

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la composición del aceite esencial de 'Pinus Lamberthiana nacional'

La Menza, Lucía M. A.

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas 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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

La Menza, Lucía M. A. (1953). Estudio de la composición del aceite esencial de 'Pinus Lamberthiana nacional'. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0774\\_LaMenza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0774_LaMenza.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

La Menza, Lucía M. A. "Estudio de la composición del aceite esencial de 'Pinus Lamberthiana nacional'". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0774\\_LaMenza.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0774_LaMenza.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

NACIONAL.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE

"PINUS LAMBERTIANA NACIONAL"

TE 151774

LUCIA M.A. LA MENZA

TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

1953.

154

" COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE PINUS LAMBERTHIANA NACIONAL "

Lucia M. A. La Menza

(Resumen de tesis para optar al título de Doctora en Química)

En este trabajo hemos tratado de establecer la composición del aceite esencial de Pinus Lamberthiana Nacional, del que no existe bibliografía. Los artículos encontrados se refieren a aceites obtenidos de ramas, hojas y piñas (1), (2), (3) del Pinus Lamberthiana Douglas, que crece en Norte América, con los consiguientes cambios en su composición debidos a la diferente naturaleza del suelo, clima, etc.

El aceite analizado proviene de la destilación de las ramas, y como disponíamos de escasa cantidad de muestra, hemos debido limitar las determinaciones, muchas veces a una sola.

Daremos un resumen de los datos obtenidos.

Antecedentes:

Lugar de origen:	Balcarce (Prov. de Buenos Aires)
Epoca de recolección	año 1949
Método de obtención:	destilación por arrastre con vapor de agua.

Caracteres físicos:

Caracteres organolépticos:

Aspecto: producto oleoso, límpido.

Color: amarillo verdoso.

Olor: a coníferas.

Peso específico 20°C/20°C: 0,894

Índice de refracción n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4748

Poder rotatorio a 20°C: -0,42

Residuo de evaporación: 8,83%

Solubilidad a 20°C en alcohol etílico:

95%	soluble en todas proporciones.
90%	" 1:1

80%

parcialmente soluble 1:10

Destilación fraccionada a presión reducida de 161,3g. de esencia:  
se obtuvieron:

7 fracciones a 30 mm. de Hg.	de 63°C a 74°C.
1 fracción " 20 " " "	" 69,5°C a 70°C.
3 fracciones " 10 " " "	" 65°C a 97°C.
4 " " 0-1 " "	" 78°C. " 113°C.

Residuo

Absorción en el ultravioleta:

Soluc. alcohol absoluto 5:10.000 no se observa máxim

Caracteres químicos:

Indice de ácido	3,92
" " ester	13,57
" " saponificación	17,49

Alcoholes totales (Fiere)

alcohol libre, H (borneol)	9,02%
alcoholes totales	12,98%
" " corregidos por el % de ésteres:	4,74%
calculado como acetato de bornilo	12,85%

Alcoholes libres primarios	6,42% y 7,46%
" " secundarios	2,68% y 1,97%

Cetonas

como grupo carbonílico = CO %	2,6%
expresado en acetofenona	11,15%

Componentes:

Hidrocarburos:

a) α-pineno en las fracciones 1 y 2.

b) canfeno?: probablemente acompañe al α-pineno (según datos obtenidos por formulación la proporción relativa es

	α-pineno	canfeno
fracción 1	81,5%	18,5%



Acidos:

a) en la fracción 1 se obtuvo una p-toluidida de p.f: 150°, que corresponde al ácido acético.

En conclusión, la esencia resultó rica en hidrocarburos, terpénicos, principalmente, y sesquiterpénicos. En el conocimiento de los alcoholes y cetonas no hemos podido ahondar más, debido a que las técnicas seguidas para la identificación de los mismos, en su mayoría sólo son aplicables cuando los productos son puros o se encuentran en cantidad apreciable; mientras que nosotros hemos trabajado con poca cantidad de muestra y faltándonos, a veces, los reactivos necesarios. No obstante ello, hemos constatado la presencia de productos carbonílicos no mencionados en trabajos anteriores.

(1) Schorger A.: J. Ind. Eng. Chem. 6 (1914), 894.

(2) Finmore: "Essential Oils", pág. 47.

(3) Grignard V., Dupont G. y Locquin R.: "Traité de Chimie Organique" tomo XVI, pág. 20-21 (1949).

---

Lucia M.A. La Menza.

*Lucia M.A. La Menza*

*Lucia M.A. La Menza*

PROJ. 101516

PROJ. 101516 Dr. AMELIA L. BORTON

**Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes, profesor ad-  
junto de Bromatología y Análisis Industriales,  
sus claras y precisas indicaciones, sin las  
cuales no hubiera sido posible la realización  
de este trabajo; dado que la bibliografía exis-  
tente sobre el mismo es muy escasa.  
También su libro "Productos Aromáticos", ha si-  
do una inestimable guía y fuente de constante  
consulta durante su realización.**

---



## INDICE GENERAL

### I-ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

	pág.
<b>A). Datos botánicos:</b>	
descripción botánica	3
ubicación en la sistemática	6
usos	6
<b>B). Características y composición del aceite esencial</b>	7
<b>C). Propiedades físicas y químicas de los componentes investigados en el aceite esencial de Pinus Lamb.</b>	15
<b>D). Antecedentes del aceite esencial estudiado</b>	28

### II-PARTE EXPERIMENTAL

#### A). Determinaciones físicas:

caracteres organolépticos	30
peso específico a 20°C	30
índice de refracción a 20°C	30
poder rotatorio	30
residuo de evaporación	31
solubilidad a 20°C	37
destilación fraccionada	37
espectrofotometría	38

#### B). Determinaciones químicas:

índice de ácido	44
índice de éster	45
índice de saponificación	46
determinación de alcoholes:	47
alc. libres y combinados	47
alc. libres	50
determinación de aldehídos y cetonas	57

**C). Aislamiento e investigación de los componentes principales:**

investigación de aldehídos y cetonas	56
investigación de alcoholes	61
investigación de hidrocarburos	64
investigación de ácidos	80
investigaciones en el residuo	81

**III-RESUMEN Y CONCLUSIONES**

A). Resumen de las características y composición del aceite esencial estudiado	83
B). Conclusiones	86

**BIBLIOGRAFIA**

**I-ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS**

	<b>pág.</b>
<b>A). Datos botánicos:</b>	
descripción botánica	2
ubicación en la sistematía	6
usos	6
<b>B). Características y composición del     aceite esencial</b>	<b>7</b>
<b>C). Propiedades físicas y químicas de los componen-     tes del aceite esencial de Pinus Lambert. Nac.</b>	<b>15</b>
<b>D). Antecedentes del aceite esencial estudiado</b>	<b>28</b>

- 3 -

A). DATOS BOTANICOS.

Descripción botánica: (1), (2), (3).

Los ejemplares grandes alcanzan en América una altura de 250 pies o más y un diámetro de 40 pies, con un tronco recto y generalmente desprovisto de ramas hasta los 100 pies.

La corteza en los ejemplares viejos tiene de 2 a 3 pulgadas de espesor y es muy rugosa, mientras que en los árboles jóvenes es suave y delgada.

Las yemas de invierno son pequeñas, ovales, de  $\frac{1}{3}$  de pulgada de largo, puntiagudas, muy apretadas, con escamas marrón-castaño.

Las hojas se encuentran en número de 5, caen durante el 2º o 3º año, son rígidas, enroscadas, de  $3\frac{1}{2}$  a 4 pulgadas de longitud, de borde dentado, ápice puntiagudo, con estomas en cada cara y vaina basal de  $\frac{1}{2}$  de pulgada de longitud, caducas.

Las piñas subterminales son rectas al principio, pendulares cuando están completamente crecidas, de 12 a 18 pulgadas de longitud y 3 a 4 pulgadas de diámetro, están sostenidas por pedúnculos de 3 ó más pulgadas de longitud en las ramas más altas. Las escamas son anchas, casi en forma de abanico, con una punta gruesa, resinosa que puede desarrollar ampliamente.

Las semillas tienen  $\frac{1}{2}$  pulgada de longitud con un apéndice foliáceo de 1 a  $1\frac{1}{2}$  pulgada de longitud y  $\frac{1}{2}$  pulgada de ancho, que cae en cuanto madura.

Esta especie se distingue de todas las que tienen 5 hojas por el aspecto de los pimpollos jóvenes y por las hojas puntiagudas, rígidas, enroscadas en espiral, dando una vuelta completa.

Original de Oregón y California, se encuentra en las montañas a 7000 a 9000 pies de altura. Es una de las especies más prominente de la zona de bosques de Sierra Nevada, especialmente en su ladera

occidental, donde junto con el *Pinus ponderosa* y el *Abies Lowiana*, constituye un elemento importante en la zona principal de maderas de coníferas.

Se encuentra desde el Sur de las altas montañas del Sur de California hasta el Norte de Cascadas y Coast Ranges en Oregón.

Fue descubierto por Douglas (4) en 1825 en Multnomah River en Oregón e introducido por él en 1827. La mayoría de las plantas cultivadas de sus semillas han muerto pero una provisión de las mismas fue efectuada por Lobb en 1851. Una sección de la madera del árbol original introducido en el jardín de la Royal Horticultural Society se encuentra en el Forestry Museum, en Kew. Tiene 18 pulgadas de diámetro y algunos de sus anillos anuales alcanzan de  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{3}{4}$  de pulgada de separación.

Su madera es liviana, 22 a 24 libras por pie cúbico cuando seca y con canales resinosos visibles. El corazón de la madera es amarillento o marrón pálido, no rojo como en el *Pinus Strobus*; el sásmo o albura es blanco amarillento. La madera de construcción es de 1ª calidad y muy ligeramente inferior a la del *Pinus Strobus*; además es fácil de trabajar, compacta, blanda, se lustra bien y es obtenible en grandes dimensiones libre de defectos, pero requiere cuidadosa cura. El corte total en 1916 fue alrededor de 169.250.000 pies. Es usada en construcciones, particularmente para la terminación de interiores y para todos los otros usos de los mejores pinos blancos. Del corazón de la madera se obtiene una exudación azucarada que a menudo es usada como sustituto del azúcar. Exudaciones similares pueden obtenerse de la madera aserrada.

Las semillas son empleadas ocasionalmente como alimento, pero tienen menos valor que las de muchas otras especies.

En su lugar de origen el Sugar Pine no tiene piñas cuando joven y los árboles maduros no las dan con regularidad. No siendo porque las semillas caen sobre el suelo ofreciendo condiciones ideales para la

germinación y siguiente crecimiento, la reproducción es pobre y el *Pinus ponderosa* toma su lugar. La sombra es necesaria para las plantas jóvenes pero, después no la toleran y a menudo se encuentra como el árbol dominante sobre una maleza de pinos.

Las raíces son superficiales y las mejores especies se encuentran en la luz pero en suelos húmedos y grudosos. La humedad es ventajosa y los mejores árboles se hallan generalmente en los valles brumosos con un total de lluvias anuales de 35 a 40 pulgadas.

No es común en las colecciones de las Islas Británicas y las pifias se producen rara vez en los árboles cultivados. Buenas especies se encuentran en los jardines al centro y sur de Inglaterra, creciendo bajo condiciones similares al Weymouth Pine, y merecen importancia los ensayos en viveros experimentales en los valles profundos de Wales, Ireland y W. Scotland. La dificultad de obtener semillas en cantidad va contra su inclusión en los jardines de éstos y otros lugares. Buenas especies crecen también en Droghda, Arley Castle, Westonbirt y Kew.

the open cone. Seed  $\frac{1}{2}$  in. long, with a wing  $1-1\frac{1}{2}$  in. long and  $\frac{1}{2}$  in. broad, shed as soon as ripe.

This species is distinguished from all other five-leaved pines with deciduous sheaths by the young shoots being minutely glandular downy, and by the sharp-pointed, rigid, spirally twisted leaves, the twist making a complete turn.



FIG. 90.—*PINUS LAMBERTIANA*.

a, shoot with leaf clusters; b, cluster of five leaves; c, winter bud; d, apex of leaf; e, section of leaf.

Native of Oregon and California, occurring on mountains from 2,000–9,000 ft. elevation. It is one of the most prominent species of the timber belt of the Sierra Nevada, especially on its western slope, where, in company with *Pinus ponderosa* and *Abies Lowiana*, it forms an important element in the main coniferous timber belt. It ranges south to the high mountains

**Ubicación en la sistemática:**

Seguindo la clasificación de R. Wettstein (5) el Pinus Lamberthiana puede ser ubicado en el

Tronco: Cormophyta  
División: Anthephyta  
Subdivisión: Gymnospermae  
Clase: Coniferae  
Familia: Abietaceae  
Tribu: Abietaceae  
Género: Pinus  
Especie: Lamberthiana

El Pinus Lamberthiana se conoce también con el nombre de "Pino blanco", "Sugar Pine", "Pino de sombra".

**Usos: (6)**

Se usa, como todos los aceites esenciales terpénicos, en la industria de los perfumes, licores, esencias, para pulverizaciones en las habitaciones y como sustitutivo de la esencia de trementina en la fabricación de lacas.



B). CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE

PINUS LAMBERTIANA, DOUGLAS.

El aceite esencial de Pinus Lambertiana no ha sido examinado en detalle y la bibliografía existente sobre el mismo es muy escasa. El único artículo que hemos encontrado se refiere a un análisis del aceite realizado por Shorger; en el mismo se consignan en forma resumida las constantes físicas y químicas del aceite así como los componentes hallados, pero sin hacer referencia a los métodos usados para su identificación ni las técnicas seguidas. Grignard V., Dupont G. y Locquin R. lo incluyen en un cuadro sobre composición de aceites esenciales y en Finemore figuran datos provenientes del análisis de varias muestras, pero en ambos casos sin dar mayores detalles. A. S. Shorger (7) y (8) da la siguiente composición para el

Aceite de hojas y ramitas del Sugar Pine.

El color de los aceites de Sugar Pine (Pinus Lambertiana, Dougl.) varía entre amarillo-limón pálido y rojizo-amarillento oscuro y entre verde claro y verdoso-amarillento.

Destilación fraccionada del aceite.

P. E. °C.	%
158°-165°	40
165°-170°	29
170°-186°	18
186°-210°	1
210°-250°	9

Furfural: fué determinado cualitativamente en las primeras fracciones.

$\alpha$ -pineno: la fracción examinada para la investigación de  $\alpha$ -pineno tiene P.E: 156°-158°;  $d_4^{20}$ : 0,8645;  $\alpha_D^{20}$ : -10,16.

Se obtuvo un buen rendimiento de nitrosocloruro de p. de fusión: 103°. La nitrolpiperidina funde a 119°.

Las fracciones de F.E. comprendido entre 156° y 164° pesan 89,5 g. (10,7 %).

**$\beta$ -pineno:** la fracción que contiene  $\beta$ -pineno destila entre 164° y 172° correspondiéndole el 51% ;  $d_4^{20}$ : 0,8680;  $\alpha_D^{25}$ : -15,73. La oxidación de 100 g. de esta fracción con  $\text{KMnO}_4$  K alcalino dió 17 g. de nopinato de los que 64 g. de aceite fueron recuperados por destilación por vapor. El ácido nopínico libre funde a 126° y la semicarbazona de la nopinona a 188,5°.

**Dipenteno:** bromurando la fracción de F.E. 174°-178°;  $d_4^{20}$ : 0,8581;  $\alpha_D^{25}$ : -22,17°, se obtuvo un tetrabromuro que funde a 124°. El hidrocloreto de la fracción de F.E. 170°-174° funde a 50°, indicando la ausencia de silvestrene. La fracción total alcanza a 52,4 g. (12 %).

**Borneol:** la fracción de F.E. 205°-235° fué saponificada, destilada con vapor y calentada con anhídrido ftálico. Saponificando el éster ftálico y destilando con vapor se obtuvo 1° un aceite seguido de una muy pequeña cantidad de borneol sólido. Por oxidación se obtuvo un aceite canforado que funde a 167°-170°. La solución alcohólica del mismo es levógira.

**Acidos combinados:** los ácidos fueron obtenidos por saponificación de los ésteres de las fracciones que contenían 35,27 %, 40,80 % y 64,86 % de plata. La plata contenida en estas fracciones revela que el ácido acético está presente junto con uno o varios ácidos grasos superiores.

**Aceite verde:** alrededor de 1% de "aceite verde" se obtuvo del residuo después de separar los ésteres y parece ser idéntico a la fracción de alto punto de ebullición que aparece en otros aceites de aguja.

**Aceite de pija del Sugar Pine.**

Color: verde claro.

$d_4^{20}$ : 0,8697

$n_D^{25}$ : 1,4771

$\alpha_D^{20}$ : -23,18°

Nº de ácido: 0,63

Nº de éster: 3,75

Nº de éster después de acetilar: 17,04

Rendimiento del aceite: 0,318%.

Destilación fraccionada del aceite.

P.E. °C.	%
159,5°-165°	64
165°-170°	19
170°-194°	11
194°-230°	2,5
230°-255°	1
255°-290°	1

Furfural: fué determinado cualitativamente en la primera fracción.

α-pineno: la fracción de P.E: 155°-159°;  $d_4^{20}$ : 0,8646;  $\alpha_D^{20}$ : -30,6° da un nitrosocloruro de p.de fusión: 98°-99°. La nitrolpiperidina del pineno funde a 116°, después de 3 recristalizaciones de alcohol no alcanza al p.de fusión correspondiente. El total del α-pineno de la fracción alcanza a 57,5 g.

Canfeno: la fracción que lo contiene fué destilada como sigue:

entre 160° y 161° : 21,5g. y entre 161° y 163° : 33,9g;  $d_4^{20}$ : 0,8683;  $\alpha_D^{20}$ : -26,42°. 50g. del aceite fueron tratados con una mezcla de ácido acético glacial y  $SO_2$ , obteniéndose 6,5g. de isoborneol cristalino. Después de repetidas recristalizaciones el isoborneol fundió a 211°-212° en un tubo cerrado.

β-pineno: la fracción que lo contiene pesa 104,5g. (39,43%), P.E: entre 163°-170°;  $d_4^{20}$ : 0,8688;  $\alpha_D^{20}$ : -22,65°. Por oxidación se obtuvo 35% de nopinato de Na. El ácido nopínico libre funde a 126°. 5g. de nopinato de Na dieron por oxidación 1,6g. de nopinona, cuya semicarbazona funde a 188°-188,5°.

Dipenteno: la fracción hierve a 170°-180°;  $\alpha_D^{20}$ : -15,10°; 4,4% dan un hidrocioruro que funde a 49°-50°.

Ester fracción: la porción de P.E. 194°-230° después de saponificada fué muy escasa para analizarla. El alcohol libre y el éster contenido fueron calculados como borneol y acetato de borneol, respec-

tivamente. Entre 2551 y 2900 se obtuvo 10' de un aceite amarillo; parece ser un sesquiterpeno. Disolviendo el aceite en éter y saturando con HCl gaseoso la solución se tornó violeta, no se obtuvo hidrocloruro cristalino.

Resumen.

Componentes	Aceite de hojas	Aceite de piñas
	y ramitas	
	%	%
furfural	trazas	trazas
1- $\alpha$ -pineno	21	22
l. canfeno	--	21
1- $\beta$ -pineno	51	39-40
dipenteno	12	4-5
éster como aceta-		
to de bornilo	1,5	1,5
alcohol libre		
(l. borneol)	8	3,5
aceite verde	1	--
sesquiterpeno?	7	7

Muestra	Densidad	Ind. refracción	$\alpha_D^{20}$
Nº	15°C.	15°C.	—
2175	0,8738	1,4794	-11,07
2405	0,8703	1,4777	-16,56
2406	0,8710	1,4779	-16,13
2409	0,8676	1,4794	-15,5°
2413	0,8686	1,4795	-15,49
2469	0,8705	1,4790	-11,83
2470	0,8695	1,4785	-17,70

Muestra	Nº de	Nº de	Nº éster	Acetatos	Alcohol	Rendim.
Nº	ácido	éster	desp.acet.	—	libre	aceite
2175	2,33	4,04	28,46	1,41	6,84	---
2405	1,34	2,72	29,68	0,78	7,71	0,045
2406	1,44	3,55	37,04	1,24	8,01	0,057
2409	0,68	4,51	24,35	1,58	5,54	0,098
2413	0,97	5,91	23,25	2,07	4,84	0,097
2469	1,06	5,47	29,27	1,90	6,68	0,110
2470	1,02	4,19	28,49	1,47	6,81	0,170

En el cuadro anterior se consignan las constantes físicas y químicas del análisis de varias muestras de aceites de Sugar Pine. En Pinnacore (9) figura el siguiente análisis de varias muestras de aceites de

	<u>Hojas y ramitas</u>	<u>Piñas</u>
rendimiento %	0,045-0,12	0,32
peso específico	0,8676-0,8738	0,8692
$\eta_D^{15}$	1,4777-1,4794	1,4771

$\alpha_D^{20}$	-11,70 a 16,50°	-23,18°
Índice de ácido	0,68-2,38	0,63
éster	2,22-5,91	3,75
acetilo	23,25-32,04	17,04
furfural	trazas	trazas
1- $\alpha$ -pineno	21	22
1-canfeno	--	21
1- $\beta$ -pineno	51	40
dipenteno	12	5
ésteres como aceta- to de bornilo	1,5	1,5
alcoholes libres como borneol	8	3,5
aceite verde	--	--
pérdidas	7	7

En la misma obra, en la pág. 70 se encuentra un análisis de Shorger que transcribimos a continuación:

peso específico	0,8692
$\eta_D^{15}$	1,4727
$\alpha$ -pineno	70-75%
$\beta$ -pineno	5%
felandreno	2-3%
hidroc. alifáticos	2-3%
aromadantreno	10-12%

Grignard (10) da las siguientes constantes y composición del aceite de Pinus Lambertiana Douglas:

		<u>de pifas</u>	<u>de agujas</u>
$\eta_D^{15}$	1,4727	1,477	1,4727
$\alpha_D$	+10,42°	+10,42°	+10,42°
1- $\alpha$ -pineno	70-75%	22%	21%

	%	%	%
<b><math>\beta</math>-pineno</b>	5	39,5	51
<b>felandreno</b>	2-3	---	---
<b>canfeno</b>	---	21	---
<b>dipenteno</b>	---	4,5	4,5
<b>sesquiterpene</b>	10-12	10-12	---
<b>nerol</b>	1	---	---
<b>borneol</b>	---	3,5	8
<b>cadineno</b>	---	---	15-20
<b>acetato de bornilo</b>	---	1,5	1,5?
<b>hidroc.grasos</b>	2-3	1	1?

La bibliografía registra también un estudio del "Aceite esencial de *Cupressus Lambertiana*, Carr. (sin. *Cupressus Macrocarpa*, Hartweg), realizado por Lindsay H. Briggs y Maurice D. Sutherland (11). En su trabajo ponen de manifiesto que el aceite no ha sido examinado a fondo; citan las constantes físicas y químicas encontradas por Schimmel y Co, valores que transcribimos:

constantes físicas:

$d_{20}^4$ : 0,8656

$\alpha_D^{20}$ : +31,35°

constantes químicas:

Nº de ácido: 1,5

índice de éster: 13,9

índice de éster después de acetilar: 50,82

Estos investigadores sugirieron, sin confirmarlo químicamente, que el aceite contiene citronelal y p-cimeno.

Briggs y Sutherland aislaron con certeza 10 constituyentes, incluyendo 2 compuestos nuevos: un alcohol sesquiterpénico, al que dieron el nombre de macrocarpol y un diterpene, para el que propusieron el nombre de cupreseno; además de otros 5 componentes no identificados.

Resumen:

1) Terpenos: %

$\alpha$ -pineno:40                      sabineno:15                      mirreno:3  
 $\alpha$ -felandreno:4                       $\alpha$ -terpineol: ?                      no identificados:12  
 $\gamma$ -terpineno y terpineoleno:6

2) Sesquiterpenos: %

a) no identificados: P.E.115<sup>o</sup>-117<sup>o</sup> a 10mm.  
b) P.E.120<sup>o</sup>-171<sup>o</sup> a 10mm.  
c) P.E.124<sup>o</sup>-127<sup>o</sup> a 10mm:0,7

3) Diterpenos: %

isofileciadeno:3,5                      cupreseno:0,1

4) Alcoholes: %

d-terpines-4-ol:8,8                      macrocarpel:0,1  
alcoholes no identificados de P.E.100<sup>o</sup> a 10mm:0,8

5) Esteres: %

ésteres no identificados de P.E.110<sup>o</sup> a 10mm:0,5

6) Acidos, aldehidos, cetonas: trazas.

7) Otros componentes, incluyendo residuo: 5,5%

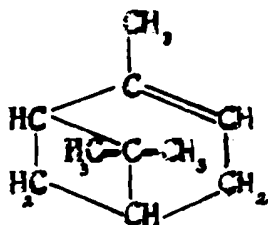
total

100%



**C). PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS COMPONENTES INVESTIGADOS EN EL ACEITE ESENCIAL DE PINUS LAMBERTIANA NACIONAL.**

α-pineno: (12), (13).



P.M: 136,23

$d_4^{20}$ : 0,8600

P.B: 156<sup>a</sup>-156,3<sup>o</sup>

$\alpha_D^{20}$ : -51,17<sup>o</sup>

$n_D^{20}$ : 1,4560

$\alpha_D^{20}$ : +51,8<sup>o</sup>

Este hidrocarburo ocupa una posición importante entre los terpenos y ha sido objeto de muchas investigaciones.

Muchas formas estereoisómeras de este terpeno se encuentran en productos naturales. El α-pineno se encuentra en muchos aceites destilados de hojas, cortezas y maderas. Es el principal constituyente de la esencia de trementina destilada de la oleo-resina de muchas especies pertenecientes a la familia de las Pinaceae.

d-α-pineno; se encuentra en la esencia de trementina griega (*Pinus halepensis* Mill), en un 95%; en la esencia de trementina rusa (*Pinus sylvestris*), en un 81%; en el aceite de madera de hinoki, en un 70%; en el aceite destilado de la madera de *Chamaecyparis lawsoniana* Parl en un 60%; pequeñas cantidades en la esencia de trementina americana, y en muchos otros aceites esenciales.

l-α-pineno; se encuentra en la esencia de trementina española (*Pinus laricio monspeliensis* Hort.), en un 90%; en la esencia de trementina austriaca (*Pinus laricio var. austriaca* Endl.), en un 96%; en la esencia de trementina francesa y americana; en el aceite de *Pinus pumilio* en el aceite de hoja de *Abies alba* y en muchos otros aceites esenciales.

dl-α-pineno; ha sido encontrado en el aceite de linón, en el pepper-mint americano, en las semillas de coriander, etc.

α y β pineno probablemente se encuentran como mezclas en los aceites

que contienen pineno.

Aislamiento:

Por destilación fraccionada del aceite esencial.

El d- $\alpha$ -pineno puede obtenerse, por ejemplo, de la esencia de trementina griega calentando el aceite con K.OH sólido, destilación con vapor y redestilando el terpeno sobre Na metálico.

El l- $\alpha$ -pineno puede obtenerse de la esencia de trementina francesa tratando el aceite con carbonato alcalino y purificándolo por destilación fraccionada, recogiendo la fracción principal cerca de 156° a 760 mm.

El  $\alpha$  pineno es uno de los pocos terpenos que puede ser obtenido relativamente puro.

Para obtener el  $\alpha$  pineno inactivo se podría obtener 1° el derivado nitrosoclorado (14) y éste puede ser descompuesto de acuerdo con Mallach (15), por ebullición con anilina en solución alcohólica, por medio de la cual el terpeno es regenerado.

La forma inactiva puede ser obtenida también, por descomposición del metil pinocanfil xantato (p.f: 60,5°-61,5°), calentándolo entre 170°-190° según Tschugaev (16).

Thurber y Thielke (17) dan un método para la preparación de la forma activa del nitrosocloruro, a partir del cual aíslan las formas activas del hidrocarburo.

Las constantes obtenidas fueron:

nitrosocloruro	d.l.	d.	l.
P.E. °C.	115	89,5	90,0
$\alpha$ ,° en benceno	0,0	+396,2	-366,8

Lynn (18) estudió estos productos y encontró para el d. y l. las siguientes constantes:

P.E.: 81° y 81,5°

$\alpha$ ,°: +322,69 en solución clo-

roformica.

estas diferencias se deben según Berry, Macbeth y Swanson (19) al calentamiento y solvente empleado.

Identificación:

El  $\alpha$  pineno puede ser caracterizado por varios métodos:

a) preparación del nitrosocloruro inactivo por el método de Wallach (20), (21), (p.f: 115°) o por el método de West; preparación del nitrosocloruro activo (p.f: 81°-81,5°) según el método de Lynn (22)

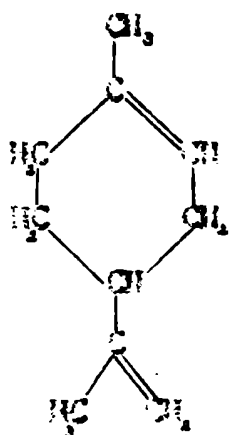
b) por oxidación con  $\text{KMnO}_4$  del terpeno a ácido pinónico, por el método de Thurber y Hill (23).

c) para pequeñas cantidades de  $\alpha$  pineno Agnew y Crowd (24) sugieren oxidar el terpeno con acetato de mercurio a sobrerol (p.f: 131°) y a 8-hidroxi carvotanacetona, la que puede ser caracterizada preparando su semicarbazona (p.f: 175°).

Usos:

Se emplea principalmente en la obtención de borneol, alcanfor, terpineol sintéticos y como constituyente de muchos aceites esenciales artificiales.

Dipenteno: (d, l Limoneno), (25), (26).



P.R: 136,23

P.E: 177,6°-178°

$d_4^{20}$ : 0,8402

$n_D^{19,6}$ : 1,4727

El dipenteno, forma ópticamente inactiva del limoneno, no parece estar distribuido tan ampliamente en la naturaleza como el limoneno.

Es un terpeno de agradable olor a limón; se encuentra en la esencia de tresantina de varios orígenes, en el aceite de agujas del pino siberiano, en el aceite de lemongrass, de citronella, de berga-



Este terpeno alcohol primario, no saturado, lo mismo que su éster acético, ha sido encontrado en numerosos aceites volátiles: en el aceite de bergamota, de neroli, de rosa, etc. Es estereoisómero del geraniol y probablemente se encuentra en la naturaleza como mezcla de 1-6 y 2-6 en las que predomina el isómero 2-6.

### Aislamiento:

El nerol se separa de los aceites esenciales fraccionando el aceite, las fracciones que contienen los alcoholes primarios son saponificadas y luego transformadas en ftalatos ácidos o en otros ésteres ácidos de ácidos dibásicos. Después de purificar los ésteres y saponificar con álcali se obtiene una mezcla de geraniol (60%) y nerol (40%); el geraniol puede separarse por tratamiento con  $\text{Cl}_2/\text{Ca}$ . La técnica ha sido descrita por von Soden y Leitschel (34).

Von Soden y Treff (35) separan 1º el geraniol de la fracción terpenica alcohólica del aceite esencial y luego lo transforman en su difenil uretano cristalino, el que por saponificación con  $\text{K.OH}$  alcohólico da nerol.

### Identificación:

Von Soden y Treff (36) y Béal (37) caracterizan el nerol preparando su derivado tetrabromurado (p.f: 116º-118º), su alofanato (p.f: 101,5º) o su difenil uretano (p.f: 52º-53º).

### Usos:

El nerol es un valioso constituyente de la esencia de rosa sintética, sin embargo su alto precio restringe su uso en la industria de cosméticos y jabones.

### Canfeno: (38)



P.M: 136,23

P.E: 158º-160º

El canfeno es el único hidrocarburo cristalino encontrado en los aceites esenciales. Debido a su naturaleza cristalina puede ser obtenido puro y libre de isómeros, sin embargo en muy pocos casos ha sido posible aislarlo de los aceites esenciales en forma cristalina. Ha sido objeto de numerosas investigaciones, pudiéndose preparar sintéticamente por eliminación de HCl del cloruro de isobornilo o de isobornilo.

d-canfeno: ha sido identificado en el aceite de agujas de Pinus siberica, en el aceite de ciprés, limón, naranja, etc.

l-canfeno: se encuentra, también, en el aceite de agujas de Pinus siberica, en el aceite destilado de las agujas de Abies concolor, en la esencia de trementina americana, etc.

d,l-canfeno: ha sido hallado en numerosos aceites volátiles.

#### Aislamiento:

En muy pocos casos puede aislarse el canfeno de los aceites esenciales por simple cristalización, se recurre siempre a la destilación fraccionada o a algún otro método indirecto.

#### Identificación:

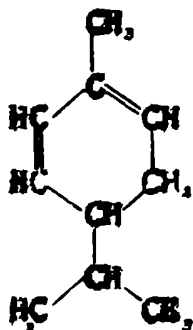
Existen varios métodos para su identificación:

- a) si el aceite esencial contiene suficiente cantidad de canfeno, éste puede separarse en forma cristalina (p.f. de los cristales: 51-52°).
- b) transformación en isoborneol y caracterización de éste, según técnica de Bertram y Albana (39).
- c) transformación en el cloruro de canfeno, siguiendo el método de Meerwein y van Doster (40).
- d) si el canfeno se encuentra en pequeñas cantidades su identificación es difícil; el mejor método consiste en oxidarlo a canfenilona y caracterizar ésta por su semicarbazona.
- e) Lipp (41) y Kückel (42) usan  $\omega$ -nitrocanfeno para caracterizarlo.

Usos:

El canfeno natural y el sintético son ampliamente usados en mezclas de bajo precio para perfumarías.

$\alpha$ -felandreno, (1-metil 4-isopropil 1-5 ciclo hexadieno), (43).



P.M: 136,23

$d_{44}$ : 0,841

P.E: 1752-1762

$n_D^{20}$ : 1,4760

$\alpha_D^{16}$ : +115,02

$\alpha_D^{17}$ : -140,25°

d- $\alpha$ -felandreno: se encuentra en el aceite de canelo, janjibre, Schinus molle, etc.

l- $\alpha$ -felandreno: ha sido encontrado en el aceite de eucalyptus dives, E. pbellandra, pliniento, etc.

Aislamiento:

El  $\alpha$ -felandreno puede ser aislado de los aceites esenciales por destilación fraccionada en el vacío. Se obtiene así una fracción contaminada con isómeros, los que no pueden ser separados por destilación. Hasta ahora no se ha podido aislar felandreno absolutamente puro de los aceites esenciales y no se conoce ningún derivado cristalino del que pueda ser regenerado sin alteraciones. Los nitrositos, comúnmente usados antes para caracterizarlo han demostrado tener dudoso valor como criterio de pureza.

Identificación:

El  $\alpha$ -felandreno puede caracterizarse por:

a) formación del  $\alpha$ -nitrosito según el método de Mallach y Gildenstein (44) y las modificaciones introducidas por Baker y Smith (45), Smith, Hurst y Reid (46) y el U.S.P. XIII (pág. 217). Todos estos métodos se reducen, sin embargo, a mostrar la presencia o ausencia de los cristales de nitrosito pero no indican cómo separar

y caracterizar los formas  $\alpha$  y  $\beta$  del nitrosito. **Wittach (47)** sugirió un método para la separación de estos isómeros por medio de acetona y agua. **Smith, Carter y Read (48)** también desarrollaron una técnica para diferenciar  $\alpha$  y  $\beta$  nitrosito basada en sus distintas solubilidades en  $\text{C.C.}$  Recientemente ha sido publicado por **Bazzy, Kacbeth y Swanson (49)** un procedimiento para aislar las formas  $\alpha$  y  $\beta$  sin transformarlas. Este método se basa en el hecho de que la forma  $\beta$  es sensible al calor.

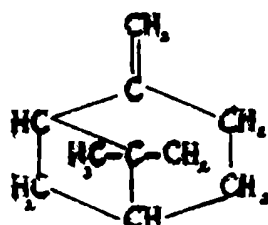
b) por formación del compuesto de adición con anhídrido maleico (p.f: 176°-178°) siguiendo la técnica de **Diels y Alder (50)**.

**Birch (51)** utilizando esta reacción da un método que permite determinar las cantidades relativas del d. y l. isómeros y establecer también la presencia de la forma racémica por el punto de fusión de la mezcla. **Goodway y West (52)** establecieron las condiciones bajo las cuales sólo reacciona el  $\alpha$  felandreno, mientras que el  $\beta$  no lo hace, lo que permite preparar derivados para separar estos terpenos.

Usos:

El  $\alpha$  felandreno se usa en productos industriales con el objeto de eliminar el olor desagradable de éstos, y también en aceites esenciales artificiales o en sus imitaciones.

$\beta$ -pineno; (no-pineno), (53).



P.M: 136,23

$n_D^{20}$ : 1,4872

P.E: 164°

$\alpha_s$ : -19;29°

El  $\beta$  pineno se encuentra generalmente junto con el  $\alpha$  pineno en la esencia de trementina aunque sólo en pequeñas cantidades. La esencia de trementina francesa es particularmente rica en  $\beta$  pineno.

$\alpha$ - $\beta$ -pineno: ha sido identificado en la esencia de trementina sulfata-



da, en el aceite destilado de la fruta madura de *Ferula galbaniflua*.

**1- $\beta$ -pineno:** se encuentra en el bálsamo de Oregon, en el aceite de agujas del abeto Douglas (48) y en varias especies de abetos y pinos.

**d-1- $\beta$ -pineno:** Ruzovskii y Vinogradova (54) le encontraron asociado con la forma racémica del isómero  $\alpha$  en la *Ferula galbaniflua*.

#### **Aislamiento:**

El  $\beta$  pineno se asemeja mucho al  $\alpha$  en sus reacciones generales por lo que la separación de los dos hidrocarburos es difícil.

El mejor método para separarlo del  $\alpha$  pineno es la destilación fraccionada. Dupont (55) obtuvo  $\beta$  pineno muy puro fraccionando esencia de trementina francesa en una columna de 2 m. de altura.

Austerweil (56) sugirió separar  $\alpha$  y  $\beta$  pineno aprovechando que el  $\beta$  es muy soluble en alcohol.

#### **Identificación:**

Los métodos desarrollados hasta ahora para identificar  $\beta$  pineno causan un cambio sustancial en la molécula y sólo dan una pequeña cantidad de terpeno. Además tienen el inconveniente de que se forman numerosos compuestos, lo que aumenta las dificultades.

Puede identificarse:

a) mediante los productos de la degradación oxidativa, como pinocarvona, ácido nepínico, mirtenol, etc. según las técnicas de Dupont (57), Ruzovskii y Vinogradova (58), Lipp (59), Dupont, Allard y Dulou (60).

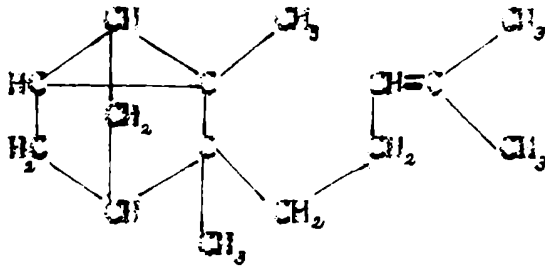
b) por isomerización del hidrocarburo y caracterización de los derivados del isómero, Richter y Wolff (61).

c) Gasopoulos (62) distingue  $\beta$  de  $\alpha$  pineno por el distinto comportamiento con una solución alcohólica de acetato de mercurio.

#### **Usos:**

Los mismos del  $\alpha$  pineno.

$\alpha$ -santaleno: (63)



P.M: 204,34

d<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8584

n<sub>D</sub><sup>16</sup>: 1,49205

$\alpha_1$ : -32,34°

Es un derivado del ácido teresantálico y en otro sentido del eudaleno.

Se encuentra en el aceite de sándalo de la India.

Aislamiento:

Por destilación fraccionada se le aísla del aceite de sándalo.

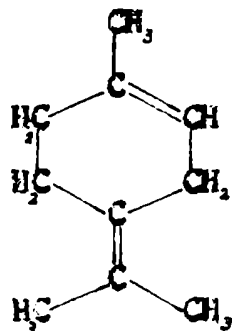
Identificación:

El  $\alpha$ -santaleno puede ser caracterizado por la preparación de su nitrosocloruro por el método de Cheshnut (64) de punto de fusión 117°-117°, ya que el de Mallach no es tan conveniente. El nitrosocloruro produce una nitropiperidina de punto de fusión 108°-109°.

Usos:

No tiene aplicación industrial.

Terpinoleno: 1-4( $\delta$ )-p-mentadieno. (65).



P.M: 136,23

d<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8628

P.E: 186°-187°

n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4809

Se encuentra probablemente en el aceite de naranjas, en el aceite obtenido del ciprés Monterrey (*Cupressus Macrocarpa*, Hartweg: syn. *Cupressus Lambertiana*, Carr) de acuerdo con Briggs y Sutherland (66) y quizá en el aceite de coriander.

Aislamiento:

Se lo aísla por destilación fraccionada.

Identificación:

a) por tratamiento con  $Br_2$ , se obtiene un dibromuro de punto de fusión  $116^\circ$ .

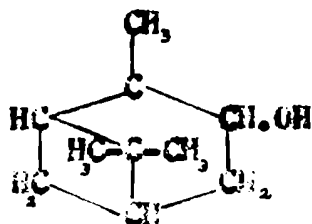
b) por oxidación con solución de  $KNO_3$  fría da un eritrol de punto de fusión  $149^\circ-150^\circ$ .

c) Hultzsch (67) encontró que el producto de adición con anhídrido maleico funde a  $182^\circ$ , después de numerosas cristalizaciones de acetato de etilo.

Uses:

Mezclado con otros terpenos, el terpinoleno sintético, producto secundario en la manufactura del terpineol, se usa para perfumar toda clase de preparaciones industriales.

Pinocarfeol: (3-pinanol), (68).



P.M.: 154,24

$d_4^{20}$ : 0,9509

P.E.: 218 $^\circ$ -219 $^\circ$

$\alpha_D^{20}$ : -45,33 $^\circ$

Rutovskii y Vinogradova (69) encontraron la forma levógiro de este alcohol bicíclico secundario en el aceite de *Hyssopus officinalis*.

Aislamiento:

Se lo aísla por destilación fraccionada del aceite de hinojo, preparación del fenil-uretano y regeneración del alcohol.

Identificación:

a) por formación del fenil-uretano (p.de f:  $98^\circ$ ), según técnica de Mallach (70).

b) por formación del naftil-uretano (p.de f:  $88^\circ-91^\circ$ ).

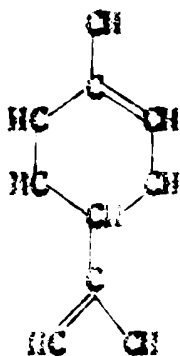
c) ftalato ácido de alcohollo: para las formas cis l. y dip.de f:  $136^\circ$ ; para la forma trans l:p.de f:  $147^\circ$  y para la d.l.

1139.

Uso:

El pinocanfeol no se utiliza en la industria.

Limoneno: 1-8(9)p-mentadieno; metil-4-isopropenil-1-ciclohexano (71).



P.M: 136,23

$d_{4}^{20}$ : 0,8481

P.S: 177,2-1782

$n_D^{20}$ : 1,4750

Es uno de los terpenos más ampliamente distribuidos, encontrándose en muchos aceites volátiles como principal constituyente, especialmente en los aceites de citrus.

d-limoneno: antiguamente llamado carvona o citrano, ha sido identificado en el aceite de naranjas, en el que se encuentra en un 90%, en el aceite de limón, mandarina, lima, grapefruit, bergamota, nerolí, etc; en el aceite de perejil se encuentra en un 60%.

l-limoneno: se encuentra en algunos aceites de agujas de pino, en el aceite de pinya de Abies alba, en la esencia de trementina rusa, en el anís estrellado, peppermint, etc.

Aislamiento:

Puede ser aislado de los aceites esenciales por destilación fraccionada y redestilación sobre Na metálico. El limoneno obtenido es purificado, de acuerdo con Godlevski (72), preparando su tetrabromuro y reduciéndolo con polvo de Zn en solución alcohólica. Otro método de bromuración es el de Gaponenkov (73), pudiendo emplearse la técnica de von Braun y Lenke (74) para la reducción. Este último método fué usado por Rile y Chambers (75) para preparar una muestra de limoneno puro.

**Identificación:**

a) Wallach (76) sugirió preparar su tetrabromuro; si los reactivos usados no son completamente anhidros se obtienen productos oleosos. Baeyer (77) obtuvo el tetrabromuro cristalino bromurando la fracción terpénica en una solución de partes iguales de alcohol anílico y éter, y evaporando luego el éter lentamente.

El tetrabromuro activo (p. de f: 104<sup>o</sup>-105<sup>o</sup>), cristaliza mejor de acetato de etilo.

b) con el reactivo de Bezzsenoff (78) da coloración azul, aún en presencia de pequeñas cantidades; esta reacción sirve para diferenciarlo de muchos otros terpenos.

c) por formación del nitrosocloruro.

**Usos:**

El limoneno es ampliamente usado para perfumar cosméticos, jabones y toda clase de preparaciones industriales. Se lo emplea, también, en las imitaciones de aceites de citrus y en general de aceites esenciales.

D). ANTECEDENTES DEL ACEITE ESENCIAL DE  
"PINUS LAMBERTHIANA NACIONAL"

El aceite esencial de Pinus Lamberthiana empleado, proviene de la planta del mismo nombre, de la zona de Balcarce (prov. de Buenos Aires). Fué destilado por el método de destilación por arrastre con vapor de agua, con una rendimiento muy escaso. Se trabajó con poca cantidad de esencia, proveniente de la destilación de las ramas del árbol citado, efectuándose la destilación fraccionada a presión reducida de 161,3g., se recogieron 15 fracciones y un residuo; el resto se usó para las determinaciones físicas y químicas.

II-PARTE EXPERIMENTAL

A. DETERMINACIONES FISICAS

	Pág.
Caracteres organolépticos	30
Peso específico a 20°C	30
Índice de refracción a 20°C	30
Poder rotatorio	30
Residuo de evaporación	31
Solubilidad a 20°C	32
Destilación fraccionada	32
Espectrofotometría	38

A). DETERMINACIONES FÍSICAS.

Caracteres organolépticos:

Aspecto: producto oleoso, límpido.

Color: amarillo verdoso.

Olor: a coníferas.

Peso específico a 20°C:

Se usó picnómetro, determinándose a 20°C con respecto al agua a 20°C.

peso picnómetro + esencia	-----	41,323 g
tara	-----	<u>16,460 g</u>
peso esencia	-----	24,863 g
peso picnómetro + agua	-----	44,262 g
tara	-----	<u>16,460 g</u>
peso agua	-----	27,802 g

$$\text{Peso específico } \frac{20^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C}} = \frac{24,863 \text{ g}}{27,802 \text{ g}} = 0,894$$

Índice de refracción a 20°C:

Se emplea el refractómetro de Abbe, que permite efectuar la lectura con luz blanca ya que dispone de un sistema compensador para obtener el dato para la línea D del espectro, en que se suele expresar:

$$n_D^{20}: 1,4748.$$

Poder rotatorio (rotación óptica o desviación polarimétrica):

Se usa el polarímetro de Lippich y luz de Na., a 20°C, empleando tubes de longitud adecuada, según el color del aceite esencial y su poder rotatorio

$$\alpha_D^{20}: -0,24$$



Residuo de evaporación:

Es el porcentaje de componentes no volátiles a la temperatura de 100°C, existentes en el aceite esencial. Da una idea del grado de polimerización de la esencia, de la adulteración con aceites fijos, resinas, sesquiterpenos, ésteres (como ftalatos) etc; si es bajo puede indicar la adición de terpenos, fracciones volátiles de petróleo, alcohol, etc.

Tanto la consistencia en caliente y en frío, como el color da indicaciones sobre los adulterantes. Es importante el olor conforme se va evaporando el aceite y del residuo caliente.

Técnica: (80).

" Se pesa al miligramo un cristalizador Pyrex que se ha mantenido en el desecador durante 30 minutos. Se pesa en él una cantidad conveniente de aceite (5 g) al centigramo y se calienta a baño maría el tiempo necesario (aproximadamente 5 horas). Se recomiendan cristalizadores de 8 cm. de diámetro por 4,5 cm. de alto. Enfriese el cristalizador a la temperatura ambiente en un desecador y pésese.

El cristalizador usado no respondía a estas medidas.

peso cristalizador + esencia -----	38,367 g
tara " -----	<u>38,367 g</u>
peso esencia -----	3 g

Después de calentar 20 horas:

peso cristalizador + residuo -----	35,632 g
tara " -----	<u>38,367 g</u>
peso residuo -----	0,265 g

$$3 : 0,265 :: 100 : x$$

$$x = 8,83\%$$

Solubilidad a 20°C:

Los aceites esenciales son generalmente solubles en los disolventes orgánicos: alcohol absoluto, alcohol de 96%, eter, acetona, etc. Su solubilidad en alcohol diluido varía según la composición, siendo más solubles los aceites ricos en compuestos oxigenados. La solubilidad en alcohol se expresa como el volumen de alcohol de una determinada dilución necesario para disolver un volumen dado de esencia a una temperatura determinada.

Técnica: (81).

En una probeta de 10 ml. graduada al 0,1 cc. se coloca 1 cc. del aceite y se agrega el alcohol poco a poco, agitando fuertemente después de cada adición. Cuando se obtiene una solución clara, lo que indica solubilidad completa, se anota el volumen de alcohol requerido. Continúese agregando alcohol hasta llegar a 10 cc. Si se produce una opalescencia durante esta segunda adición, anotar el volumen correspondiente. En el caso de que nunca se llegue a una solución clara, repítase la determinación usando un alcohol de mayor grado. Como la solubilidad depende de la temperatura, las determinaciones deben hacerse a 20°C.

Solubilidad en alcohol de 95%: soluble en todas proporciones  
" 90%: 1 : 1  
" 80%: 1 : 10 parcialmente soluble

Destilación fraccionada:

Dado que un aceite esencial es una mezcla de muchos componentes, la destilación fraccionada es una ayuda importante para la separación de los mismos, si bien las fracciones deben someterse a sucesivas destilaciones para lograr pureza y concentración en determinado componente.

Las condiciones en que debe efectuarse dependen no sólo de la composición química de la esencia sino también de la proporción re-

CHEMICAL CONSTITUTION OF NATURAL FATS

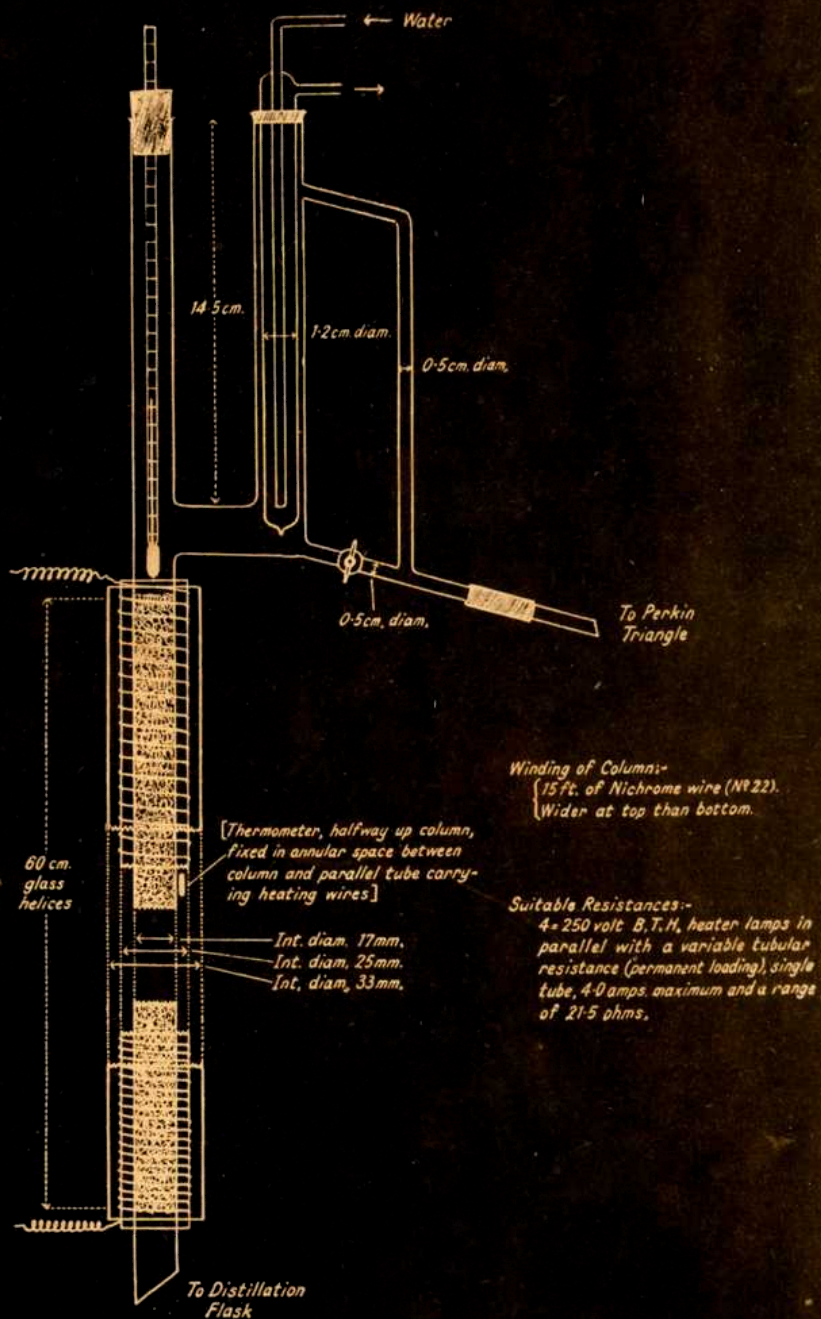


FIG. 8.

lativa de los componentes.

Este método presenta el inconveniente de que se forman azeótropos, imposibles de separar en componentes puros.

La destilación a presión normal tiene el inconveniente de que las altas temperaturas pueden provocar modificaciones en la esencia, que se ponen de manifiesto por la aparición de coloraciones, variaciones del poder rotatorio, etc. inconvenientes que se subsanan efectuando la destilación a presión reducida. Aún por este método se obtienen fracciones con 2 o más componentes, si sus temperaturas de destilación son muy próximas.

Se destilaron 161,3g de la esencia a presión reducida, empleando una columna de Longenecker.

#### Descripción de la columna: (82)

La columna es totalmente de vidrio Pyrex, siendo visible toda la operación. Tiene 90 cm. de altura; el diámetro interior es de 17 mm. En el interior hay 60 cm. con hélices de vidrio. Para reducir la pérdida de calor y mantener el control de las condiciones de destilación, la columna es calentada eléctricamente con 15 pies de alambre de nicromo enrollado en un tubo Pyrex de 25 mm. de diámetro y a lo largo de toda la zona con hélices de vidrio. Esta camisa eléctrica está protegida y aislada por un tubo Pyrex de 33 mm. de diámetro. El control de la temperatura de la columna, registrada en un termómetro colocado entre la columna y la camisa eléctrica, se regula por medio de resistencias externas variables. En la parte superior de la columna o cabeza hay también un termómetro. Los vapores ascendentes rozan su bulbo en su camino hacia el condensador. La recolección del destilado es regulada por una llave, colocada debajo del condensador, mientras que una conexión aparte mantiene la baja presión cuando la llave está cerrada. La temperatura del vapor en la parte superior de la columna debería ser en todo mo-

mento, excepto hacia el final de la destilación, aproximadamente igual al punto de ebullición del material que se recoge.

La máxima eficiencia se obtiene regulando las temperaturas del baño y la columna de manera que no haya acumulación visible de líquido en la zona de máxima congestión.

La velocidad de destilación y por lo tanto la de recolección del producto condensado se controla por la llave que lleva la cabeza de la columna. La llave está cerrada al comenzar la destilación y frecuentemente durante la recolección de fracciones intermedias, para permitir la existencia del equilibrio fase vapor-líquido. Las fracciones se recogen a través de un receptor tipo Perkin, de manera de poder retirar el destilado sin romper el vacío del aparato."

La osencia comenzó a destilarse a 30 mm. de Hg, obteniéndose:

7 fracciones, a 30 mm. de Hg, de	63°C. a 74°C.
1 fracción , a 20	, " 69,5°C. a 70°C.
3 fracciones, a 10	, 65°C. a 97°C.
4 , a 0-1	, " 78°C. a 113°C.
residuo	

Graficamente hemos representado las temperaturas de destilación e índices de refracción a 20°C de las distintas fracciones, en función de los pesos obtenidos.

Los resultados están consignados en el cuadro siguiente:

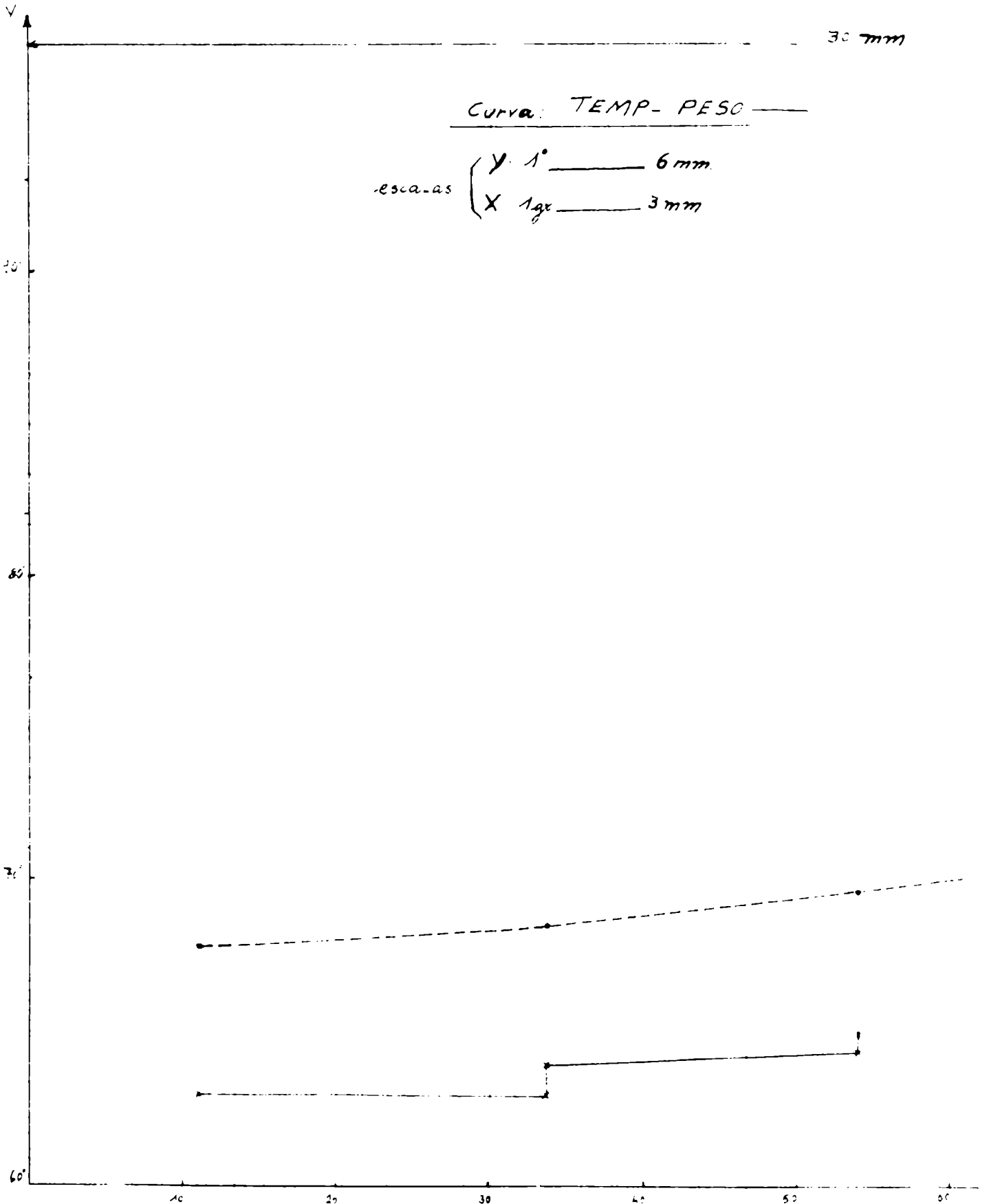
Frac- ción	Peso	Pre- sion	Temp. destilación	Temp. en columna	Temp. en balón	Indice refrac.	$\gamma_{20}^{20}$
Nº	g.	mm/Hg.	°C.	°C.	°C.	a 20°	D
1	11,815	30	63	30-70	100-105	1,4587	-21,0
2	22,928		63	66-68	86-96	1,4667	-19,7
3	20,696		64-64,7	68	96-106	1,4670	- 7,3
4	13,434		65-66,5	69	110-112	1,4676	- 1,3
5	22,109		66,5-67,8	70-74	108-120	1,4682	-11,5
6	7,707		67,8-70	74-76	125-135	1,4693	-21,4
7	17,538		70-71,5-74	76-88	135	1,4737	-30,0
8	3,510	20	69,5-70	94	176	1,4810	-16,6
9	2,674	10	65-76-82	96	184	1,4720	-13,3
10	6,523		82-90	105-120	190-194	1,4748	-16,0
11	4,969		90-97	120	194	1,4820	-17,8
12	3,066	0-1	78-80	130	200	1,4838	-17,8
13			80-88	130-150	200-220	1,4890	-11,6
14			88-107	150-170	220-223	1,4913	- 0
15			107-113	170-190	223-230	1,4913	- 2,3
Resi- duo						1,5135	
A. esen- cial						1,4748	- 3,4

Fracción	Caracteres organolépticos
Nº	
1	incolero, límpido, apineno y acético
2	" , a pineno
3	"
4	" , a hidrocarburo

5	incoloro, a hidrocarburo
6	.
7	,h " y acético
8	amarillento, más aromático
9	, olor agradable
10	.
11	. distinto
12	, muy aromático
13	amarilla
14	amarillo fuerte, viscoso
15	, viscoso
Residuo	límpido, ambar rojizo, filante, olor suave
A. esencial	amarillento, olor: predominan hidrocarb. terpénico

DESTILACION ANALITICA de la E A

a presion reducida e INDICES de REFRACCI



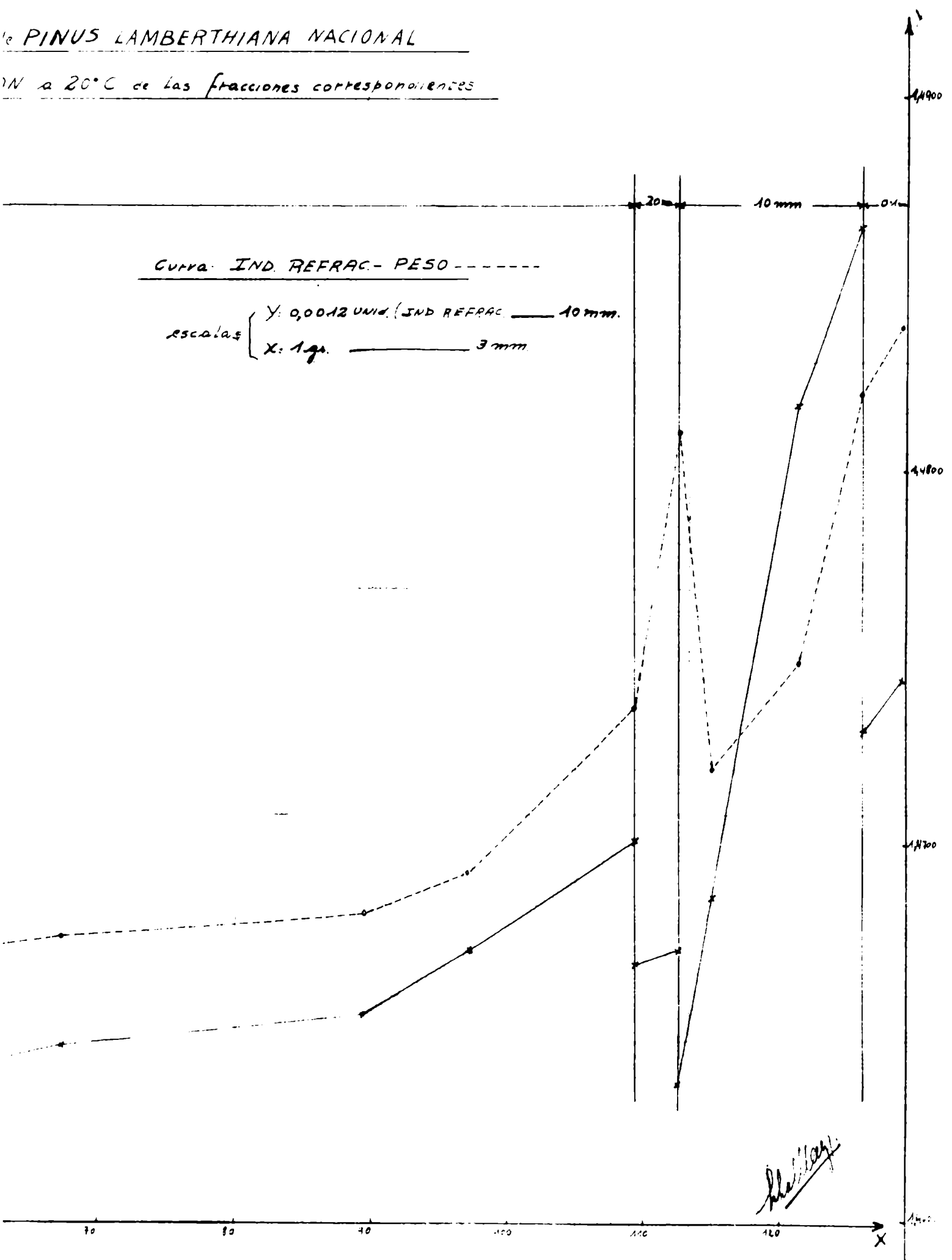


1º PINUS LAMBERTHIANA NACIONAL

YN a 20°C de las fracciones correspondientes

Curva IND. REFRA. - PESO -----

ESCALAS { Y: 0,0012 UNID. (IND. REFRA. — 10 mm.  
X: 1 gr. — 3 mm.



Espectrofotometría: absorción en el ultravioleta.

La espectrofotometría de absorción está basada en la disminución de intensidad de un rayo de luz monocromático al pasar a través de una solución, dicha disminución es debida a la absorción de la luz por la solución (por poseer moléculas con grupos cromóforos). La absorción se llama "selectiva" cuando se produce en forma más intensa en ciertas regiones del espectro. La mayoría de los aceites esenciales presentan absorción selectiva de luz ultravioleta, por lo cual se los estudia en la región del espectro que abarca desde 4000 A. a 3200 A. 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, así como los componentes del mismo, presenta una absorción característica, de manera que el estudio de la curva "poder de absorción en función de la longitud de onda", permite su identificación y juzgar su pureza (83), (84).

La reducción de la intensidad de un haz de luz monocromática que pasa a través de un medio absorbente, depende:

- a) de la concentración de la sustancia
- b) de la longitud del camino recorrido por el rayo incidente a través de ese medio
- c) del poder de absorción de la sustancia o solución a una determinada longitud de onda.

Las relaciones entre estos factores están dadas por las leyes de Lambert y de Beer.

La ley de Lambert establece que:

$$\log \frac{I_0}{I} = a \cdot d$$

siendo:

$I_0$  intensidad de la luz incidente de una determinada longitud de onda.

$I$ : intensidad de luz emergente

$d$ : espesor del medio

$a$ : coeficiente de absorción

La misma ley puede enunciarse en la siguiente forma:

$$\log \frac{I_0}{I} = E = D \quad \text{extinción o densidad óptica}$$

o absorbanza del medio.

La ley de Beer relaciona el coeficiente de absorción con la concentración de la sustancia absorbente:

$$a = k \cdot c \quad k: \text{coeficiente de proporcionalidad.}$$

Relacionando ambas leyes, resulta

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

en este caso  $k$  es la medida de la capacidad de absorción de la luz para una sustancia dada y a una determinada longitud de onda.

Es una constante para las sustancias que cumplen la ley de Lambert-Beer, a cualquier dilución o espesor de capa absorbente.

Como la longitud  $d$  se expresa en cm, la definición de  $k$  dependerá de cómo se exprese la concentración  $c$ , siendo las siguientes las más comunes:

a) si  $c$  está dada en mol-gramo por litro,  $k$  se llama: coeficiente molecular de absorción o extinción ( $\epsilon$ ).

b) si  $c$  se expresa en gramos por litro,  $k$  se llama: "coeficiente específico de absorción o extinción" ( $k, k, \kappa$ ).

c) si  $c$  se indica en gramos por litro al  $\%$ ,  $k$  es  $E \frac{1\%}{1 \text{ca.}}$

esta última puede transformarse en el coeficiente específico multiplicando por 0,1 y  $k$  se transforma en  $\epsilon$ , multiplicando por el peso molecular de la sustancia absorbente.

Como los valores de estos coeficientes dependen de la longitud de onda, para obtener el espectro de absorción, se construye un gráfico en el que figuren como ordenadas los valores del coeficiente

de extinción y como abscisas las correspondientes longitudes de onda. En la curva obtenida los máximos indican las longitudes de onda en las cuales la sustancia presenta absorción selectiva.

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

Las determinaciones se efectúan con espectrofotómetros, que consisten esencialmente de:

- a) un prisma para dispersar la luz
- b) un sistema óptico que incluye los recipientes con la solución absorbente y con el solvente puro.
- c) un sistema para comparar las intensidades ( $I_0$ ) de la luz transmitida por el solvente y ( $I$ ) transmitida por la solución.

Al trabajar con luz ultravioleta todo el sistema óptico debe ser de cuarzo.

En nuestro caso, se utilizó un espectrofotómetro Beckmann, modelo D.U. fotoeléctrico, con equipo de cuarzo. Su funcionamiento es el siguiente:

Un rayo de una fuente continua de luz ultravioleta produce un espectro en haces monocromáticos mediante un prisma. Un haz de longitud de onda dada pasa por el disolvente puro y por la solución de la sustancia absorbente. En ambos casos el rayo llega a una célula fotoeléctrica donde un galvanómetro mide directamente

$$\frac{I_0}{I}$$

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

Las determinaciones fueron efectuadas por el Dr. Adolfo L. Montes.

El aceite de pino se disolvió en alcohol, en la proporción 5:10.000

Se obtuvieron los siguientes valores:

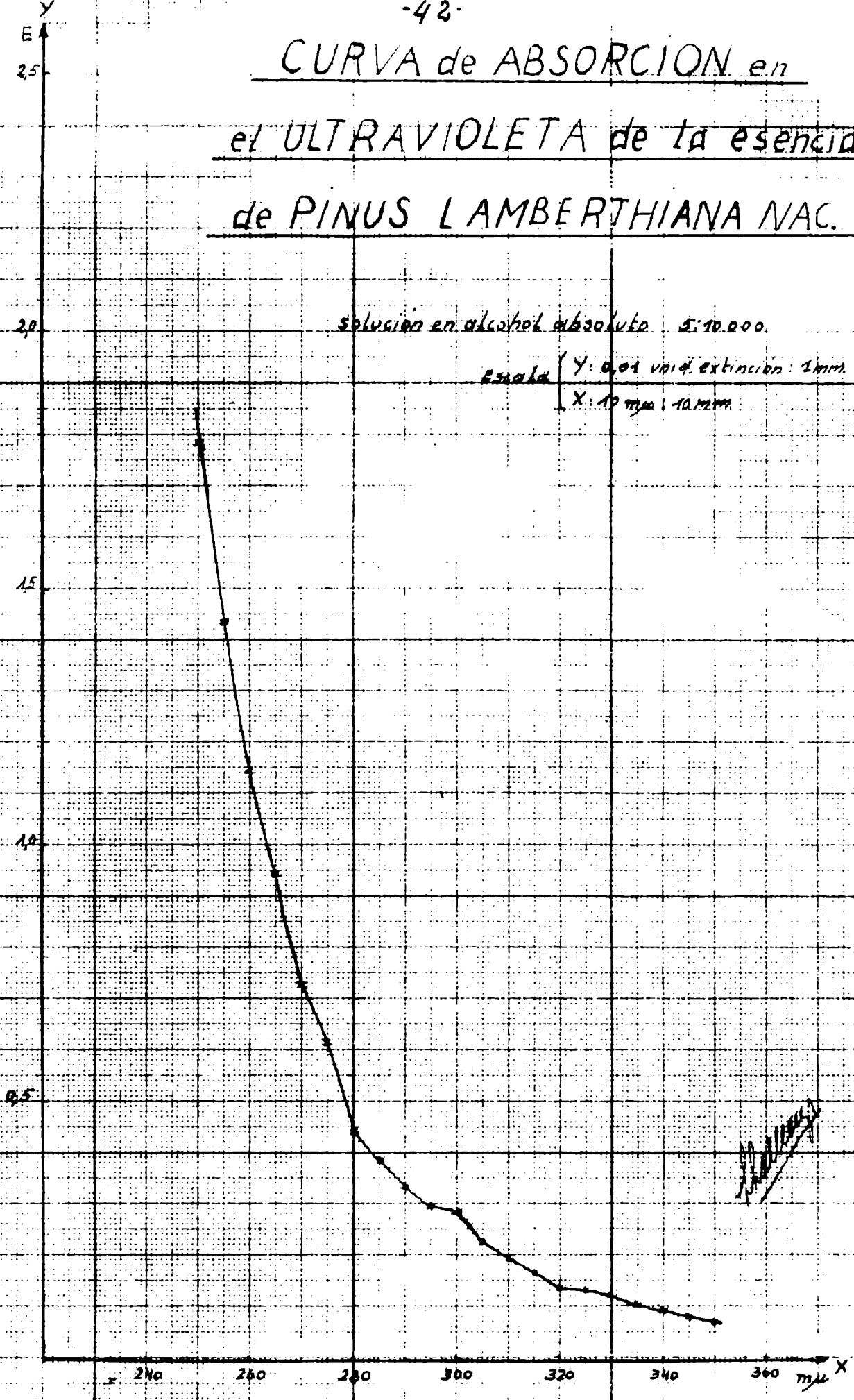
Longitudes de onda $m\mu$ (milimicras)	Extinciones E
230	> 2
5	"
40	"
45	"
50	1,78
5	1,43
60	1,14
5	0,942
70	0,726
5	0,615
80	0,442
5	0,385
90	0,330
5	0,292
300	0,258
5	0,222
10	0,194
5	0,169
20	0,148
5	0,135
30	0,123
5	0,107
40	0,093
5	0,087
350	0,077

La curva es bastante regular, no se observa absorción selectiva (ausencia de máximos <sup>debil</sup>), es decir que los componentes son poco absorbentes. Presenta máximo poco marcado a 300  $m\mu$ .

CURVA de ABSORCION en  
el ULTRAVIOLETA de la esencia  
de PINUS LAMBERTHIANA NAC.

solucion en alcohol absoluto 5:10.000.

Escala Y: 0.01 unit. extincion: 1mm.  
X: 10 m $\mu$  | 10. m $\mu$



*[Handwritten signature]*

II-PARTE EXPERIMENTAL

B). DETERMINACIONES QUÍMICAS

	Pág.
Índice de ácido	44
Índice de éster	45
Índice de saponificación	46
Determinación de alcoholes	47
a) alcoholes totales (libres y combinados)	47
b) alcoholes libres	50
Determinación de aldehídos y cetonas	52

B). DETERMINACIONES QUIMICAS.

Indice de ácido:

Es el número de miligramos de K.OH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 gramo de aceite esencial.

Técnica: (85).

Se pesan exactamente alrededor de 2 gramos del aceite esencial en un erlenmeyer o en un matraz de saponificación (si se va luego a seguir con la determinación del índice de éster) y se disuelve en 15 a 20 ml. de alcohol de 95% neutralizado a la fenolftaleína y se agregan unas gotas de solución alcohólica al 1% de fenolftaleína. Agitando continuamente se valora con solución acuosa 0,1 N. de Na.OH, desde bureta, hasta aparición de color rosado persistente. Si se gasta más de 10 ml. de la solución alcalina conviene repetir la determinación pesando sólo un gramo del aceite o bien usar solución 0,5 N. de álcali.

El índice de ácido se calcula así:

$$I.A. = \frac{5,61 \times \text{ml. Na.OH } 0,1 \text{ N.}}{\text{peso del aceite en gr.}} - \frac{28,05 \times \text{ml. Na.OH } 0,5 \text{ N.}}{\text{peso del aceite en gr.}}$$

También puede calcularse el porcentaje de ácido libre, expresándolo en un determinado ácido, para lo cual, siendo M el peso molecular de éste, se aplica la fórmula:

$$\% \text{ de ácido libre } = \frac{M \times \text{ml. álc. } 0,1 \text{ N} \times 100}{10.000 \times \text{peso aceite, gr.}} - \frac{M \times \text{ml. álc. } 0,5 \text{ N} \times 100}{2.000 \times \text{peso aceite, gr.}}$$

$$\frac{M \times \text{ml. } 0,1 \text{ N}}{100 \times \text{peso aceite}} - \frac{M \times \text{ml. álc. } 0,5 \text{ N}}{20 \times \text{peso aceite}}$$

Para los ácidos dibásicos se divide el resultado por 2, para los tribásicos por 3.

En la determinación se usaron 5 gramos del aceite esencial por su



Peso muestra.	Sol. HCl N.	Indice de
	gastado	ácido.
g.	ml.	
5	3,50	3,9

### Indice de ester:

Es el número de miligramos de K.OH necesarios para saponificar los ésteres de 1 gramo de esencia.

### Técnica: (86).

En una matraz de saponificación de 250 ml, con boca esmerilada para adaptar tubo refrigerante de un metro, se coloca una cantidad exactamente pesada del aceite esencial ( de 1 a 5 gr. según el contenido en ésteres) y se disuelve en alcohol neutro ( 5 a 10 ml) y se neutraliza la acidez libre a la fenolftaleína. Se agregan 20 ml. de solución alcohólica 0,5 N. de K.OH, exactamente medidos. Se adapta el tubo refrigerante, y se hace hervir sobre baño de agua a reflujo, por una hora. Se enfría a temperatura ambiente y se valora el exceso de álcali con HCl 0,5 N. Se lleva una determinación paralela en "blanco", para establecer el consumo de ácido para el volumen de álcali usado y calcular exactamente la cantidad de álcali empleada en la saponificación de los ésteres.

Con los datos obtenidos se calcula el índice de ester así:

$$I.E. = \frac{28,05 \times a}{g}$$

siendo:

a: ml. K.OH 0,5 N. necesarios para saponificar el aceite.

g: peso del aceite en gramos.

Puede expresarse el contenido en ésteres, para el predominante en el aceite, por cien gramos del mismo.

En tal caso se aplica la fórmula:

$$\% \text{ éster} = \frac{M.I.E.}{561,04} = \frac{a.M.}{20xs}$$

M: peso molecular del éster predominante.

a: ml. de álcali 0,5 N. usados en la saponificación.

s: peso del aceite en gramos.

En el caso de tratarse de ácido dibásico se divide por 2, tribásico por 3, etc.

Algunos ésteres necesitan más de una hora de saponificación, por ejemplo los silicatos necesitan dos horas, el acetato de mentilo: dos horas, el acetato de cedrilo: cuatro horas, los isovalerianatos: seis horas. La determinación se hizo sobre la misma muestra que se empleó para el índice de ácido y a la que se agregó 10 ml. de K.OH 0,5 N.

Peso muestra	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	Índice de
	blanco	muestra	consumidos	éster
g.	ml.	ml.	ml.	
5	9,79	7,37	2,42	13,57

En todos los casos se ha efectuado la corrección por el factor de las soluciones usadas.

Índice de saponificación:

Es el número de miligramos de K.OH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres y saponificar los ésteres de 1 gramo de aceite esencial.

Índice de	Índice de	Índice de
ácido	éster	saponificación
3,92	13,57	17,49

Determinación de alcoholes.

En los aceites esenciales pueden hallarse presentes alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Los métodos de valoración se fundan en la esterificación mediante distintos radicales ácidos o sus derivados (anhídridos o cloruros), variando las condiciones y el catalizador usado.

Los alcoholes pueden encontrarse en el aceite esencial, libres o combinados, como ésteres.

a) Determinación de alcoholes totales:

Comprende alcoholes primarios, secundarios y terciarios, libres y combinados.

Se aplicó el método de Flore, adoptado por la "Essential Oil Ass. of U. S. A.

Técnica: (87).

En un erlenmeyer de 125 ml. con tapa esmeril se colocan, enfriando con hielo, 10 ml. del aceite esencial (secado previamente con  $\text{SO}_2\text{Na}_2$  anhidro) y una vez bien frío se agregan 20 ml. de dimetilánilina (libre de monometil anilina) susceptible de acetilarse), se mezcla bien y se agregan 8 ml. de cloruro de acetilo y 5 ml. de anhídrido acético (sirve como disolvente, para evitar la cristalización de la masa reaccionante). Se enfría unos minutos, y deja, luego, a temperatura ambiente por media hora; se sumerge en baño de agua a  $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , por 3 horas. Luego, el aceite acetilado se lava con 75 ml. de agua helada, por 3 veces y después con porciones de 25 ml. de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  al 5%, para eliminar la dimetil anilina y con solución de  $\text{Ca}_2\text{Na}_2$  al 10%, para eliminar el ácido y finalmente, con agua destilada, hasta neutralidad. El aceite se seca con  $\text{SO}_2\text{Na}_2$  anhidro y se determina su índice de éster, según el procedimiento indicado para los ésteres.

Se aplica la siguiente fórmula para calcular el porcentaje de alcoholes totales, expresándolo en el alcohol predominante.

$$\% \text{ de alcoholes totales, expresado en } N = \frac{a \times N}{20(s - 0,021 \times a)}$$

siendo:

**a:** número de ml. de álcali 0,5 N. necesarios para saponificar el aceite acetilado.

**N:** peso molecular del alcohol predominante.

**s:** peso del aceite, en gramos.

**0,021** peso que se incorpora al aceite durante la acetilación, por ml. de solución de álcali 0,5 N. gastado (es decir, peso del radical acetilo menos un H que pierde el alcohol por ml. de solución 0,5 N.).

Otras veces, cuando son varios los alcoholes presentes, el resultado se expresa como índice de éster, después de acetilar.

$$\text{I. E.} = \frac{28,05 \times a}{s} \quad (\text{después de acetilar})$$

Cuando el aceite contiene una cantidad grande de ésteres, se aplica otra fórmula para calcular el porcentaje de alcoholes libres, teniendo en cuenta el contenido en ésteres.

$$\% \text{ alcohol } N, \text{ libre} = \frac{d \times N}{561,04 - 0,42 d}$$

donde:

**d:** diferencia entre los índices de éster antes y después de acetilar.

**0,42:** corrección por el  $\text{CH}_3\text{-CO-}$ , es decir que esta fórmula es válida cuando los ésteres son acetatos.

Para el mismo caso, cuando se desea calcular el porcentaje de alcoholes totales, se aplicará la fórmula:

$$\% \text{ alcoholes totales} = \frac{a \cdot N}{20(s - 0,021 a)} \cdot (1 - 0,001 e)$$

donde:

**0,001 e** es la simplificación de la expresión:  $\frac{42,04 \cdot e}{100N + 42,04}$

y **e** es el contenido % de éster:

$$\% \text{ de éster} = \frac{N \cdot \text{I. E.}}{561,04} = \frac{a \cdot N}{20 \cdot s}$$

Peso muestra	Peso molecular	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.
	alcohol M.	blanco	muestra	consumido
g.	g.	ml.	ml.	ml.
6,51	154	19,89	9,29	10,6

I.E. antes	I.E. después	diferencia	alcohol M
acetilar	acetilar	d	libre
—	—	—	%
13,57	45,67	32,10	9,02

Peso muestra	Peso molecular	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.
	alcohol M	blanco	muestra	consumido
g.	g.	ml.	ml.	ml.
6,51	154	19,89	9,29	10,6

alcoholes totales
%
12,98

El porcentaje de alcohol libre, M ha sido calculado como boricol. Aplicando la corrección en el porcentaje de alcoholes totales, por el porcentaje de éster calculado como acetato de boricol:

Peso muestra	Peso molecular	F.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.
	éster M	blanco	muestra	consumido
g.	g.	ml.	ml.	ml.
5	196	9,79	7,37	2,42

ésteres, M
%
4,74

Alcoholes totales	Esteres (acetatos)	Alcoholes totales, corregido
%	%	%
12,98	4,74	12,85

**Determinación de alcoholes libres:**

**Alcoholes libres primarios y secundarios:**

Para ambas determinaciones se aplicó la ftalización conducida en distintas condiciones.

**a) Alcoholes libres primarios:**

**Técnica:** (88).

En un baloncito adecuado con boca esmerilada y refrigerante a reflujo, se calientan 2g. del aceite esencial, previamente secado con  $\frac{50}{4}$  Na<sub>2</sub> anhidro, con 2g. anhídrido ftálico puro (bien pulverizado) y 2 ml. de disolvente adecuado (benzol). Se calienta sobre baño de agua, a 100°C, por 2 horas, agitando frecuentemente. Se deja enfriar a temperatura ambiente por media hora. Se agregan 60 ml. de solución acuosa de 0,01 N, 0,5 N, exactamente medidos. Se tapa y se agita por 10 minutos, para llevar el anhídrido ftálico no combinado a ftalato de potasio (debe disolverse todo el anhídrido ftálico en exceso: en caso contrario seguir agitando, ayudándose con una varilla de vidrio). Se titula el exceso de álcali con HCl 0,5 N, empleando como indicador la fenolftaleína. Se lleva un ensayo en 'blanco' con anhídrido ftálico para determinar su título.

El cálculo se hace así:

$$\% \text{ alcohol } 1^{\circ} \text{ N.} = \frac{M (b-a)}{20 \times s}$$

M: peso molecular del alcohol primario

s: peso de la muestra en gramos.

número de ml. de K.OH 0,5 N. requeridos para la cantidad de anhídrido fólico agregado.

número de ml. de K.OH 0,5 N. usados en la titulación.

La determinación se efectuó sobre 5g. previendo que el porcentaje en alcoholes primarios de la esencia es bajo.

Peso muestra	K.OH 0,5 N. blanco	K.OH 0,5 N. muestra	K.OH 0,5 N. consumido	Alcohol primario
g.	ml.	ml.	ml.	%
	b.	a.	b-a	
5	53,515	49,340	4,175	6,42
5	53,515	48,667	4,848	7,46

El porcentaje en alcohol primario está calculado como normal.

b) alcoholes libres primarios y secundarios:

Técnica: (39).

Se conduce la fitalización sin disolvente y a 125°-130°C, sobre baño de aceite mineral, durante 2 horas. En este caso suele observarse que sublima anhídrido fólico y se deposita alrededor de la boca del baloncito y comienzo del tubo refrigerante, por lo cual, conviene agregar el álcali por la parte superior del tubo, de modo que al caer arrastre y disuelva el anhídrido fólico; luego, se hace caer algo de agua destilada para llevar todo el álcali al balón. Se hace la valoración del exceso de álcali y los cálculos como antes.

Los alcoholes libres secundarios, se determinan por diferencia entre esta valoración y la anterior.

Peso	g.	ml.	N.º de N.
muestra	bianco	muestra	consumido
g.	al.	ml.	ml.
	b.	a.	b-a.
5	53,515	46,936	6,585
5	53,515	48,061	5,454

Alcoholes primarios y secundarios	Alcoholes primarios	Alcoholes secundarios
%	%	%
10,14	7,46	2,68
8,39	6,42	1,97

el porcentaje en alcohol secundario está calculado como borneol.

#### Determinación de productos carbonílicos:

Esta determinación se hizo siguiendo el método de Bryant y Smith.

Técnica: (90).

#### Reactivos:

a) solución 0,5 N.º de clorhidrato de hidroxilamina puro, en alcohol de 60º, neutralizado al azul de bromofenol, a color verde azul.

b) solución 0,5 % de NaOH, en solución de alcohol de 90º, libre de aldehídos, que se titulará en el momento de uso.

c) solución de indicador preparada con 20 ml. de piridina y 10 ml. de solución al 1% de azul de bromofenol, llevada a 1 litro con alcohol etílico de 56º, libre de aldehídos.

#### Procedimiento:

En un erlenmeyer, con tapa o de boca esmerilada (si se va a calentar a reflujo) se coloca una cantidad adecuada (0,5 a 1 g. de componente carbonílico o la cantidad correspondiente del aceite esencial) del producto con 100 ml. de solución indicadora, ajustando el pH al "blan-



co paralelo, luego, se agrega a cada uno 35 ml. del reactivo (a) y se 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 Na. OH, 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 es necesario hacerla con luz natural.

El cálculo se hace así:

$$\% \text{ de producto carbonílico, } \frac{a \times M}{20 \times s}$$

donde:

a = número de ml. de Na. OH 0,5 N. necesario para neutralizar el HCl liberado en la oxidación, hasta color del blanco.

M = peso molecular del producto carbonílico.

s = peso de la muestra en gramos.

En vez de expresar los resultados en un solo componente carbonílico, conviene, cuando son varios los presentes, calcular el porcentaje en grupos carbonílicos (=C).

$$\% \text{ de } =C = \frac{\text{ml. álcali } 0,5 \text{ N} \times 28}{20 \times s}$$

De acuerdo con las reacciones generales de aldehídos y cetonas, los =C presentes corresponden a cetonas (ver pág. 56). Además por los puntos de fusión de las 2-4 dinitrofenilhidrazonas y semicarbazonas, respectivamente, obtenidos, parece que están presentes varias cetonas por lo que el valor hallado ha sido expresado solamente en porcentaje de grupo carbonílico (ver pág. 58).

peso	NaOH 1,5 %	Grupo carbonílico
muestra	consumido	
g. 1,020	ml. 1,95	2,6

II-PARTE EXPERIMENTAL

C). AISLAMIENTO E INVESTIGACION DE LOS  
COMPONENTES PRINCIPALES.

	Pág.
Investigación de aldehídos y cetonas	56
Investigación de alcoholes libres	61
Investigación de hidrocarburos	64
Investigación de ácidos	80
Investigaciones en el residuo de la destilación analítica	81

C. ANÁLISIS E INVESTIGACIÓN DE LOS COMPONENTES  
PRINCIPALES.

Investigación de aldehídos y cetonas:

Sobre la esencia total se efectuaron reacciones generales de aldehídos y cetonas para establecer si en ella hay aldehídos y/o cetonas.

Reacciones para aldehídos:

a) Reacción de Schiff:

Técnica: (91).

Disolver unas gotas de esencia (o extracto anterior) en alcohol etílico de 96%, libre de aldehídos y agregar 1 ml. de fucsina decolorada con anhídrido sulfuroso (reactivo de Schiff):

si hay aldehídos aparece de inmediato coloración rojo violáceo, cuya intensidad está en relación directa con la cantidad de aldehído presente. Se hace un ensayo comparativo en "Blanco" usando sólo alcohol libre de aldehídos.

El ensayo fué negativo.

b) Reducción del  $\text{NO}_2\text{Ag}$  amoniacal:

Técnica: (92).

Reactivo de Tollens:

A una solución de  $\text{NO}_2\text{Ag}$  al 3% se agregan gota a gota y agitando, solución concentrada de  $\text{NH}_3$  hasta justa redisolución del precipitado de  $\text{Ag}$  formado.

Solución de esencia: tomar un ml. de esencia (o gotas de los extractos) y agregarle 1 ml. de alcohol libre de aldehídos. En un tubo de ensayos poner la solución del reactivo y adicionarle la solución de esencia, agitar y dejar en reposo. Lentamente aparece el espejo de  $\text{Ag}$ ; el proceso se acelera calentando. Se hace un "blanco" comparativo.

No se obtuvo formación del espejo de Ag.

Reacción para cetonas:

Reacción de Imbert: es una modificación de la reacción de Legal, siendo más sensible que ésta.

Técnica: (93).

Reactivo: nitroprusiato de Na: 10g, disueltos en ácido acético al 10% (en volumen): 100 ml.

Solución de esencia: 1 ml. (o gotas de los extractos), disuelto en 1 ml. de alcohol libre de aldehídos.

En un tubo de ensayos mezclar la solución de esencia con 15-20 gotas del reactivo. Se inclina el tubo y se vierte por las paredes del mismo 1 ml. de  $\text{NH}_3$  puro. De inmediato o en pocos minutos, de 5 a 10 minutos, se forma en el plano de separación de las dos capas un anillo violeta, que se va intensificando con el tiempo y que es tanto más intenso cuanto mayor sea la riqueza en cetona. A veces agitando el tubo, se forma más rápidamente el color violeta, el que pasa a toda la masa. Se hace un blanco comparativo."

El ensayo fué positivo apareciendo a los 10 minutos una capa violeta muy clara, cuya coloración se intensificó a los 20 minutos.

En resumen la esencia contiene cetonas.

Separación de productos carbonílicos: (94)

"Sobre 10-20 ml. de la esencia entera se efectúa la absorción de los aldehídos y cetonas con solución saturada de bisulfito de Na, calentando a intervalos sobre baño maría y agitando unas horas; se enfría y se separa la parte no absorbida con éter. A la parte que reacciona se le agrega álcali hasta reacción alcalina y se extrae luego con éter etílico. Se elimina el éter y se efectúan las reacciones de investigación de aldehídos y cetonas."

Se trabajó sobre 20 ml. de esencia, obteniéndose un precipitado muy escaso, amarillento y de aspecto aceitoso. Al agregar éter etí-

lico y calentar se disolvió, pero al eliminar el éter quedó aceitoso. Se agregaron 10 ml. de éter de petróleo y se calentó, se formó una goma que por nuevo agregado de éter de petróleo y calentamiento desapareció, obteniéndose al enfriar un precipitado cristalino, amarillento, no muy escaso. Se eliminó el éter a baño maría, el residuo se tomó con alcohol y sobre él se precipitó una 2-4 dinitrofenilhidrazona.

Las cetonas presentes se investigaron por formación de las 2-4 dinitrofenilhidrazonas y de las semicarbazonas correspondientes. De algunas 2-4 dinitrofenilhidrazonas se efectuó cromatografía en tiras (chromato strips).

a). Precipitación de las cetonas con sulfato de 2-4 dinitrofenilhidracina:

Técnica: (95).

Método de Shriner y Fuson: reactivo: se hace una pasta con 0,4g. de 2-4 dinitrofenilhidracina y 2 ml. de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  concentrado y se agregan 3 ml. de agua, gota a gota, agitando, hasta solución completa. A la misma, aún caliente, se adicionan 10 ml. de alcohol de 95%, libre de aldehídos. Si no queda completamente límpida, la solución se filtra antes de usarla.

Solución de aldehído: 0,5g. del compuesto carbonílico se disuelven en 20 ml. de alcohol de 95%, libre de aldehídos.

A la solución de aldehído se le agrega la solución del reactivo y se deja a temperatura ambiente. En general la cristalización se produce entre 5 y 10 minutos. Si así no ocurriese se deja estar por una noche. Excepcionalmente es necesario calentar a reflujo por unos minutos. Se recrystaliza de alcohol etílico, libre de aldehídos, o de acetato de etilo (en frío o en caliente).

Las determinaciones se efectuaron sobre la esencia tal cual, sobre el extracto carbonílico extraído con bisulfito y sobre distintas

fracciones.

Sobre la esencia tal cual se obtuvo un precipitado ligeramente anaranjado de p.de f: 243<sup>o</sup>-250<sup>o</sup>. Recristalizado en acetato de etilo y con alcohol frío de 96<sup>o</sup> dió p.de f: 241<sup>o</sup>-242<sup>o</sup>, que aplicando la corrección por columna emergente da p.de f: 251<sup>o</sup>.

En otra determinación efectuada sobre la esencia tal cual se obtuvo un precipitado marrón de p.de f: 173<sup>o</sup> y que en chromato strip aparenta ser un solo derivado.

La 2-4 dinitrofenilhidrazona obtenida sobre el extracto bisulfídico dió un precipitado marrón rojizo de p.de f: 98<sup>o</sup>. Recristalizado varias veces de acetato de etilo y con alcohol frío dió un precipitado escaso, rojizo, en partes marrón oscuro cuyo p.de f : 103<sup>o</sup>-104<sup>o</sup>.

sobre las fracciones:

Fracción.	Color	Recristalizado de	P.P. °C.	Observaciones
10	rojiza	alc. etílico (1) acet. etilo (3)	106	
11		"	190	
12	escasa rojiza	alc. etílico (1)	106	funde con descomposición. Al recristal. aparecieron puntos negros que hasta 210 <sup>o</sup> no fundieron.
13	pardo rojiza	acet. etilo (3)	132	en chrom. strip aparecen 2 bandas: una rojiza y otra anaranjada.
14	rojiza pardo	alc. etílico y agua	146 205	se formó una goma, en parte insol. en acet. etilo caliente; separada y lavada con alc. pp. y fundió a 106 <sup>o</sup>

15	amarillo pardo rojizo	acet. etilo(3)	248 245 118	insoluble en mezcla de acetato de etilo y alcohol.
----	-----------------------	----------------	-------------------	--

Los números entre paréntesis indican las veces que ha sido recristalizado el precipitado; los puntos de fusión anotados han sido corregidos por columna emergente.

**b) Recipitación de las cetonas con clorhidrato de semicarbazida:**  
**Técnica: (96).**

A una solución acuosa de clorhidrato de semicarbazida se agrega un equivalente molar de acetato de Na y a la solución resultante se agrega algo menos del equivalente molar del compuesto carbonílico. Puede ser necesario agregar algo de alcohol para obtener solución límpida. La semicarbazona generalmente cristaliza después de algunos minutos a temperatura ambiente, aunque a veces puede ser necesario mayor tiempo. Con algunas cetonas puede ser necesario calentar. Se debe luego, recristalizar de un disolvente adecuado: agua, alcohol o cetona.

Se trató de obtener la semicarbazona de los compuestos carbonílicos de la esencia tal cual. Recristalizada en alcohol de 70° al secarse dió una goma que con alcohol de 96° y calentando se disolvió, apareciendo al enfriar cristales amarillos que fundieron a 245°-246° con descomposición. Tratada otra vez con alcohol de 70° y calentando no se disolvió, lo mismo ocurrió con alcohol de 96°, p. de f: 245°, funde con descomposición; p. de f<sub>2</sub>: 268°.

Sobre la fracción 12 se formó una capa aceitosa al agregar el reactivo, la que por alcohol y enfriamiento dió un precipitado blanco muy escaso; su punto de fusión determinado sobre tela fué 23°.



En la saponificación correspondiente a la fracción 14 apareció también una capa aceitosa, que tratada con alcohol absoluto y calentando se disolvió, precipitando al enfriar un sólido amarillo verdoso muy escaso de p.de f: 225°. Lavada con alcohol de 70% dió p.de f : 231°-232°.

Investigación de alcoholes:

De acuerdo con los valores obtenidos en las determinaciones de alcoholes efectuadas sobre la esencia, ésta contiene alcoholes primarios y secundarios. Entre los primarios se trató de identificar nerol, en la esencia tal cual y en la fracción 10, con resultado negativo.

Sobre las fracciones 10; 11 y 12 se siguió la siguiente técnica para establecer de que alcohol se trata:

Determinar el índice de saponificación, neutralizar, llevar a medio alcalino con  $\text{CaH}_2$ , tomar la esencia no reaccionante con eter de petróleo liviano y sobre ella efectuar una ftalización para alcoholes primarios; titular, alcalinizar, separar el ftalato ácido de alcohol, tomar la esencia no reaccionante con eter y sobre ella efectuar una ftalización para alcoholes secundarios; separar el correspondiente ftalato ácido de alcohol. Identificar los alcoholes primarios y secundarios por el punto de fusión de los correspondientes ftalatos ácidos.

Fracción 10:

a) saponificación

Peso	F. 0.01 0,5 N.	F. 0.01 0,5 N.	F. 0.01 0,5 N.	Índice
muestra	blanco	muestra	consumido	éster
g.	ml.	ml.	ml.	
	b.	a.	b-a	
0,859	13,97	13,45	0,47	15,3
0,798	13,92	13,96	0,96	11,7

b) ftalizacion primaria :

Peso	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	Alcohol
muestra	blanco	muestra	consumido	primario
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a.	%
0,859	51,72	51,16	0,56	5,4
2,298	51,72	48,84	2,88	9,65

No se pudo determinar el punto de fusión del ftalato ácido porque no precipitó.

c) ftalizacion secundaria:

Peso	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	Alcohol
muestra	blanco	muestra	consumido	secundario
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a.	%
2,298	51,72	50,25	1,47	4,92

Tampoco pudo determinarse el punto de fusión del ftalato ácido de alcohol porque no precipitó.

Fracción II:

a) saponificación:

Peso	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	Indice
muestra	blanco	muestra	consumido	éster
g.	ml.	ml.	ml.	
0,946	13,92	12,89	1,03	30,54
3,204	13,92	10,88	3,04	26,61

b) ftalizacion primaria:

Peso	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	F.OH 0,5 N.	Alcohol
muestra	blanco	muestra	consumido	primario
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a.	%
0,946	51,72	49,35	2,37	19,3
3,204	51,92	51,07	1,85	4,4

Se obtuvo un sólido cristalino después de varios tratamientos con éter de petróleo en caliente, de p.d f: 170°C el que correspondería al pinocanfeol.

**c) ftalización secundaria:**

Peso	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	Alcohol
muestra	blanco	muestra	consumido	secundario
g.	ml.	ml.	ml.	%
	b.	a.	b-a	
0,946	51,72	49,59	2,13	17,33
3,264	52,92	--	--	--

En la primera determinación no se obtuvo precipitado; la segunda no pudo efectuarse.

**Fracción 12:**

**a) saponificación:**

Peso	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	Indice
muestra	blanco	muestra	consumido	éster
g.	ml.	ml.	ml.	
0,907	13,92	12,63	1,29	39,89
1,409	13,92	11,51	2,41	47,90

**b) ftalización primaria:**

Peso	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	Alcohol
muestra	blanco	muestra	consumido	primario
g.	ml.	ml.	ml.	%
	b.	a.	b-a	
0,907	51,72	49,35	2,37	20,12
1,409	52,92	50,39	2,53	13,82

De la segunda determinación se obtuvo un precipitado oleoso, que después de varios tratamientos con éter de petróleo en caliente tomó aspecto cristalino, de color marrón con pequeños puntos ne-

gros. Fue difícil determinar su punto de fusión pues a 251° parecería que hubiera fundido una parte, quedando los puntos negros y a 266° parece que fundió parte del resto.

**c) Fitalización secundaria:**

Peso muestra	K.OH 0,5 N. blanco	K.OH 0,5 N. muestra	K.OH 0,5 N. consumido	Alcohol secundario
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a	%
0,907	51,72	50	1,72	14,60
1,409	52,92	51,69	1,23	6,71

**Observaciones:**

En los cálculos se consideró en todos los casos el peso total de aceite. La segunda determinación se efectuó sobre mayor cantidad de muestra para tratar de obtener la precipitación del fitalato ácido de alcohol, por cuyo punto de fusión tratamos de individualizar el alcohol.

En todos los casos se han tenido en cuenta los factores de las soluciones.

Los alcoholes primarios han sido calculados como nerol y los secundarios como borneol.

En resumen, en la esencia de *Pinus Lambertiana* existen probablemente pinocarfeol y otros alcoholes, los que no han podido ser identificados porque los fitalatos ácidos o dieron puntos de fusión no definidos o éstos no están tabulados.

**Investigación de hidrocarburos:**

**α-pineno:**

De acuerdo con su temperatura de destilación 60,5° a 30 mm. de Hg. debería hallarse en las primeras fracciones.

Se preparó su nitrosocloruro siguiendo el método de Mellach (7) modificado por el Dr. Adolfo Montes.

Técnica: (97).

Se mezclan 1 ml. de hidrocarburo y 2-3 ml. de ácido acético glacial; se enfría con hielo y se deja que la masa solidifique. Se agrega, gota a gota, agitando y enfriando, nitrito de amilo, en cantidad igual a la del ácido acético, en esta última operación emplear de 10 a 15 minutos. Se deja 10 minutos en hielo y se agrega agitando 0,5 ml. de HCl concentrado, hasta que aparezca precipitado y luego un ligero exceso (0,2 ml. más). Dejar en frío durante 15 min. y filtrar. Se recristaliza disolviendo el precipitado en pequeño volumen de  $\text{CCl}_4$  frío y precipitando con algunas gotas de metanol. P.f: 115°.

La determinación se efectuó sobre las fracciones 1 y 2. En ambas fracciones se obtuvo un sólido, que en el caso de la fracción 1 dada su escasa cantidad no fue posible recristalizar, obteniéndose como p. de f: 101°, además fundió con descomposición.

Para la fracción 2 se obtuvo como p. de f: 108,5°, recristalizado y corregido.

$\beta$ -pineno:

El  $\beta$  pineno fue investigado también en las primeras fracciones, por formación de su nitrosocloruro.

Técnica: (98).

Se mezcla una parte de la fracción con 2 partes de ácido acético glacial y se enfría en mezcla frigorífica. Se agrega gota a gota 2 partes de nitrito de amilo, se enfría bien y se agrega gota a gota una mezcla de HCl y ácido acético (10 ml.). Se purifica en alcohol frío y se reprecipita de  $\text{CCl}_4$  con metanol.

P.f: 143°.

Se investigó en las fracciones 1 y 2 con resultado negativo en ambas.

Conclusión:

La esencia contiene  $\alpha$  pineno (fracciones 1 y 2), no así  $\beta$  pineno.

Dipenteno:

De acuerdo con su temperatura de destilación 79,5° a 30 mm. de Hg, se investigó en las fracciones 7 y 8 por formación del derivado tetrabromurado y del nitrosocloruro.

Técnica: (99).

Se disuelve 1 volumen del terpeno en 4 de eter y se enfría en mezcla frigorífica. Se agrega gota a gota 6,7 volúmenes de Br<sub>2</sub> a baja temperatura. Cuando se ha agregado todo el Br<sub>2</sub> se elimina el eter a temperatura ambiente. En el caso de terpenos puros, que son capaces de formar tetrabromuros sólidos, se inicia a los pocos minutos la formación de cristales. Se deja la mezcla por 1 o 2 horas. Sepárense los cristales y lívense con alcohol frío. Se recristaliza de eter.

P. f: 124°-125°.

La primera determinación que se efectuó sobre la fracción 7 no dió, posiblemente por haber eliminado el eter a baño maría. Se repitió la determinación sobre 2 ml. de la misma fracción. Después de algunos minutos de haber agregado el Br<sub>2</sub>, quedó un líquido rojizo del que se separó una masa muy viscosa, que lavada 4 veces con alcohol etílico frío y recristalizada luego en acetato de etilo caliente, no precipitó. Se evaporó el acetato con lo que la masa tomó aspecto menos viscoso y color amarillo-anaranjado. Se siguió agregando acetato de etilo caliente hasta solubilizarla completamente, agregándose luego alcohol frío para precipitar el derivado. Se repitieron los agregados de acetato de etilo caliente y de alcohol frío hasta obtener un precipitado amarillento que por recristalización en la misma forma dió un precipitado blanco abundante de p. de f: 116°; fundió con descomposición dando una masa rojiza.

Dicho punto de fusión corresponde al tetrabromuro de terpinoleno, luego la esencia contiene terpinoleno.

La determinación sobre la fracción 8 se efectuó sobre 1 ml. Una vez eliminado el exceso de  $Br_2$ , quedó un líquido blanco y un aceite. Separado el aceite y lavado con alcohol frío 4 veces y enfriado, se obtuvo una goma blanca. Esta, después de varios tratamientos con acetato de etilo caliente y calentando al mismo tiempo, dió, por agregado de alcohol frío, un precipitado blanco escaso con algunos puntos rojizos de p. de f:  $101^{\circ}$ - $104^{\circ}$ .

Dicho punto de fusión correspondería al del tetrabromuro de limoneno, de modo que en esta fracción estaría presente limoneno.

Se trató de confirmar su presencia, preparando el nitrocloruro (técnica pág. 65), cuyo p. de f:  $78^{\circ}$  o  $103^{\circ}$ - $104^{\circ}$ . Se repitió dos veces la determinación, sin que se obtuviera precipitado en ninguno de los dos casos.

#### Camphor:

Como su temperatura de destilación es  $66,85^{\circ}$  a 30 mm. de Hg, se lo investigó en las primeras fracciones como isoborneol.

#### Técnica: (100).

Se calientan 100 partes de la fracción por 2-3 horas a  $50^{\circ}$ - $60^{\circ}$  con 250 partes de ácido acético glacial y 10 partes de  $SO_2H_2$  al 50%, agitando frecuentemente. La mezcla que al principio forma 2 capas, se torna luego homogénea y desarrolla color rojizo. Se agrega entonces agua y se separa el acetato formado, que se lava repetidas veces con agua. Se saponifica luego por calentamiento con solución de 50g. de  $KOH$  en 250g. de alcohol, se elimina el alcohol y se agrega agua. El isoborneol precipita como masa pulverulenta que se recristaliza de éter de petróleo.

P. f:  $212^{\circ}$  (entubo cerrado).

Se suele formar algo de borneol (70%).

Se aplicó esta técnica a la fracción 5, pero al enfriar no precipitó sino que se formó una capa aceitosa. Dicha capa se la tomó

con eter etílico, se lavó con agua; se secó con  $\text{SO}_2\text{Na}_2$  anhidro, se eliminó suavemente el eter y se dejó enfriar. Sobre ella se efectuó una ftalimización para alcoholes secundarios, para separar el ftalato ácido de isoborneol.

Peso muestra	K.OH 0,5 N. blanco	K.OH 0,5 N. muestra	K.OH 0,5 N. consumido	Alc.prim. y secund.	Alc. sec.
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a	%	%
1,177	47,04	45,96	1,08	7,06	0,12

Para el cálculo del porcentaje de alcoholes secundarios se consideró como porcentaje de alcoholes primarios el promedio de las determinaciones de alcoholes primarios en la esencia total: 6,94%. Los alcoholes secundarios han sido calculados como isoborneol. Se siguió luego la técnica indicada para nerol (ver pág.78), obteniéndose así un precipitado que no fundió a  $250^\circ$ , lo que indicaría que en esta fracción no hay canfeno.

Como este método no dió resultado se ensayó la acetilación, según el método clásico.

Técnica: (101).

El primer método de acetilación usado, al que podemos llamar método clásico, usa como reactivo anhídrido acético puro y como catalizador acetato de Na anhidro (se prepara calentando hasta deshidratación acetato de Na cristalizado, y luego hasta fusión; se vuelca sobre una superficie lisa fría y luego se pulveriza).

La reacción se debe llevar a cabo en condiciones estrictas de sequedad y es preciso que el aceite esencial sea secado previamente con  $\text{SO}_2\text{Na}_2$  anhidro y filtrado por filtro seco.

En el baloncillo de acetilación se colocan 10 ml. del aceite esencial seco, con 10 ml. de anhídrido acético y 2g. de acetato de Na



anhidro en polvo. Se adapta el tubo refrigerante y se hace hervir suavemente por una hora, exactamente, sobre baño de arena o calentador eléctrico. Se deja luego enfriar por 15 minutos y por el extremo del tubo refrigerante se vierten 50 ml. de agua destilada, se calienta sobre baño de agua por 15 minutos para transformar el anhídrido no combinado en ácido. Se pasa el aceite acetilado a una ampolla de decantación y se lava 2 veces con 10 ml. de agua destilada; el balón, pasando esas aguas a la ampolla. Se retira la capa acuosa y se lava la oleosa con porciones de 100 ml. de solución acuosa saturada de sal, hasta que el agua de lavado sea neutra al tornasol. Se trata la capa oleosa con  $\text{SO}_2\text{Na}_2$  anhidro y se filtra por papel seco. Si ha sido bien lavado no se gastaría más de 0,2 ml. de solución alcalina 0,1 N. para neutralizar el ácido acético libre. Luego se saponifica el aceite acetilado, según el procedimiento indicado para los ésteres.

Los cálculos se hacen así:

Si el aceite original contenía cantidad despreciable de ésteres, se calcula el porcentaje de alcoholes libres, expresándolo en el predominante con la fórmula:

$$\% \text{ en alcohol } M = \frac{a \cdot M}{20 \cdot (s - 0,021a)}$$

siendo:

a: ml. de álcali 0,5 N. necesarios para saponificar el aceite acetilado.

M: peso molecular del alcohol predominante.

s: peso del aceite acetilado empleado en la determinación.

0,021: el peso que se incorpora al aceite durante la acetilación por ml. de solución de álcali 0,5 N. gastado (es decir peso del radical acetilado menos un H que pierde el alcohol, por ml. de solución de álcali 0,5 N.)

La determinación se efectuó sobre la fracción 5.

Peso muestra	Peso mol. alcoh.3	N.O.M 0,5 N. blanco	N.O.M 0,5 N. muestra	N.O.M 0,5 N. consumido	Alcoh. M.
g.		ml.	ml.	ml.	%
6,198	154	13,92	2,62	11,30	14,59

El porcentaje de alcoholes está expresado en borneol.

Se obtuvo un precipitado oleoso que tratado con éter de petróleo y calentando dió un sólido amarillo pardusco que a 250° no fundió, carbonizándose. Nuevamente fué tratado con éter de petróleo en caliente, pero no se solubilizó formándose gomas que fueron imposibles de eliminar.

Como por este método tampoco se obtuvo ningún resultado se ensayó la siguiente marcha sobre las fracciones 23 y 4, respectivamente.

- a) acetilación según la técnica de Guenther (ver pág.67).
- b) saponificación: técnica pág.45.
- c) ftalización para alcoholes secundarios por varias horas (3-4 horas): técnica pág.51.
- d) separación de los hidrocarburos del ftalato ácido de isobornilo: técnica pág.78.
- e) determinación del punto de fusión del ftalato ácido de isobornilo.
- f) saponificación del ftalato y separación del alcohol (102).
- g) determinación del punto de fusión del alcohol.

Fracción 2:

Se trabajó sobre 8,5 ml. de esencia.

Después de saponificar el aceite y agregar agua según indica la técnica no precipitó el isoborneol, probablemente por exceso de hidrocarburos presentes, por lo que se tomó la capa oleosa con éter de petróleo liviano, se agregó el anhídrido ftálico y se eliminó el éter a erlenmeyer abierto, siguiendo luego con la ftalización.

Terminada ésta se alcalinizó para disolver el anhídrido ftálico en exceso y se extrajo varias veces con eter de petróleo liviano, se formaron 2 capas:

- a) capa superior: soluble en eter, contiene la esencia residual.
- b) capa inferior: soluble en agua, contiene el ftalato de alcohol y potasio, ftalato de potasio e K.OH en exceso.

Se acidificó la capa inferior, acuosa, para liberar el ftalato ácido de isoborneol y al agregar eter de petróleo liviano para extraerlo se separaron 3 capas:

- a) capa superior: etérea, después de proceder según indica la técnica se eliminó el eter a baño maría quedando una película aceitosa, que después de varios tratamientos con eter de petróleo en caliente dió un precipitado blanco sucio, escaso, cuyo punto de fusión fué difícil determinar. A 228° pareció observarse una gota, a 246° fundió en parte y el resto comenzó a oscurecerse: a 248° pudieron observarse gotas rojizas y el resto marrón oscuro.

P. de f : 254°.

Como el precipitado obtenido fué muy escaso, según se ha dicho, no se pudo continuar con la saponificación y separación del alcohol y con la determinación del punto de fusión de éste.

- b) capa intermedia: película aceitosa que también se formó en la determinación de canfeno en la fracción 5, es de color marrón rojizo. No pudo investigarse su naturaleza por ser poco abundante.

- c) capa inferior: contiene el ftalato de K y el K.OH.

### Fracción 3:

Se emplearon 10 ml. de esencia.

No se pudo obtener el acetato de isobornilo sino que se formaron 2 capas: una inferior, oscura, límpida y otra superior muy densa, oscura, aceitosa. Sobre esta capa se efectuó la saponificación según la técnica indicada. Tampoco en este caso precipitó el isoborneol, por lo que la capa densa, aceitosa se tomó con eter de petró-

leo, se agregó el anhídrido ftálico, se eliminó el éter a erlenmeyer abierto y se siguió con la ftalización. Después de separar el anhídrido ftálico no reaccionante y alcalinizar se formaron 2 capas: una superior, etérea, límpida y una inferior acuosa, más oscura, ligeramente turbia. Acidificando la capa inferior vuelven a formarse 2 capas: una inferior, blanquecina y otra superior rojiza, de aspecto aceitosa y que contendrá el ftalato ácido de alcohol. Para extraerlo se agregó éter de petróleo a esta capa, calentando suavemente, se formó un aceite muy denso rojo oscuro, con algunos puntos blancos y un líquido incoloro de reacción ácida al tornasol. Se trató varias veces con éter de petróleo en caliente, separando previamente la parte no miscible. Se obtuvo así un precipitado algo aceitoso, que recristalizado varias veces de éter de petróleo caliente, dió un sólido blanco. Fue difícil determinar su punto de fusión porque a 120° apareció una gota y a 146° comenzaron a aparecer puntos oscuros que continuaron hasta más de 250°, pero sin que fundieran totalmente.

Como el derivado sólo fundió en parte y el punto de fusión observado no corresponde al ftalato ácido de isobornilo, se trató de aislar el alcohol, saponificándolo.

Técnica: (103).

Se disuelve el ftalato ácido de alcohol en 5 ml. de alcohol etílico y se agregan 10 ml. de K.OH 0,5 N. alcohólico. Se saponifica durante una hora en baño de agua, a 100°C. Una vez enfriado se adiciona 50 ml. de agua y se extrae varias veces con éter etílico el alcohol saponificado. Se lava la capa etérea con agua (adicionada de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) hasta neutralidad; se seca con  $\text{CaCl}_2$  anhidro durante una noche, se filtra y se evapora el éter; queda como residuo el alcohol saponificado.

Se aplicó esta técnica pero sin resultado alguno.

Fracción 4:

Se trabajó sobre 10 ml. de esencia.

Como en el caso de la fracción 3, en lugar del acetato de isobornilo se formaron 2 capas: una inferior de aspecto lechoso y una superior densa, oleosa, de color marrón claro. Sobre ella se efectuó la saponificación, no precipitando tampoco el isoborneol, sino que el líquido se oscureció y se formó una goma; se agregó éter de petróleo y anhídrido ftálico y se eliminó el éter a erlenmeyer abierto como en casos anteriores. Después de efectuar la ftalización, al alcalinizar se separaron 2 capas: una superior límpida y una inferior más oscura, de aspecto turbio. Al acidificarla y agregar éter de petróleo se separaron nuevamente 2 capas: una inferior, ligeramente amarillenta y otra superior, un aceite muy denso, rojo oscuro. Esta capa fué tratada unas 10 veces con éter de petróleo en caliente, sin lograr conseguir que precipitara.

Como por todos estos métodos no pudo identificarse canfeno, se intentó aplicar a las primeras fracciones la técnica establecida por los Dres. Haydeé Hourquebie y Andrés Fortunato para separar pineno y canfeno por formilación.

Técnica: (104).

A 1g. de la esencia o de la fracción misma colocado en un erlenmeyer de boca esmerilada se agrega 1 ml. del reactivo (ácido fórmico de 98% con 10% de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  puro). Se agita esporádicamente por 10 minutos y luego se agregan 100 ml. de solución saturada de  $\text{ClNa}$  (con la que se enjuaga bien la boca del erlenmeyer y tubo refrigerante), se valora con solución 0,5 N. de  $\text{Na.OH}$  a la fenolftaleína. Se conduce un ensayo paralelo en blanco.

El porcentaje de esterificación del hidrocarburo se calcula así:

$$X = \frac{(a-b) \cdot N \cdot M \cdot f \cdot 100}{1000 \cdot p} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 6,806}{p}$$

donde:

x: porcentaje de esterificación.

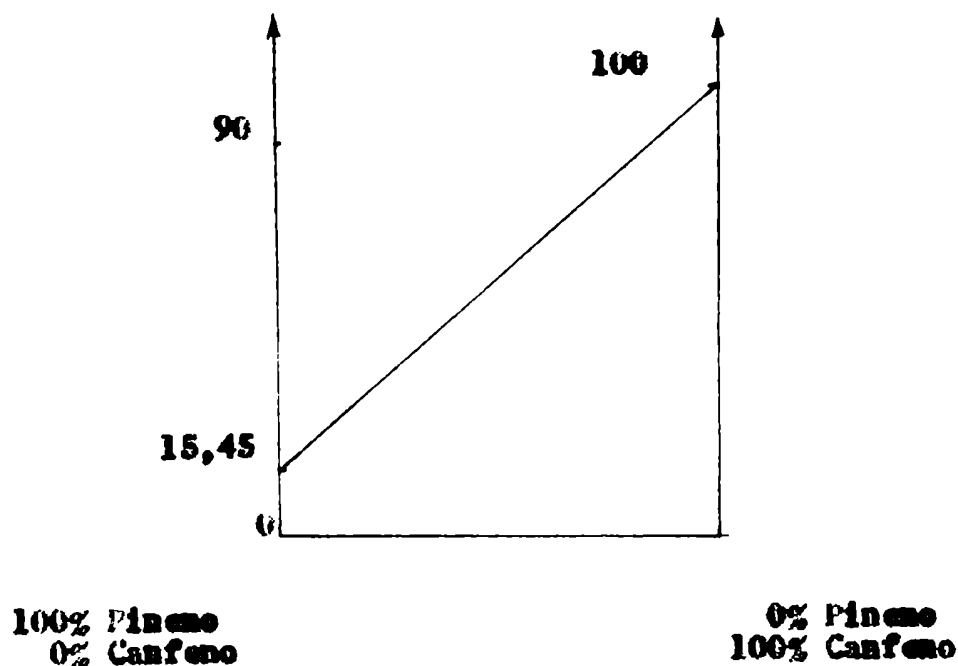
a: ml. de Na.OH de normalidad N y factor f gastados en el ensayo en blanco.

b: ml. del mismo álcali gastados para neutralizar el reactivo no combinado.

p: peso del terpeno analizado de peso molecular M.

El factor 6,806 corresponde a solución alcalina 0,5 N. y al canfeno.

Se construye un gráfico en el que figuran en ordenadas los porcentajes de esterificación y en abscisas los porcentajes de pineno y canfeno correspondientes.



Se determina canfeno con un error de 2 a 2,5% en más o en menos. Los porcentajes relativos en la mezcla se hallan trasladando al gráfico el porcentaje de esterificación encontrado en ordenadas hasta encontrar la recta que une los puntos 15,45 y 100 y bajando hasta el eje de abscisas.

Este método se basa en el hecho de que el canfeno se esterifica

en un 100% mientras que el pineno lo hace sólo en un 15,45%." La dificultad para conseguir en el comercio ácido fórmico 98%, llevó a ensayar una mezcla de ácido fórmico 87% con anhídrido acético.

El ácido fórmico utilizado se mezcló con el anhídrido acético en una proporción tal, como para combinar el exceso de agua del fórmico con el anhídrido acético. La mezcla contiene 100g. de ácido fórmico 87% por cada 73,6g. de anhídrido acético.

**Técnica:** (104).

1 g. de la muestra pesada en balanza de precisión en un erlenmeyer de tapa esmerilada es tratada con 1 ml. del reactivo (ácido fórmico y anhídrido acético en la proporción anteriormente establecida con 10% de ácido sulfúrico) y se agita durante 10 minutos a la temperatura ambiente; después de este tiempo de agitación se agregan 100 ml. de solución saturada de  $\text{ClNa}$ , enjugando la boca y la tapa del erlenmeyer con la misma.

Se titula con solución de  $\text{Na.OH}$  0,5 N, preparada en solución saturada de  $\text{ClNa}$ , usando fenolftaleína como indicador.

El ensayo en blanco se efectúa en condiciones similares.

El tiempo empleado para llegar al máximo de esterificación del pineno y del canfeno fué de 10 minutos.

Los ensayos fueron efectuados a temperatura ambiente, debido a las dificultades presentadas al trabajar a mayores temperaturas.

En estas condiciones se ha encontrado que el canfeno se esterifica un 97,6%, mientras que el pineno en las mismas condiciones lo hace en la proporción de 18,4%."

Se aplicó esta última técnica sobre las fracciones 1 y 2.

**Fracción 1:**

Peso	Na.OH 0,5 N.	Na.OH 0,5 N.	Na.OH 0,5 N.	Porcentaje
muestra	blanco	muestra	consumido	esterificac.
g.	ml. a.	ml. b.	ml. a-b.	%
1	39,68	34,95	4,73	32,9

Llevado este valor al gráfico se obtiene la siguiente proporción relativa de:

pineno	31,5%
cafeeno	18,5%

**Fracción 2:**

Peso	Na.OH 0,5 N.	Na.OH 0,5 N.	Na.OH 0,5 N.	Porcentaje
muestra	blanco	muestra	consumido	esterificac.
g.	ml. a.	ml. b.	ml. a-b.	%
1	39,78	34,03	5,75	25,9

Llevado este valor al gráfico se obtuvo:

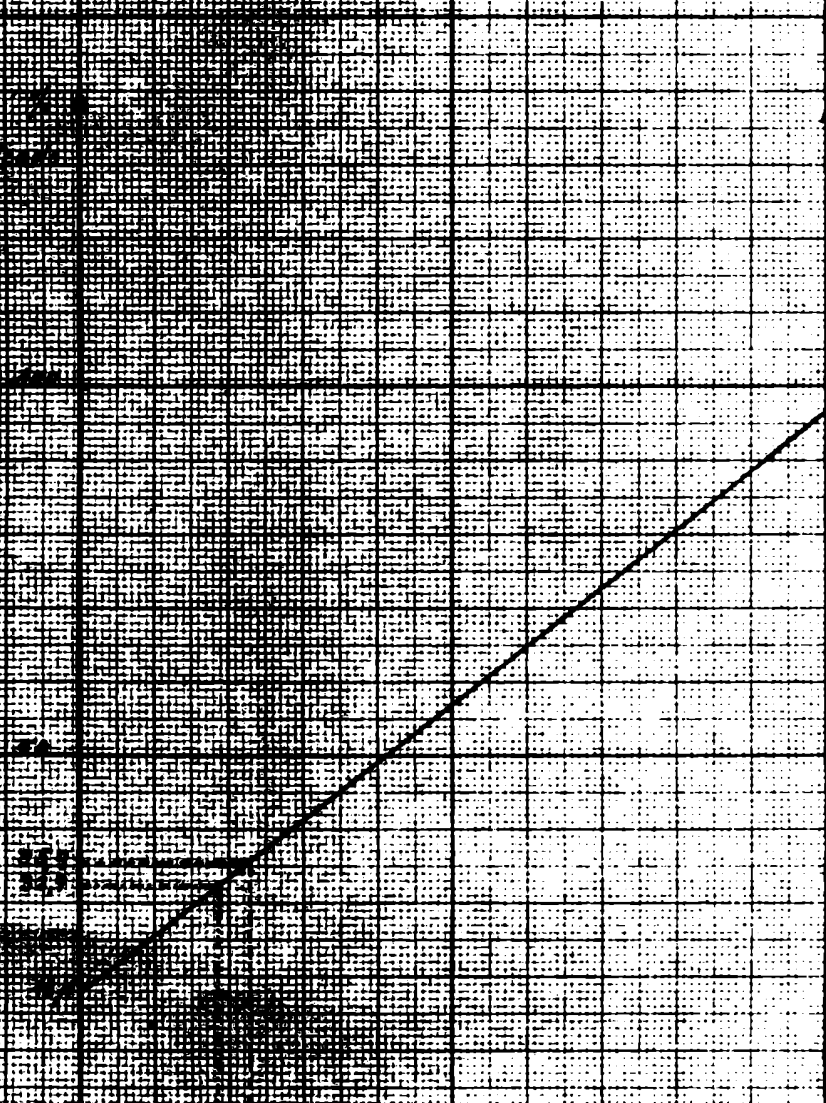
pineno	77,5%
cafeeno	22,5%

En ambos casos el factor  $f$  es igual a 1,027.

No fué posible confirmar estos resultados.



fracción 2  
" 1



100% San fern  
0% Pineno

100% San fern  
0% Pineno

*[Handwritten signature]*

Nerol:

Como su temperatura de destilación es 112/4° a 10 mm. se lo investigó en las últimas fracciones.

Técnica: (102).

"Luego de efectuar una ftalizacion para alcoholes primarios, según la técnica indicada en la pág. 50, se agrega K.OH 0,5N. hasta completa disolución del anhídrido ftálico en exceso. En la ampolla de decantación se extrae varias veces con eter de petróleo liviano:

a) capa soluble en eter: superior; contiene la esencia residual, lavar con agua, evaporar el eter y guardar.

b) capa soluble en agua: inferior; contiene el ftalato de alcohol y potasio, ftalato de potasio, K.OH en exceso. Se agrega solución diluida de HCl (aprox. N.), hasta ligera acidez al tornasol; se pone en libertad únicamente el ftalato ácido de alcohol, que es extraído con eter de petróleo liviano. Se lavan los extractos etéreos con agua hasta reacción neutra al tornasol, se seca con SO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> anhidro durante varias horas, se filtra, se concentra a pequeño volumen y se enfría con mezcla frigorífica. En esta forma precipita el ftalato ácido de alcohol, el que se recristaliza de eter de petróleo."

Se efectuó una determinación sobre la fracción 10.

Peso	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.	K.OH 0,5 N.
muestra	blanco	muestra	consumido
g.	ml. b.	ml. a.	ml. b-a.
0,857	51,72	51,52	0,2

Como la diferencia entre el blanco y la muestra es de sólo 0,2 ml. de K.OH 0,5 N, esto hace suponer que en esta fracción no hay nerol. Se ensayó esta técnica sobre la esencia total, tomando 10 ml. de

la misma. Al extraer el ftalato ácido de alcohol de la capa acuosa, acidificada, se formaron 2 capas; después de concentrar la capa etérea a pequeño volumen se obtuvo un precipitado aceitoso, que tratado varias veces con éter de petróleo en caliente y enfriado, dió un precipitado blanco, escaso, siempre aceitoso, de modo que no pudo determinarse su punto de fusión. Se preparó, entonces, la sal doble del ftalato de alcohol y plata. Para ello se trató el ftalato ácido con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido, luego con  $\text{NH}_3$  diluido para formar la sal de amonio y finalmente se precipitó por adición de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Se obtuvo un precipitado blanco que después de recristalizarlo varias veces de agua caliente, no fundió a  $250^\circ$ . Por consiguiente la esencia no contiene nerol.

#### $\alpha$ -felandreno:

Como su temperatura de destilación a 30 mm. de Hg. es  $81,9^\circ$  debería encontrarse en las fracciones 7 y 8.

Se trató de identificarlo preparando el derivado de adición con anhídrido maleico, según el método de Goodway y West (52).

#### Técnica: (108).

"Refluir durante media hora 10g. de  $\alpha$  felandreno (o fracción que lo contenga) con una solución saturada en éter etílico, de 5g. de anhídrido maleico. Se deja enfriar al aire, luego se coloca por 5 min. sobre hielo y por último 10-15 min. a temperatura ambiente. El precipitado se recristaliza en metanol"

P.f:  $126^\circ\text{C}$ .

La determinación se efectuó sobre las fracciones 7 y 8.

Se trabajó sobre 2 ml. de la fracción 7, a los que se agregaron 1,430g. de anhídrido maleico en solución saturada en éter etílico. Al enfriar precipitó un sólido blanco amarillento que recristalizado en metanol no volvió a precipitar. Se evaporó, entonces el metanol, el líquido tomó coloración marrón rojiza y un fuerte olor

fuerte muy parecido al de la esencia total. Se agregó eter etílico y como al enfriar el líquido tomó aspecto aceitoso, muy viscoso se agregó  $\text{CHCl}_3$  caliente; se repitió 3 veces este tratamiento sin conseguir que precipitara. Se agregó, luego, alcohol metílico disolviendo el aceite obtenido con  $\text{CHCl}_3$  caliente; después de tres tratamientos en esta forma continuó aceitoso.

Luego en esta fracción no debe haber felandreno.

De la fracción 8 se emplearon también 2 ml.

Al enfriar no precipitó, por lo tanto el felandreno tampoco existe en esta fracción.

#### Investigación de ácidos grasos libres:

La investigación se efectuó sobre la fracción 1, de la que se determinó previamente el "índice de ácido". (X)

Peso	Na.OH 0,1 N.	Índice
muestra	gastado	ácido
g.	ml.	
5	2,02	2,26

Luego se extrajeron los ácidos grasos libres con solución de  $\text{CO}_2$  E al 3% (6 extracciones de 50 ml.c/u); los ácidos quedaron separados en las soluciones acuosas como sales potásicas.

(X) Se acidificó para liberar los ácidos de sus sales sódicas y se tomó con eter de petróleo liviano, procediéndose luego a la extracción de los mismos.

Las soluciones alcalinas se concentraron a pequeño volumen y se trató de determinar ácido acético por formación de la p-toluidina correspondiente.

#### Técnica: Método de Farn (106).

Se coloca en un tubo de ensayo Pyrex 0,4g. de las sales de los ácidos grasos, 1 g. de p-toluidina y 0,4 ml. de HCl concentrado.

Se calienta media hora con micromechero, rodeando el tubo con una placa de amianto para evitar sobresaltos. Se enfría y se agregan 5 ml. de etanol hirviendo, vertiéndose todo sobre 50 ml. de agua caliente, hirviéndose hasta reducir el volumen a 10 ml. Se filtra en caliente, por filtro pequeño de papel, cristalizando en el filtrado la p-toluidida. Se puede recristalizar de agua caliente.  
P.f: 153°.

Se obtuvo un precipitado escaso de p.f: 150°.

Luego el ácido acético está presente en esta fracción.

#### Investigaciones en el residuo:

Aspecto: líquido muy viscoso.

Color: pardo oscuro.

Olor: aromático, semejante al de la esencia total.

Solubilidad:

en éter etílico: muy soluble, solución oscura.

" de petróleo: soluble, solución amarillenta

alcohol de 96°: soluble, solución amarillenta.

Sobre el residuo se trató de precipitar un nitrosocloruro, disolviéndolo con el mismo ácido acético glacial.

Al agregar  $\text{HCl}$  (ver técnica pág. 65) no precipitó, por lo que se agregó alcohol frío: se formó una goma que se solubilizó en  $\text{CHCl}_3$  caliente, se precipitó con alcohol etílico en frío apareciendo cristales en forma de agujas pardo rojizas. Repetido varias veces este tratamiento se obtuvo un precipitado amarillo rojizo de p.f: 115°. Solubilizado en  $\text{CHCl}_3$  y luego precipitado con acetato de etilo y alcohol etílico dió p.f: 111,6°-113,6°.

Dicho punto de fusión correspondería al nitrosocloruro de  $\alpha$  santaleno, de modo que en el residuo estaría presente este sesquiterpeno.

III-RESUMEN Y CONCLUSIONES

	pág.
A). Resumen de las características y composición del aceite estudiado	83
B). Conclusiones	86

A) ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL ACEITE  
ESENCIAL DE "PIRUS LAMBERTIANA NACIONAL".

Antecedentes:

Lugar de origen: Balcarce (Prov. de Buenos Aires).  
Época de la recolección: año 1949  
Método de obtención: destilación por arrastre con vapor de agua.

Caracteres físicos:

Caracteres organolépticos:

Aspecto: producto oleoso, límpido.

Color: amarillo verdoso.

Olor: a coníferas.

Peso específico 20°C/20°C 0,894

Residuo de evaporación: 8,83%

Índice de refracción  $n_D^{20}$  1,4748

Poder rotatorio a 20°C -0,4°

Solubilidad a 20° en alcohol etílico:

95% soluble en todas proporciones.

90% " 1:1

80% parcialmente soluble 1:10

Destilación fraccionada a presión reducida de 161,3g. de esencia:  
se obtuvieron:

7 fracciones a 30 mm. de Hg. de 63°C a 74°C.

1 fracción 20 69,5°C a 70°C.

3 fracciones " 10 " 65°C a 97°C.

4 " " 0-1 " 78°C " 113°C.

Residuo

Absorción en el ultravioleta:

Soluc. alcohol absoluto 5:10.000 no se observa máximo.

Caracteres químicos:

Indice de ácido:	3,92
" éster:	13,57
" " saponificación:	17,49

**Alcoholes totales (Piore)**

alcohol libre, M (borneol)	9,02%
alcoholes totales	12,98%

correctados por el % de ésteres: 4,74%.

calculados como acetato de bornilo 12,85%

Alcoholes libres primarios	6,42% y 7,46%
secundarios	2,68%    1,97%

**Cetonas**

como grupo carbonílico = CO %	2,6%
expresado en acetofenona	11,15%

Componentes:

hidrocarburos:

a) α-pineno en las fracciones 1 y 2.

b) canfeno?: probablemente acompañe al α-pineno (según datos obtenidos por formulación la proporción relativa es

	α-pineno	canfeno
fracción 1	81,5%	18,5%
2	77,5%	22,5%

c) limoneno: se obtuvo un derivado bromado de temperatura de fusión correspondiente al limoneno en la fracción 8.

d) terpipoleno: en la fracción 7 se obtuvo un derivado bromado de p. de f: 116°, que corresponde a este terpeno.

e) α-santaleno: en el residuo de la destilación se obtuvo un nitrosocloruro de p. de f: 111,6°-113,6°, que corresponde a este sesqui-terpeno.

Productos carbonílicos:



En la esencia se halló por oxidación un contenido en grupos  $=O$  de 2,6%, que expresado en acetofenona daría 11,15%. Tienen característica de cetonas y probablemente son dos o más las presentes.

a) en la fracción 15 se obtuvo una 2-4 dinitrofenilhidrazona de p. def: 248°-249°, que corresponde a la acetofenona.

b) en fracciones anteriores (10-12) se obtuvo una 2-4 dinitrofenilhidrazona de p. de f: 106°; en la fracción 13 se obtuvo otra de p. de f: 132° que por cromatografía dió dos bandas.

Las semicarbazonas obtenidas de estas fracciones dieron p. de fusión altos (véase texto)

#### Alcoholes:

a) en la fracción 11 se obtuvo un ftalato ácido de p. de f: 126°, correspondiente a pinocampol (también corresponde su temperatura de ebullición y el hecho de ser levógiro, carácter que tiene también la fracción).

b) los derivados ftálicos de la esencia total no dieron p. de fusión definidos; lo que indicaría que hay otros alcoholes presentes.

#### Acidos:

a) en la fracción 1 se obtuvo una p-toluidida de p. de f: 150°, que corresponde al ácido acético.

B). CONCLUSIONES.

Nuestro trabajo ha tenido por objeto efectuar un estudio del aceite esencial de *Pinus Lambertiana* Nacional, no sólo desde el punto de vista científico sino también como una contribución al conocimiento de los aceites esenciales, y de las plantas en general, de nuestro país. La bibliografía existente sobre el tema es muy escasa y los artículos encontrados no dan muchos detalles. Hemos tratado de determinar las constantes físicas y químicas del aceite, aplicando los métodos clásicos ya en este tipo de análisis; y de establecer su composición. Las técnicas seguidas para la identificación de los diversos componentes, en su mayoría sólo son aplicables cuando los productos son puros o se encuentran en cantidad apreciable, por lo que se nos han presentado muchas dificultades ya que trabajamos con poca cantidad de muestra, faltándonos además, a veces, los reactivos necesarios. A pesar de ello hemos constatado la presencia de productos carbonílicos, dos o más cetonas según pudo establecerse por cromatografía, no mencionados en trabajos anteriores, aunque por las razones expuestas no pudimos establecer de que compuestos se trata. La esencia resultó rica en hidrocarburos terpénicos, principalmente, algunos de los cuales identificamos y también en alcoholes entre los que sólo pudimos individualizar pinocanfeol, dejando constancia de una serie de puntos de fusión que podrán ser aprovechados en futuros estudios.

1941

- (1) Millmore W. and Jackson B. A.: Handbook of Coniferae ,pág. 402.
- (2) Cooper: Sugar Pine and Western Yellow Pine in California ,  
For. Ser. Bull. 69 U.S. Dept. of Agric. (1906).
- (3) Jepson: Silva of California , 7 (1910); Hough, American Woods,  
vi, Nº 146, pág. 51 (1895).
- (4) Douglas David: Trans. Linn. Soc. of London, XV, pág. 497 (1837).
- (5) Wettstein R.: Tratado de Botánica Sistemática (1944).
- (6) Ullmann F.: Enciclopedia de Química Industrial , tomo V, pág.  
169.
- (7) Schorger A. G.: J. Ind. Eng. Chem., 6, (1914), pág. 894.
- (8) Allen's Commercial Organic Analysis: pág. 114.
- (9) Finomore : "Essential Oils", pág. 47.
- (10) Grignard V., Dupont G. y Loquin R.: "Traité de Chimie organique",  
tomo XVI, pág. 20-21 (1949).
- (11) Briggs Lindsay H. and Sutherland Maurice: J. O. Chem., 7 (1947),  
397.
- (12) Guenther E.: "The Essential Oils", pág. 54
- (13) Hutness W. and Mulliken S.: Identification of Pure Organic  
Compounds: Order I: pág. 573 (1941).
- (14) Tilden: J. Chem. Soc. 28 (1875), 514; 85 (1904), 766.
- (15) Wallach O.: Liebigs Ann., 252 (1889), 152; 258 (1890), 343.
- (16) Tschugaev: J. Russ. Phys. Chem. Soc., 39 (1907), 1330.
- (17) Thurber y Thielke: J. Am. Chem. Soc., 51 (1931), 1030.
- (18) Lynn: Ibid., 41 (1919), 364.
- (19) Berry, Macbeth y Swanson: J. Chem. Soc., 466 (1939), 1418.
- (20) Wallach O.: Liebigs Ann., 245 (1888), 251
- (21) Wallach and Otto: Ibid., 253 (1889), 251.
- (22) Lynn: Ibid., pág. 361, 368.
- (23) Thurber y Koll: Ind. Eng., 19 (1917), 739.
- (24) Agnew y Croad: Analyst 37 (1912), 295.
- (25) Guenther E.: obra citada, pág. 27.

- (26) Huntress E. y Sullivan S.: obra citada, pág. 574.
- (27) Wallach G.: Liebigs Ann. 286 (1895), 138.
- (28) Wallach G.: Ber. 40 (1907), 600.
- (29) Wallach G.: Ber. 40 (1907), 603.
- (30) Wallach G.: Liebigs Ann. 225 (1884), 318; 239 (1887), 3;  
257 (1889), 145.
- (31) Wallach G.: Liebigs Ann. 245 (1888), 267; 270 (1892), 175.
- (32) Wallach G.: Ber. 53 (1920), 1724.
- (33) Guenther E.: obra citada, pág. 174.
- (34) Von Soden y Zeitschel: Ber. 36 (1903), 265.
- (35) Von Soden y Treff: Ber. 39 (1906), 969.
- (36) Von Soden y Treff: Chem. Abt. 27 (1903), 897.
- (37) Béal: Bull. Soc. Chim. (4), 25 (1919), 452.
- (38) Guenther E.: obra citada, pág. 66.
- (39) Dertram y Sulbaum: J. Prakt. Chem. 11, 49 (1894), 1.
- (40) Meerwein y van Eester: Ber. 53 (1920), 1824; 55 (1922), 2500.
- (41) Lipp: Liebigs Ann. 382 (1911), 296; 399 (1913), 241; 402 (1914),  
343.
- (42) Hückel: Ibid. 549 (1941), 186; Chem. Abstracts 37 (1943), 1907.
- (43) Guenther E.: obra citada, pág. 41.
- (44) Wallach y Gildemeister: Liebigs Ann. 246 (1888), 283.
- (45) Baker y Smith: A Research on the Eucalyptus, 2<sup>ed</sup>, Sydney  
(1926), 413.
- (46) Smith, Hurst y Read: J. Chem. Soc. 123 (1923), 1657.
- (47) Wallach: Liebigs Ann. 336 (1904), 13.
- (48) Smith, Carter y Read: J. Chem. Soc. 125 (1924), 930.
- (49) Berry, Macbeth y Swanson: J. Chem. Soc. 466 (1939), 1418.
- (50) Biels y Alder: Liebigs Ann. 460 (1928), 98.
- (51) Birch: J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales.
- (52) Goodway y West: J. Soc. Chem. Ind. 56 (1937), 472, 7

- (53) Guenther E.: obra citada, pág. 62.
- (54) Kutovskii y Vinogradova: J. Prakt. Chem. 170 (1929), 41
- (55) Dupont: *Chimie et Industrie*, 8 (1922), 549; *Ann. Chim.* (16), 1 (1914), 184.
- (56) Austerweil: *Chimie et Industrie Spec.* № 603, Sept. 1926.
- (57) Dupont: *Bull. Inst. Min.* 269 (1919).
- (58) Kutovskii y Vinogradova: *Trans. Sci. Chem. Pharm. Inst. Moscow* № 22 (1930), 71; *Chem. Abstracts* 24 (1930), 593.
- (59) Lipp: *Ber.* 63 (1930), 411.
- (60) Allard y Julou: *Bull. Soc. Chim.* (4), 53 (1933), 599.
- (61) Richter y Wolff: *Ber.* 59 (1926), 1736.
- (62) Gasopoulos: *Ber.* 59 (1926), 2184.
- (63) Guenther E.: obra citada, pág. 114.
- (64) Hestädt: *Ber. Schimmel y Co.*, oct. (1910), 107; abril (1910), 185.
- (65) Guenther E.: obra citada, pág. 30.
- (66) Briggs y Sutherland: *Amer. Chem. J.* 39 (1908), 613.
- (67) Hultzsch: *Ber.* 72 (1939), 1189.
- (68) Guenther E.: obra citada, pág. 237.
- (69) Kutovskii y Vinogradova: *Chem. Abstracts* 23 (1929), 1717.
- (70) Wallach W.: *Terpene und Campher*, 2ª Ed. (1914), 244.
- (71) Guenther E.: obra citada, pág. 22
- (72) Godlevski: *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 31 (1899), 203; *Chem. Zentr.* 1 (1899), 1241.
- (73) Gaponenkov: *J. Gen. Chem. U. S. S. R.* 7 (1937), 994; *Chem. Abstracts* 31 (1937), 5346.
- (74) Von Braun y Lenke: *Ber.* 56 (1923), 1562.
- (75) Kule y Chabers: *J. Chem. Soc.* (1937), 152.
- (76) Wallach W.: *Liebigs Ann.* 225 (1884), 318; 239 (1887), 2.
- (77) Baeyer: *Ber.* 7 (1894), 448.

- (78) Bezsonoff: *Riechstoff Ind.* 13 (1938), 84.
- (79) Guenther E.: obra citada, pág.
- (80) Montes Adolfo L.: *Productos aromáticos*
- (81) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (82) Eilditch T.F.: *The Chemical Constitution of Natural Fats*,  
pág. 376.
- (83) Morton R.A.: *perf. Ess. Rec.* 20, 358 y siguientes (1919).
- (84) Van Es D. y Nykstra K.: *J. Pharm. Chim.* 25 (1937), 437/54 y 485/  
501.
- (85) Montes Adolfo L.: obra citada.
- (86) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (87) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (88) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (89) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (90) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (91) Gattermann L.: *Prácticas de química Orgánica*, pág. 228 (1945).
- (92) Kamm G.: *Qualitative Organic Analysis*, pág. 52 (1945).
- (93) Sánchez P.M.: *Curso de química Analítica Funcional de Medi-  
camentos Orgánicos*, pág. 536 tomo I (1941).
- (94) Montes Adolfo L.: obra citada.
- (95) Guenther E.: obra citada, pág. 812 tomo II
- (96) Montes Adolfo L.: obra citada.
- (97) Montes Adolfo L.: *Ibid.*, pág. 104.
- (98) Montes Adolfo L.: *Ibid.*
- (99) Montes Adolfo L.: *Ibid.*, pág. 129.
- (100) Guenther E.: obra citada, pág. 67
- (101) Montes Adolfo L.: obra citada.
- (102) Braun J.: *Tesis doctoral*, pág. 99
- (103) Montes Adolfo L.: obra citada.
- (104) Fortunato A. y Bourqueble H.: *Inst. Tecn. del Min. Ind. y Com.*,  
folleto serie A 224, 1952.

CONFERÈNCIES

(105) Braun J.: Tesis Doctoral, pág. 108.

(106) Kann v.: obra citada, pág. 166 (1930).

Adolfo Llorente

Sevillatalleres