

Tesis de Posgrado

Composición química del aceite esencial de *Laurelia Serrata*, Philippi, original de Neuquén

González, María Esther

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

González, María Esther. (1954). Composición química del aceite esencial de *Laurelia Serrata*, Philippi, original de Neuquén. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0786_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, María Esther. "Composición química del aceite esencial de *Laurelia Serrata*, Philippi, original de Neuquén". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0786_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

R e s u m e n
de la
T e s i s

Composición Química de

LAURELIA SERRATA, Philippi

María Esther González

- 1 9 5 4 -

R. 786.

Res: de Tesis 786

Resumen 786.

FOENBA

ACEITE ESENCIAL DE LAURELIA SERRATA (Philippi)

Origen de la muestra.

El aceite esencial fué proporcionado por la Dirección General de Cultivos Especiales. Personal de esa repartición obtuvo el material vegetal en la zona de Laguna Frías (Neuquén), en el mes de Marzo después de la floración, y fué clasificado por el Doctor José F. Molfino, del Museo de Botánica y Farmacología de la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires.

El aceite esencial se obtuvo por arrastre de tallos finos foliáceos con un rendimiento de 3,4 % sobre material seco.

Caracteres organolépticos.

Se trata de un líquido verde amarillento, muy aromático (cineol, linalol, eugenol) del olor distinto del laurel propiamente dicho.

Determinaciones físicas.

Peso específico a 20/20 C : 0,910

Índice de refracción a 17 C : 1,4787

Desviación polarimétrica a 18 C : $\alpha - 13^{\circ}, 10$

Residuo fijo a 100 C : 1,04 % en peso

Solubilidad en alcohol de 80 C : 1 vol. en 0,75 vol.

Absorción en ultravioleta de solución alcohólica al 2 o/000
máximo a 280 m μ ($K = 4,96$)

Destilación analítica.: se efectuó con columna rectificadora tipo Longenecker. Se destilaron 150 ml = a 136,5 g de muestra. Se llevó a cabo a presión reducida y se obtuvieron 19 fracciones. A cada fracción se le determinó el índice de refracción y la desviación polarimétrica, dato que con la temperatura de destilación de cada una permitió orientarse

CONABA

en la identificación de los componentes. También se determinó la curva de absorción en el ultravioleta de las fracciones 8, 11, 15 y 18 y la fracción 15 libre de fenoles, proporcionando datos que permitieron hacer valiosas deducciones.

Determinaciones químicas generales.

Índice de ácido : 2,3

Índice de éster : 4,73

Alcoholes totales (Fiore) en linalol : 51,41 %

Alcoholes libres en linalol : 49,8 %

Alcoholes primarios y secundarios (ftalizables) en
citronelol : 12,33 %

Cineol (Cocking) : 24,6 %

Fenoles (absorción alcalina bureta) : 9 %

Metoxilos (Seissel) : 7,11 %

Eteres de fenoles (como derivado mercúrico) en safrol: 31,6 %

Estos fueron ensayos sobre la esencia entera.

Estudio de las fracciones.

Fracción 2

Se investigó canfeno por su transformación en isoborneol y ftalización posterior de éste. No se consiguió determinar un punto de fusión neto, quedando por lo tanto sin caracterizar el canfeno.

Fracción 3

Se trató de identificar el α -pineno por medio del nitrosocloruro y el β -pineno por oxidación a ácido norpínico, en ambos casos los productos obtenidos no fueron los esperados, quedando por lo tanto descartado ambos hidrocarburos.

Fracción 4

Se identificó el cineol por los siguientes métodos:

a) producto de adición con resorcina P.F. 80 g - 85 g C

FOFNA

- b) Reacción de van den Driessen con ferrocianuro de potasio.
- c) Determinación cuantitativa por el método de Cocking, dió 57 % de cineol en la fracción.

Fracción 5

Se confirmó la presencia de cineol

Fracciones 7, 8 y 9

Se hallan constituidas por linalol que se investigó por su 3,5-dinitrobenzoato. P.F. 89 ° C

Fracción 11

Se identificaron:

- a) Safrol, por su derivado mercurico, P.F. 140° - 141° C , y por la curva de absorción en el ultravioleta.
- b) Eugenol, por la diferencia en el porcentaje de safrol obtenido del dato de metoxilos y del derivado mercurico.
- c) α -felandreno, por la preparación de la nitrosita de P.F. 118° - 119° C y un compuesto de adición con anhídrido maleico P.F. 127 ° C.

Fracción 13

Se identificó safrol por oxidación a piperonal y éste por su 2,4-dinitrofenilhidrazona P.F. 255° C y su semicarbazona P.F. 234° C.

Fracción 15

La espectrofotometría en el ultravioleta indicó ausencia de safrol y presencia de eugenol. La determinación de la curva en la fracción desfenolada permitió junto con la determinación del índice de metoxilo prever la existencia de éteres de fenoles. Se comprobó efectivamente la presencia de éste por transformación en ácido verátrico de P.F. 177° C y obtención del picrato de P.F. 115° C, usando en ambos casos

FOFNA

la fracción desfenolada.

Esta fracción contiene por lo tanto eugenol, metileugenol y aproximadamente 30 % de un compuesto oxigenado, aromático, que suponemos un alcohol.

Fracciones 16 a 19

Constituidos preferentemente por eugenol y metileugenol.

En la fracción 18 se caracterizó el eugenol por su 3,5-dinitrobenzoato P.F. 127 \varnothing - 128 \varnothing C.

Resíduo

Se determinaron alcoholes ftalizables (primarios y secundarios) obteniéndose un valor que expresado en santalol dió:

El ftalato ácido era de consistencia pastosa, por lo tanto se preparó la sal de estriquina dando un producto de P.F. 125 \varnothing - 127 \varnothing C., el alcohol cuya sal tiene el P.F. más próximo es el β -santalol (134 \varnothing - 135 \varnothing C).

Se preparó un picrato usando cloroformo cuyo disolvente dió P.F. 82 \varnothing C.

Sobre el resíduo libre de alcoholes se practicó una bromación obteniendo 2 derivados separables por su diferente solubilidad en alcohol, uno de P.F. 106 \varnothing C. y el otro 134 \varnothing - 136 \varnothing C. El de P.F. más bajo como también el picrato corresponden al dilapiol.

Mientras que para el derivado bromado de P.F. 134 \varnothing - 136 \varnothing se encontraron como probables el sclareol (alcohol diterpénico); un hidrocarburo diterénico: el isofilocladeno y el canforeno, hidrocarburo diterpénico monocíclico.

10778A

Componentes identificados

Cineol

α -Felandreno

Linalol

Safrol

Metileugenol

Eugenol

Dilapiol

Carlos Yonates

On Esther Gonzalez

1944

INTERNATIONAL AIR SERVICE

FLIGHTS TO CHICAGO, ST. LOUIS, & MEMPHIS

MEMPHIS OFFICE OF AIR SERVICE

MEMPHIS, TENNESSEE

Original in Memphis

7-815

786

MEMPHIS, TENNESSEE

1944

7-815



1954

1954

1954

FOFHA

Desco expresar mi sincero agradecimiento hacia el

Doctor **ADOLFO LEANDRO MONTES**

por el honor que me ha dispensado al aceptar el
padrinazgo de mi tesis, así como también las faci-
lidades que me ha brindado permitiéndome obtener
datos que requerían aparatos que no se hallaban a
mi alcance.

Sobre todo agradezco al Doctor Montes la
generosidad con que me ha orientado cada vez que
he necesitado recurrir a sus vastos conocimientos
y gran experiencia.

Es mi anhelo haber contribuido así a los
estudios que viene realizando desde hace años sobre
aceites esenciales provenientes de vegetales autó-
ctonos e cultivados en el país.

INDICE

	Pág.
<u>I. Antecedentes Bibliográficos</u>	
A) Botánicos	2
B) Químicos	5
<u>II. Trabajo Experimental</u>	
1. Muestra	9
2. Determinaciones físicas generales	10
Fase específico	10
Índice de refracción	10
Desviación polarimétrica	11
Residuo de evaporación	11
Solubilidad en alcohol	11
Destilación analítica	12
Espectrofotometría en el ultravioleta	16
3. Determinaciones químicas generales	24
Índice de ácido	24
Índice de éster	24
Alcoholes	25
Alcoholes totales	26
Alcoholes primarios y secundarios	28
Índice de metoxilo	29
Cineol (Martin & Harrison)	32
Fenoles	33
Derivado mercurico	34
Cineol (Cooking)	35
4. Identificación de los componentes.	
A. Estudio de las diversas fracciones	37
Fracción 2	37
Fracción 3	38
Fracción 4	39
Fracciones 7, 8 y 9	40

	Pág.
Fracción 11	41
Fracción 13	43
Fracción 15	45
Fracciones 16 a 19	47
Resúmen de la destilación	48
2. Características y propiedades de los componentes identificados	51
Cineol	51
Linalol	52
Safrol	53
Eugenol	55
Metileugenol	56
α -Felandreno	57
Dilapial	59
3. Resumen General	60
Conclusiones	62
Bibliografía	64

RESEARCH & ANALYSIS

A) DotónicasLaurelia serrata Philippi (Huehuén)Clasificación: (1)Reino: CormophytaDivisión: Antophyta (Fanerógamas)Subdivisión: AngiospermasClase: DicotyledóneasSubclase: ChoripetalaeOrden: PolycarpaeaeFamilia: MonimiaceaeDescripción:

Es un árbol alto, hasta de 10 a 12 m de altura y 0,50 m de diámetro.

En la República Argentina se desarrolla preferentemente en las gobernaciones de Neuquén y Río Negro. Pero aún en éstas no puede decirse que sea común sino por el contrario muy raro.

Las hojas son oval-oblongo-lanceoladas, de posición opuesta, acuminadas en el extremo, curvadas en la base, cortemente pediceladas, coriáceas, de color verde oscuro, emnegreciendo con el secado, hasta de 10 cm de largo por $3\frac{1}{2}$ cm de ancho; el limbo foliar es de borde serrado en casi toda su extensión, en el tercio inferior íntegro, emarginado, siendo los dientes bien conspicuos, agudos y erectos. Flores polígamas con somocia en pequeñas panículas racimosas apretadas en los axilas de las hojas superiores de las plantas. Flor masculina de receptáculo blanco con los pétalos

los ovales seriados (de 6 a 12) y los filamentos estaminales breves y con las anteras de conectivo brevemente apiculado, deshiscentes por valvas situadas en la parte superior, los interiores abortados o reducidos a estaminodios no pasando en total de 12. Las flores femeninas o hermafroditas con el receptáculo cupuliforme, ovoides cilíndrico, con numerosos carpelos libres, linear fusiformes pilosos y los estilos prolongados, óvulo erecto.

El material estudiado procede de Puerto Elost en el Lago Nahuel-Huapi, localidad cercana a la frontera argentino-chilena, donde lo coleccionó el señor N. Kolokolov, de la Dirección de Cultivos Especiales del Ministerio de Agricultura y Ganadería de la Nación, en el mes de Marzo después de la floración y fué clasificado por el Profesor José F. Solfino, Jefe Técnico honorario del Museo de Botánica y Farmacología de la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires, en cuyo herbario se conserva un ejemplar.

El tipo específico es de Valdivia (Chile), habiéndolo coleccionado en territorio argentino, entre otros, los botánicos Shottsberg y Haman, quienes verificaron la bondad de la especie Philippi, que fué publicada por vez primera en 1857. Más abundante en los mismos lugares es *Laurelia saspervirens* (A. et Pav.) Tul. (Thiudé)

Bibliografía:

Perkins, J. y Gilg, E. - *Coniáceae*, en A. Engler, *Pflanzenreich* IV, 101 (1901), 76.

- Perkins, J. - *Montiaceae*, en A. Engler, *Pflanzenreich*, IV, 101
(1911), 46.
- Hausman, L. - *La Forêt Valdivienne et ses limites*, *Trabajos del
Instituto de Botánica y Farmacología*, Nº 34 (1916),
54.
- Hausman, L. et Irigoyen, C.R. - *Catálogo de Phanérogamas de l'Ar-
gentine, Eucotylédones I* (1923), 750.
- Devoto, Franco E. y Rothkugel, Max - *Indice de la Flora Lefosa
Argentina*

B) Química

a) El Doctor Gustavo Fester (2a) publicó un estudio de la esencia de *Laurelia serrata* Bert. en los Anales de la Asociación Química Argentina.

Por entonces hizo el estudio separado de la esencia de corteza y de hojas. A la primera atribuyó el autor alta proporción de safrol, basándose en el olor de la esencia, el hecho de solidificarse por enfriamiento con hielo y sal, y el ámbito de destilación de 200° a 250° mientras para el safrol puro es 253° C.

La esencia obtenida de hojas no solidificaba por enfriamiento y su ámbito de destilación era más bajo de 180° a 255° C, por tanto el Dr. Fester llegó a la conclusión de que su porcentaje en safrol debía ser menor.

Los valores de las propiedades físicas observadas fueron:

Esencia de	d_{15}^{20}	n_D^{20}	Poder rotatorio	Índice de ácido	Índice de éster
corteza	1,0426	1,5218	-29,5'	-	6,9
hojas	0,9469	1,4963	-120,30'	1,4	9,3

b) Varios años después el mismo autor (2b) retomó el estudio de la esencia de la corteza publicando los resultados de su investigación en la "Revista de la Facultad de Ingeniería Química".

Los datos que el autor obtuvo para la destilación fraccionada fueron:

Fracción Nº	Volumen Fracción cc	Presión mm Hg	Temperatura Destilación ° C	n_D^{19}	Componente Identificado
1	3	4	45 - 80	1,4930	
2	18	4	80 - 95	1,5302	Safrol
3	4,5	3	72 - 86	-	Safrol
4	1	3	100 - 105	1,5168	Eugenol

La fracción Nº 2 fué tratada por el método oxidativo para investigación de safrol llegando al ácido piperonílico PE : 228° C. En la fracción Nº 4 se investigó metilcumarol por oxidación al ácido verático PE : 179° C. También supuso el autor la existencia de cineol en la fracción Nº 1, a causa del olor que percibió al someter al arrastre el extracto obtenido con solución de resorcina.

e) Como antecedente por su composición química puede mencionarse la esencia de *Laurus nobilis*. Es un líquido incoloro o ligeramente amarillento que tiene un olor agradable, parecido al olor del eucaliptol, y se asemeja en su sabor al aceite de cajeput, siendo además dulceazú. (3)

Sus propiedades físicas son:

Densidad (d_{15}^{15}) : 0,916

Rotación óptica (α_D^{20}) : -19,36

Índice de refracción (n_D^{25}) : 1,4661

Solubilidad en alcohol de 80° : 2,5 vol.

" " " " 70° : 10 "

Resúmenes en preparación p. 236

Resúmenes de observaciones en síntesis a 255 *mpu*

de síntesis a 275 *mpu*

Entre sus principales componentes figuran el α -pineno, geraniol, linalol, ácido salicílico, ácido valeriánico y eugenol.

23

FRANK SPENCER

1. Muestra

La muestra fué suministrada por la Dirección General de Cultivos Especiales del Ministerio de Agricultura. El material fué recolectado por personal especializado de esa repartición en el mes de Marzo después de la floración en la zona de Laguna Frías, Neuquén.

El Material vegetal fué clasificado por el profesor doctor José F. Wolfim, jefe técnico honorario del Museo de Botánica y Farmacología de la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires. El aceite esencial fué obtenido por el mismo personal por arrastre con vapor de agua de las hojas y parte del tallo que las soporta. El rendimiento fué de 3,4% sobre material seco.

El aceite esencial se presenta como un líquido oleoso, de color verde amarillento. El olor es muy aromático (cincol, linalol, eugenol) y distinto del laurel propiamente dicho (*Laurus nobilis*).

2. Determinaciones Físicas Generales

a) Peso específico (4)

Se determina mediante picnómetros de tamaño adecuado que permiten obtener datos exactos empleando poca cantidad de productos.

El peso específico de los aceites esenciales varía entre amplios límites para distintas especies de acuerdo a su composición, es alto, a veces mayor que uno, para los que son ricos en componentes aromáticos, nitrogenados y azufrados; bajo, próximo a 0.840, para los ricos en hidrocarburos monoterpénicos.

En este caso se utilizó un picnómetro de diez centímetros cúbicos de capacidad.

El valor hallado fué: 0,910 a 20°/20° C

b) Índice de refracción (5)

Es un dato sumamente útil, que guarda estrecha relación con la composición del aceite esencial y muy útil por ser aditivo para los componentes.

Depende de la temperatura que debe ser cuidadosamente controlada y de la longitud de onda de la luz. Se emplea en general refractómetro tipo Abbe que permite hacer determinaciones con aproximación de la cuarta cifra decimal y usar luz blanca, puesto que disponen de un sistema compensador para obtener el dato para la línea D en que se suele expresar.

Para la esencia de *Laurelia serrata* Philippi se obtuvo:

$$n_D^{17} = 1,4787$$

c) Desviación polarimétrica

Es también un dato muy importante en el estudio de estos productos, pues la mayor parte de los aceites esenciales y de sus componentes son ópticamente activos, es decir desvian el plano de polarización de la luz.

Se usó el polarímetro Lippich y luz de sodio a 18° C. La experiencia se realizó usando tubo de 4 cm³ y el resultado se ha corregido expresándolo para 10 cm³:

$$\alpha_{18}^D = -13,100$$

d) Residuo de evaporación

Por evaporación sobre baño de María hasta peso constante se obtuvo un residuo fijo de

$$1,04 \text{ g}$$

(se trabajó con 2 g de aceite esencial)

El dato hallado demuestra que el aceite esencial en estudio no contiene cantidad importante de productos polimerizados o fijos.

e) Solubilidad en alcohol

Se ensayó la solubilidad en alcohol de 80°, colocando 1 cc del aceite en tubo de ensayo y agregando desde bureta graduada el alcohol de 80° hasta obtener solución límpida. La determinación se hizo a 20° C y la relación obtenida de aceite y alcohol de 80°, en volumen fué

$$1 : 0,75$$

La solubilidad determinada indica que predominan en el aceite los componentes oxigenados.

f) Destilación analítica

Constituye uno de los métodos de análisis modernos más útiles para determinar la composición de los aceites esenciales.

Se efectúa mediante columnas de destilación fraccionada de alto poder de separación, por lo general de relleno compacto para obtener un elevado número de platos teóricos en una longitud mínima. Se realiza a presión reducida, que se gradúa de acuerdo a la naturaleza del producto a destilar, de modo que la temperatura de destilación no sea tan baja que dificulte la condensación de destilado ni tan alta que provoque alteración en el producto por pirogenación. El fraccionamiento se hace de manera de separar fracciones del menor ámbito posible de destilación, pudiéndose así obtener destilados de un solo componente. Por supuesto que esto está condicionado a la composición del producto ya que puede contener componentes de temperatura de ebullición muy próximas o que forman azeótropos no destruidos por la destilación fraccionada.

Se completa la destilación determinando para cada fracción su índice de refracción y se trazan las curvas de temperatura de ebullición (en ordenadas) en función de cantidad destilada (en abscisas) y de índices de refracción (en ordenadas) para cada fracción (5) (6)

De acuerdo al volumen de cada fracción obtenida se harán las determinaciones físicas (observación polarimétrica, peso específico, absorción en el ultravioleta, etc.) y químicas (índices de éster, de alcohol, investigación de fenoles, productos carbonílicos, etc.) y preparación de derivados de temperatura de fusión determinada para fines de identificación, guiándose por los datos obtenidos en la destilación analítica.

En este estudio se ha usado una columna de fraccionamiento tipo Longenecker facilitada por el Dr. Pedro Cattáneo.

Las características de la columna usada son las siguientes (7):

Se trata de una columna con relleno y calentada eléctricamente, del tipo descrito por Whitmore y Lux y modificada por Longenecker, provista con una modificación para reflujo total y un colector desmontable para el destilado. Longenecker describe así su columna y cabeza de columna (8):

La columna es enteramente de vidrio Pyrex, haciendo visible toda la operación. Mide 90 cm. de alto y su diámetro interno es de 17 mm. El relleno consiste de hélices de vidrio hasta una altura de sesenta centímetros. Para reducir la pérdida de calor y mantener el control de la destilación, se calienta la columna eléctricamente con un alambre o resistencia en espiral (Nicrom No 22) de quince pies de largo, arrollado sobre un tubo de Pyrex de 25 mm a lo largo de la sección rellena. Esta casisa de calentamiento está protegida y aislada por otro tubo

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

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

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

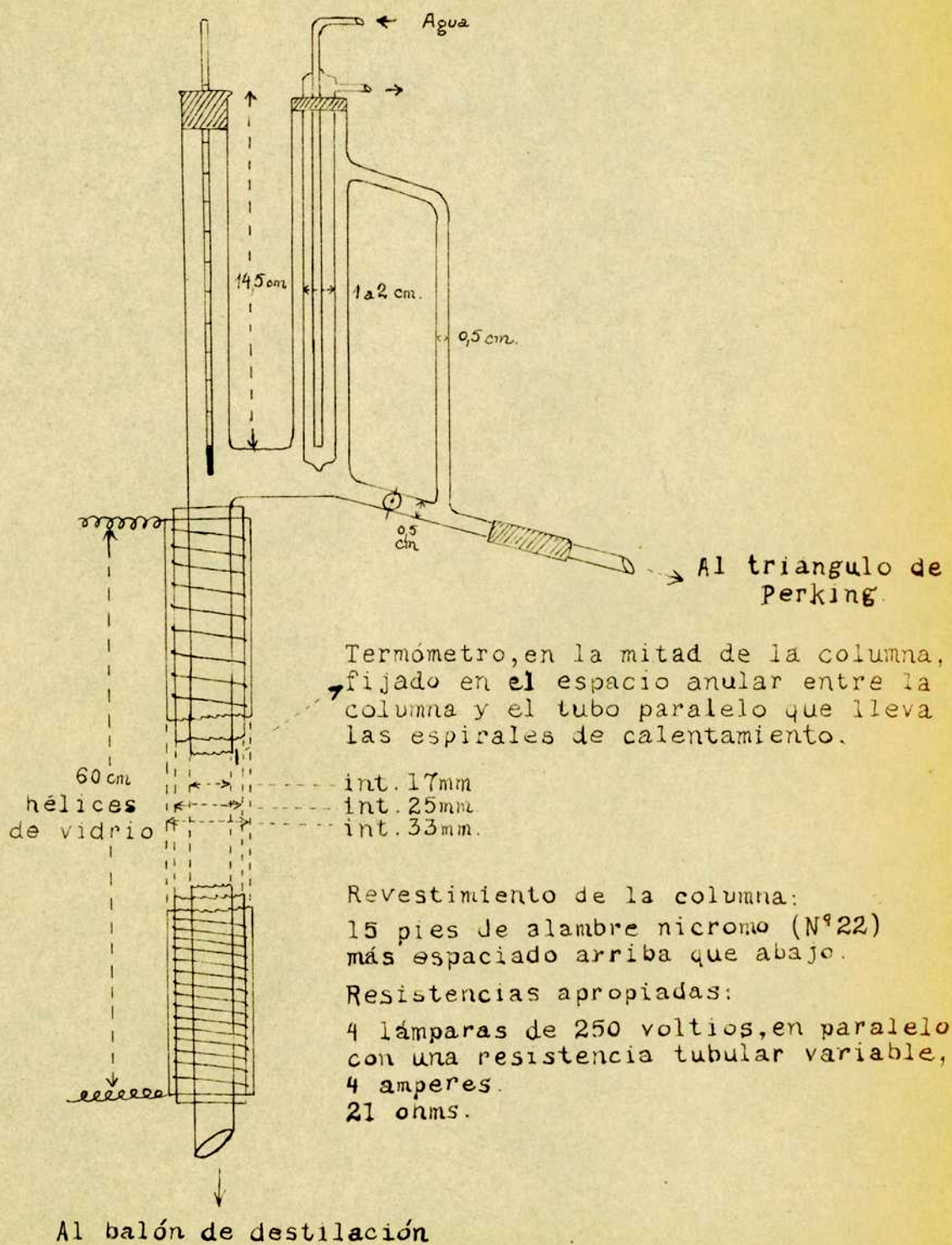
A continuación de la llave se conecta un triángulo de Perkin a los efectos de recoger fracciones y retirar los frascos en los que éstas se reciben, sin variar la presión en el interior de la columna.

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

A continuación se reproduce un dibujo de la columna de Longenecker, tomado de Hilditch (9).

El resultado de la destilación se transcribe en el cuadro siguiente. En el capítulo dedicado a la identificación de los componentes se describirán los ensayos efectuados con cada fracción.

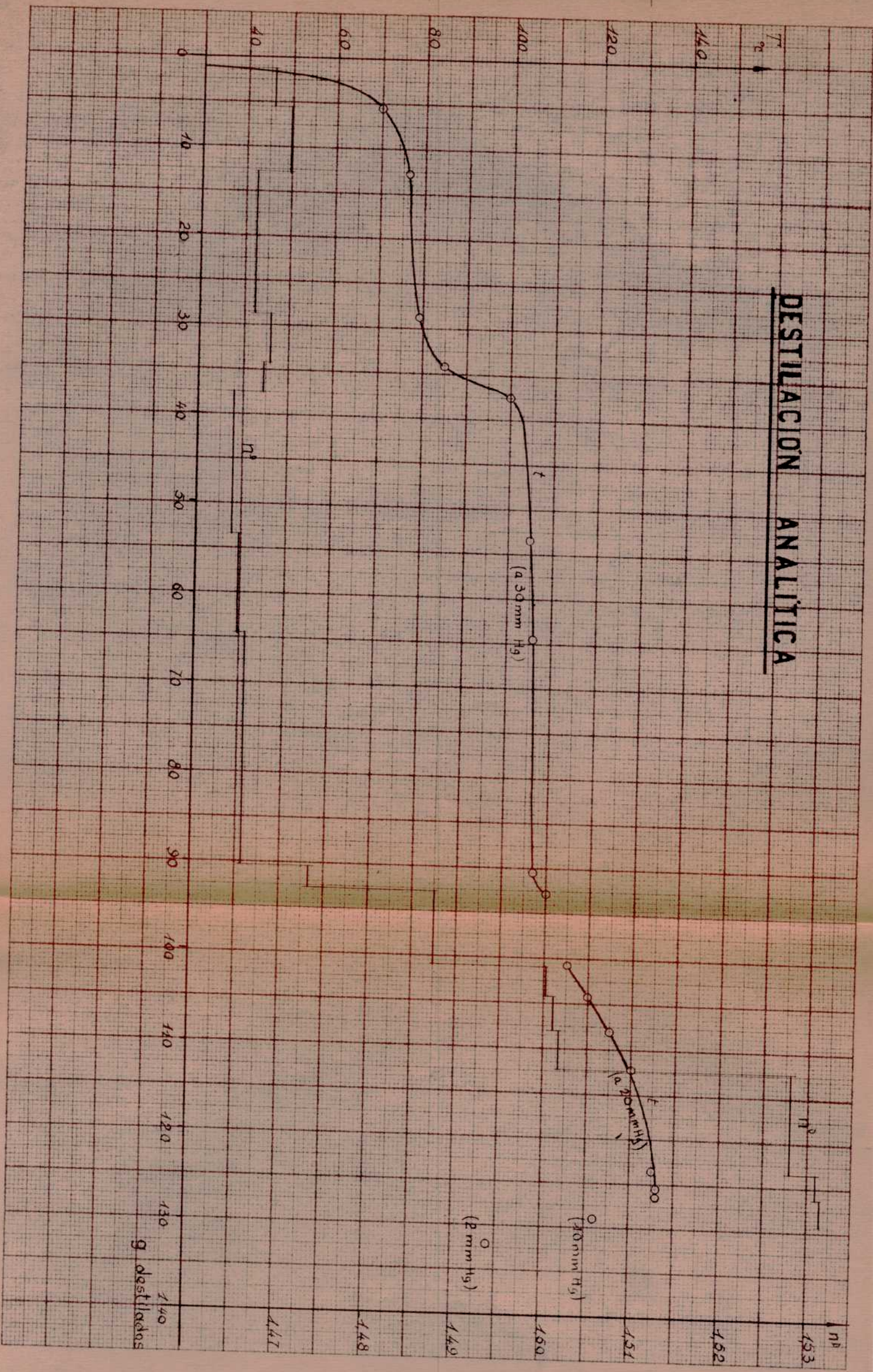
Columna Rectificadora tipo LONGENECKER



Destilación de 150 ml = 136.5 g de
aceite esencial de Lauralia serrata Philippi
a presión reducida (columna Longenecker)

Frac- ción	Peso g	Temp. destil. ° C	Pre- sión mm Hg	Temp. balón ° C	Temp. Columna ° C	n_D^{20}	α_D^{15}
1	1,2450	30 (agua) pasó algo vaselina llave	30	92	46		-14
2	4,1960	30 (agua) 65-70	30	115-135	55-75	1,4680	-14,60
3	7,1870	75-77,5 -76,5	30	137	77	1,4698	+ 2,0
4	16,0680	76,5-77,4 -79	30	137-142	80-85	1,4662	+15,68
5	5,5984	79-85	30	144	87-110	1,4680	- 0,40
6	3,1290	85-100	30	144	110	1,4672	- 3,16
7	16,1160	100-104 -105	30	144	110-120	1,4640	-16,24
8	11,0044	105-105,5 -106	30	146	120	1,4647	-18,36
9	25,8520	106,2-107	30	148-165	122-128	1,4657	-20,68
10	2,2450	107-110	30	167	130	1,4732	-37,60
11	8,3290	111-115	20	171	130	1,4875	-54,48
12	3,4302	115-120	20	117-184	130-140	1,5020	-22,72
13	3,4900	120-125	20	184	140	1,5110	- 6,0
14	4,3730	125-130	20	190	148	1,5176	-15,72
15	9,0800	130-135	20	195	150	1,5280	-21,72
16	3,6900	135-136	20	196	158	1,5310	-11,04
17	1,1200	136	20	198	158	1,5310	-
18	2,9100	122	10	200	165	1,5315	- 6,40
19	2,8750	98	2	205	180	1,2560	- 5,80
destil. amarillo		95-96	1		186		
residuo color verdoso						1,5085	

DESTILACION ANALITICA



Espectrofotometría en el ultravioleta

Aunque no adoptada universalmente hasta ahora, ya varios investigadores han usado y propuesto la espectrofotometría en el ultravioleta para estudiar la composición, caracterizar o descubrir adulteraciones en aceites esenciales. Tales p. ej. R.A. Morton que publicó un amplio estudio sobre el tema en 1929 (17), D. van Os & K.D. Dykstra en 1937 (18), J.R. Neves en diversas publicaciones (19), (20), (21), (22). D.T. Inglis & D.J. Hanahan propusieron un método para valorar cumarina y vainillina en mezclas (23) y J.V. Sale la utilizó para diferenciar esencias de limón obtenidas por expresión y por arrastre con vapor (24). Entre nosotros inició estudios de esta índole el Dr. A.L. Montes en 1951 (25) y ha proseguido aplicándola a diversos problemas, como el de aceite esencial de mentas (26).

Su aplicación se basa en la existencia de componentes activos en las esencias, que posean cromóforos en el ultravioleta, especialmente los fenoles, éteres de fenoles, aldehídos y cetonas que pueden por su presencia aún en concentraciones bajas conferir a los aceites curvas de absorción típicas.

Las leyes fundamentales de la espectroscopia son las:

1) de Lambert, que establece que si I_0 es la intensidad de la luz de longitud de onda determinada, que penetra a un medio dado de espesor d , I es la intensidad de luz emergente, su relación será:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = a d = D = K$$

siendo a el coeficiente de absorción

y D la densidad óptica

e es la extinción o absorbancia cuando $d = 1$ cm.

2) de Beer, que relaciona el coeficiente de absorción con la concentración de la sustancia absorbente expresando:

$$a = k \cdot c$$

$$\text{y que } I = I_0 10^{-kcd}$$

siendo

k = coeficiente de absorción específico

c = concentración de la sustancia en g/litro

d = espesor de la capa de solución en cm

se obtiene de ello

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

$$\text{y } e = \frac{D}{k \cdot d}$$

En muchos casos, especialmente en soluciones de un componente puro éste sigue la ley de Beer y es posible calcular su concentración mediante el valor de E hallado a una determinada longitud de onda, conocido el de la sustancia pura.

En otros casos, especialmente cuando se usa soluciones de la esencia entera, pueden interferir otros componentes sobre la absorción del principal y no seguir éste la ley de Beer en cuyo caso se recurre a artificios para corregir los valores de E y aproximarse a las condiciones ideales.

De acuerdo a la experiencia de los diversos investigadores

citados sería sumamente valiosa para el estudio de un aceite esencial la determinación de su curva de absorción tal cual y modificada cuando se pueden separar fácilmente algunos componentes, de estos aislados y de las fracciones de la destilación analítica, así como también de los derivados que se pudieran obtener de sus componentes.

Para el aceite esencial en estudio se determinaron curvas de absorción en el ultravioleta usando un espectrofotómetro Beckmann D.U. equipado con lámpara de hidrógeno y prisma y cubeta de cuarzo de 1 cm de diámetro, de la firma Squibb & Sons con la colaboración del Dr. Jorge Labat. Se usaron soluciones alcohólicas de concentración adecuada para obtener curvas completas y con máximos nítidos. Se transcriben en cuadro, los valores de E obtenidos indicando la concentración usada en cada caso y los valores de k calculados para aquellos valores de E y las concentraciones correspondientes.

Las curvas obtenidas para el aceite esencial y algunas fracciones de su destilación analítica se han agrupado en distintos gráficos de esta manera:

- a) del aceite esencial entero con la del eugenol puro
- b) las de las fracciones 8 y 11 con la del safrol puro
- c) la de la fracción 15 entera y de la misma desferrolada por tratamiento con hidróxido de potasio al 5% acuoso y la de la fracción 15 entera.

La curva de la esencia entera presenta un máximo notable a $260 \text{ m}\mu$ con un valor para k de 4,96. Por la presencia de eugenol

ya indicada por su olor característico y confirmado por su extracción con solución alcalina y por preparación del 3-5 dinitrobenzato se comparó la curva con la del eugenol puro que presenta su máximo a $200 \text{ m}\mu$ con un valor de $k = 19,6$.

La proporción de eugenol en la esencia de ser este componente el único activo hubiera sido, corregidos los valores de k para muestra esencia y para el eugenol puro por trazado de la tangente a la curva en los puntos correspondientes a $255 \text{ m}\mu$ y $300 \text{ m}\mu$ la siguiente

$$k_{\text{correg. eugenol}} = 17,6$$

$$k_{\text{correg. esencia}} = 4,06$$

y correspondiendo a k_{eugenol} al 100% resultaría para la esencia 25,06% de eugenol. La absorción en hidróxido de potasio al 5% que resultó de aproximado 9% contradice este resultado.

Por otra parte la determinación de la curva de absorción en el ultravioleta de la esencia libre de fenoles mantiene su máximo a $200 \text{ m}\mu$ lo que claramente indica la presencia de otros componentes activos. La determinación de metoxilos lo corroboró (se halló 7,11%), haciéndose sospechar la presencia de éteres de fenoles, lo cual fué confirmado al estudiar las fracciones de la destilación analítica (se identificaron safrol, metileugenol)

La curva de la fracción 8 no coincide ni se aproxima a la de su componente principal el linalol identificado por su 3-5 dinitrobenzato y propiedades físicas. Se supone modificada por la presencia de otros componentes no identificados.

Para la fracción 11 en cambio se obtuvo una curva muy semejante a la del safrol según podrá apreciarse en el gráfico Nº 2. Como para éste presenta máximos a 255 y 285 $m\mu$ para el safrol k corregido por trazado de la tangente entre 255 y 310 $m\mu$ resulta 32,75 y para la fracción 11 se obtiene 4,65. Dando al $k_{\text{safrol}} = 32,75$ la proporción 100% resultaría para la fracción 11 un contenido en safrol de 14,2%. Como existe una pequeña proporción de eugenol el contenido real en safrol debe ser menor, lo que se ha confirmado por la determinación de acetilo.

En el caso de la fracción Nº 15 se determinaron las curvas correspondientes a la fracción tal cual y libre de fenoles por absorción con hidróxido de potasio al 5%.

Se puede observar (gráfico Nº 3) una variación apreciable en el valor de E a 270 $m\mu$ por eliminación del eugenol, pero se mantiene elevado por la presencia de metileugenol, cuya existencia se ha confirmado a través de la obtención de varios derivados (véase capítulo de identificación de componentes) no aparece máximo a 255 m (del safrol).

Para la fracción 18 (gráfico Nº 3) se obtiene un máximo a 277 $m\mu$ y un valor de k corregido por trazado de la tangente a los puntos 255 y 300 $m\mu$ de 9. Calculando en eugenol, su componente principal, si recordamos que para éste $k_{\text{corregido}} = 17,6$, el contenido en ese fenol en la fracción sería de 56,8%.

Para el aceite esencial estudiado la espectrofotometría en el ultravioleta ha resultado útil para orientar y confirmar la presencia de varios componentes así como para apreciar la proporción en que se hallan presentes.

Gráfico No 1

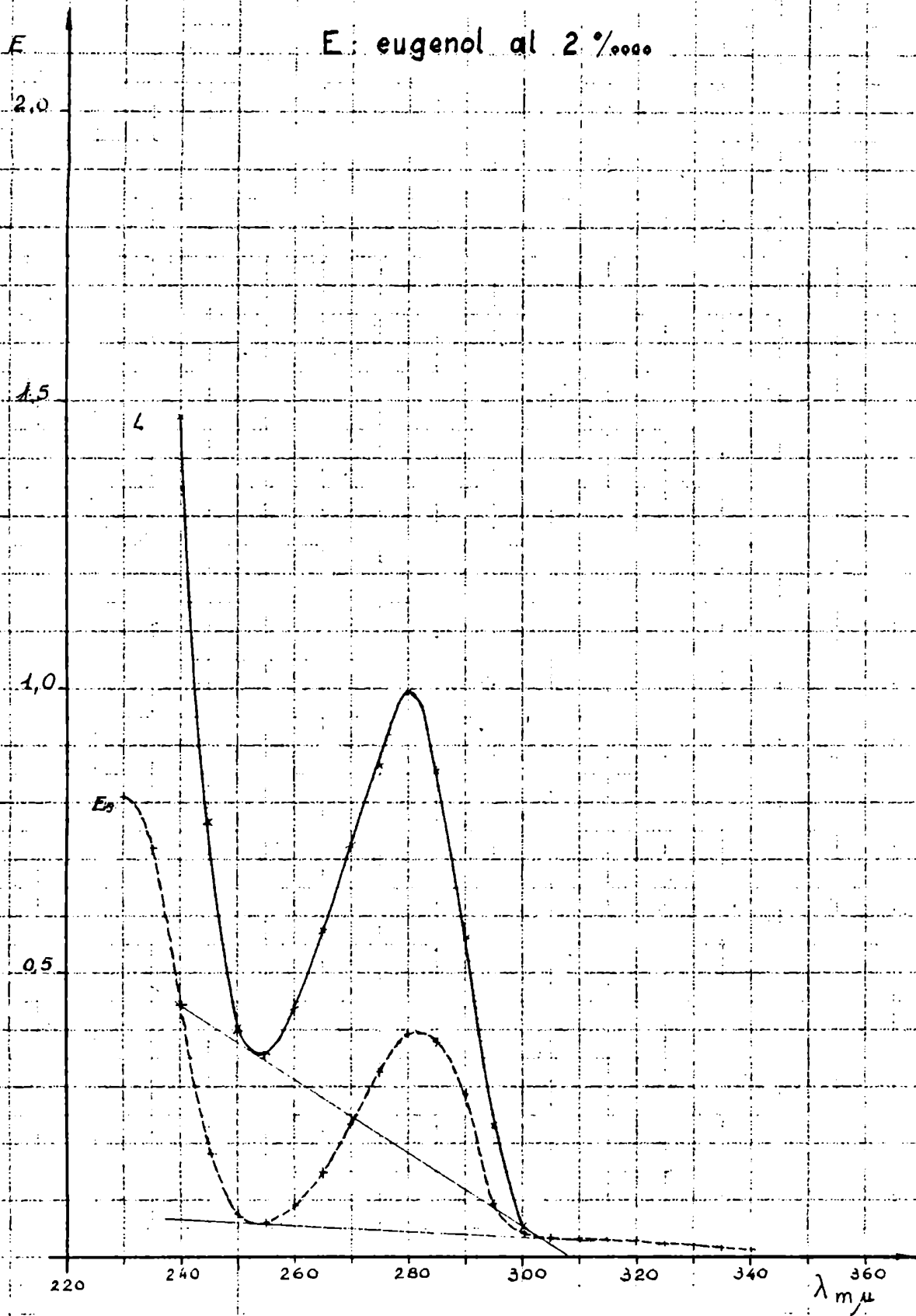
m/μ	Lauralia serrata 2 o/oo		Fugazol 2 o/oo		
	E	K	E	K	
230			0,810	40,5	
235			0,720	36,0	
240	1,47	7,35	0,445	27,1	
245	0,771	3,85	0,182	9,1	$K = \frac{E}{c \times d}$
250	0,396	1,98	0,076	3,8	
255	0,356	1,78	0,064	3,2	c : g o/oo
260	0,439	2,19	0,094	4,7	d : cm cm
265	0,572	2,86	0,150	7,5	
270	0,725	3,62	0,235	11,6	
275	0,869	4,34	0,325	16,2	
280	0,972	4,96	0,395	19,6	
285	0,855	4,27	0,385	19,1	
290	0,562	2,81	0,267	14,3	
295	0,252	1,16	0,097	4,8	
300	0,051	0,25	0,038	1,9	
305			0,037	1,8	
310			0,032	1,6	
315			0,032	1,6	
320			0,030	1,5	
325			0,025	1,25	
330			0,025	1,15	
335			0,018	0,9	
340			0,012	0,6	
345			0,011	0,55	
350			0,010	0,50	

CURVAS DE ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA

Soluciones alcohólicas de:

L: laurelia serrata al 2‰

E: eugenol al 2‰



G r á f i c o N º 2

m/μ	Safrol 2 g/10000		Fracción Nº 8 1 g/100		Fracción Nº 11 2 g/1000	
	R	K	R	K	R	K
230	1,29	64,5	1,07	1,07	1,34	6,7
235	1,39	69,5	0,980	0,980	1,43	7,1
240	1,27	63,5	0,781	0,781	1,28	6,4
245	1,01	50,5	0,575	0,575	0,804	4,42
250	0,675	33,7	0,364	0,364	0,383	1,91
255	0,551	27,5	0,145	0,145	0,182	0,91
260	0,545	27,2	0,233	0,233	0,270	1,35
265	0,582	29,1	0,307	0,307	0,366	1,83
270	0,645	32,2	0,316	0,316	0,505	2,52
275	0,744	37,2	0,315	0,315	0,690	3,45
280	0,892	44,6	0,309	0,309	0,910	4,55
285	1,02	51,0	0,316	0,316	1,07	5,35
290	0,992	49,6	0,302	0,302	1,06	5,30
295	0,782	39,1	0,275	0,275	0,820	4,10
300	0,426	21,3	0,243	0,243	0,361	1,80
305	0,245	12,2	-	-	-	-
310	0,205	10,2	0,208	0,208	0,103	0,51
315	0,187	9,1	-	-	-	-
320	0,165	8,2	0,205	0,205	0,096	0,48
325	-	-	-	-	-	-
330	0,128	6,4	0,180	0,180	0,092	0,46
335	-	-	-	-	-	-
340	0,106	5,3	0,167	0,167	0,078	0,39
345	-	-	-	-	-	-
350	0,094	4,7	0,130	0,130	0,053	0,29

CURVAS DE ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA

Soluciones alcohólicas de :

S: safrol al 2‰.

f11: fracción 11 de la dest. analítica
de L.s. al 2‰.

f8: fracción 8 de la destilac. analítica
de L.s. al 1‰.

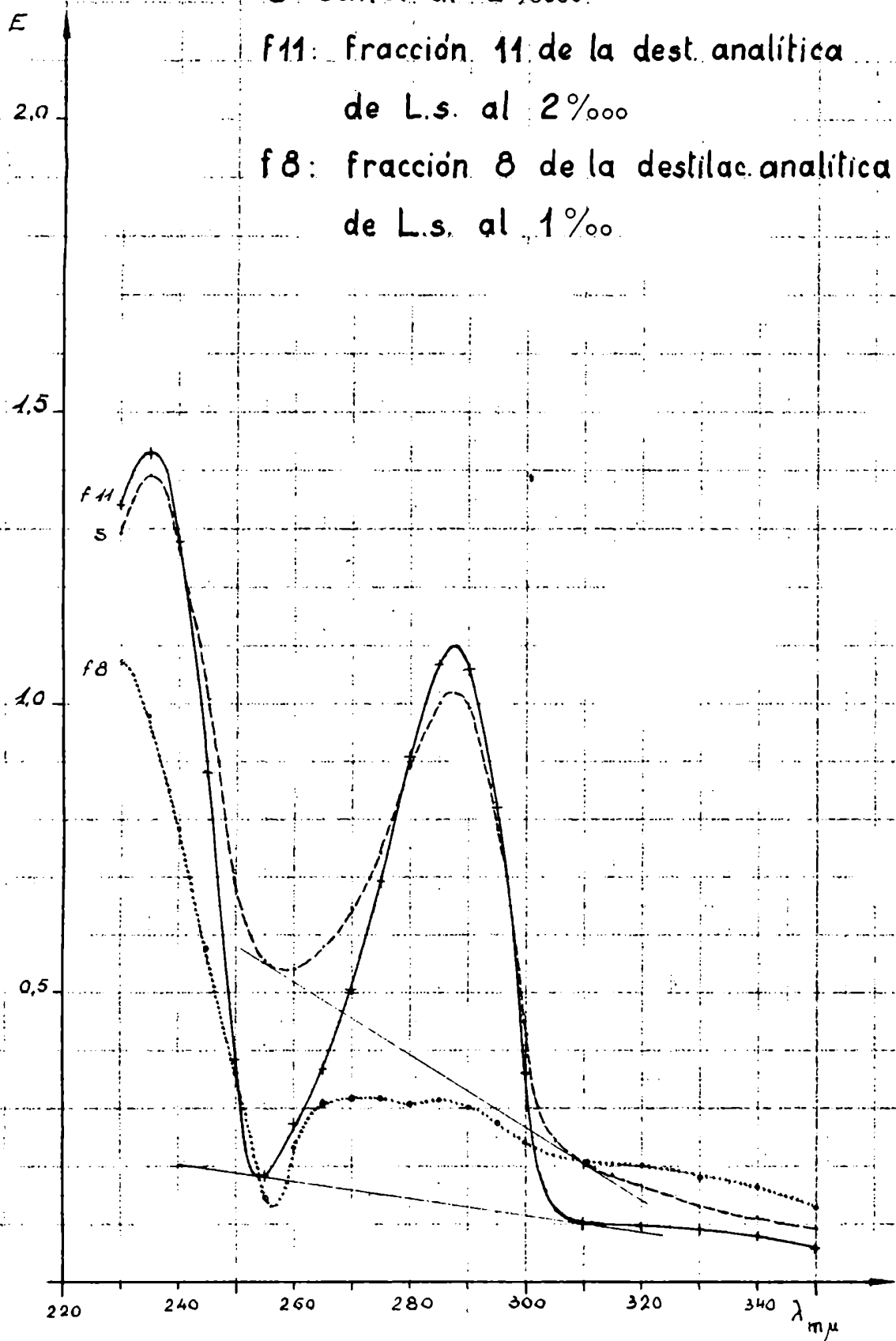


Gráfico Nº 3

m/μ	Fracción Nº 15 2 g/0000		Fracción Nº 15 desfornada 2 g/0000		Fracción Nº 18 5/3 g/0000	
	E	K	E	K	E	K
230	1,17	48,5	1,40	70	1,08	64,8
235	1,03	51,5	1,22	61	0,990	59,4
240	0,695	34,7	0,825	41,2	0,745	44,7
245	0,341	17,0	0,446	22,3	0,500	30,0
250	0,202	10,1	0,275	13,7	0,403	24,2
255	0,198	9,9	0,243	12,1	0,382	22,9
260	0,233	11,6	0,268	13,4	0,418	25,08
265	0,286	14,3	0,308	15,4	0,432	25,9
270	0,352	17,6	0,375	18,7	0,454	27,74
275	0,420	21,0	0,435	21,7	0,468 ^{x)}	28,08
280	0,440	22,0	0,462	23,1	0,467	28,02
285	0,410	20,5	0,443	22,1	0,411	24,66
290	0,208	10,4	0,261	13,0	0,295	17,7
295	0,068	3,4	0,103	5,1	0,184	11,04
300	0,038	1,9	0,067	3,3	0,170	10,68
305	-	-	-	-	-	-
310	0,027	1,3	0,052	2,6	0,127	7,6
315	-	-	-	-	-	-
320	0,018	0,9	0,035	1,7	0,106	6,36
325	-	-	-	-	-	-
330	-	-	-	-	0,094	5,64
335	-	-	-	-	-	-
340	0,016	0,8	0,028	1,4	0,084	5,04
345	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	0,076	4,56

(x) a 277 m/μ E = 0,472
K = 28,32

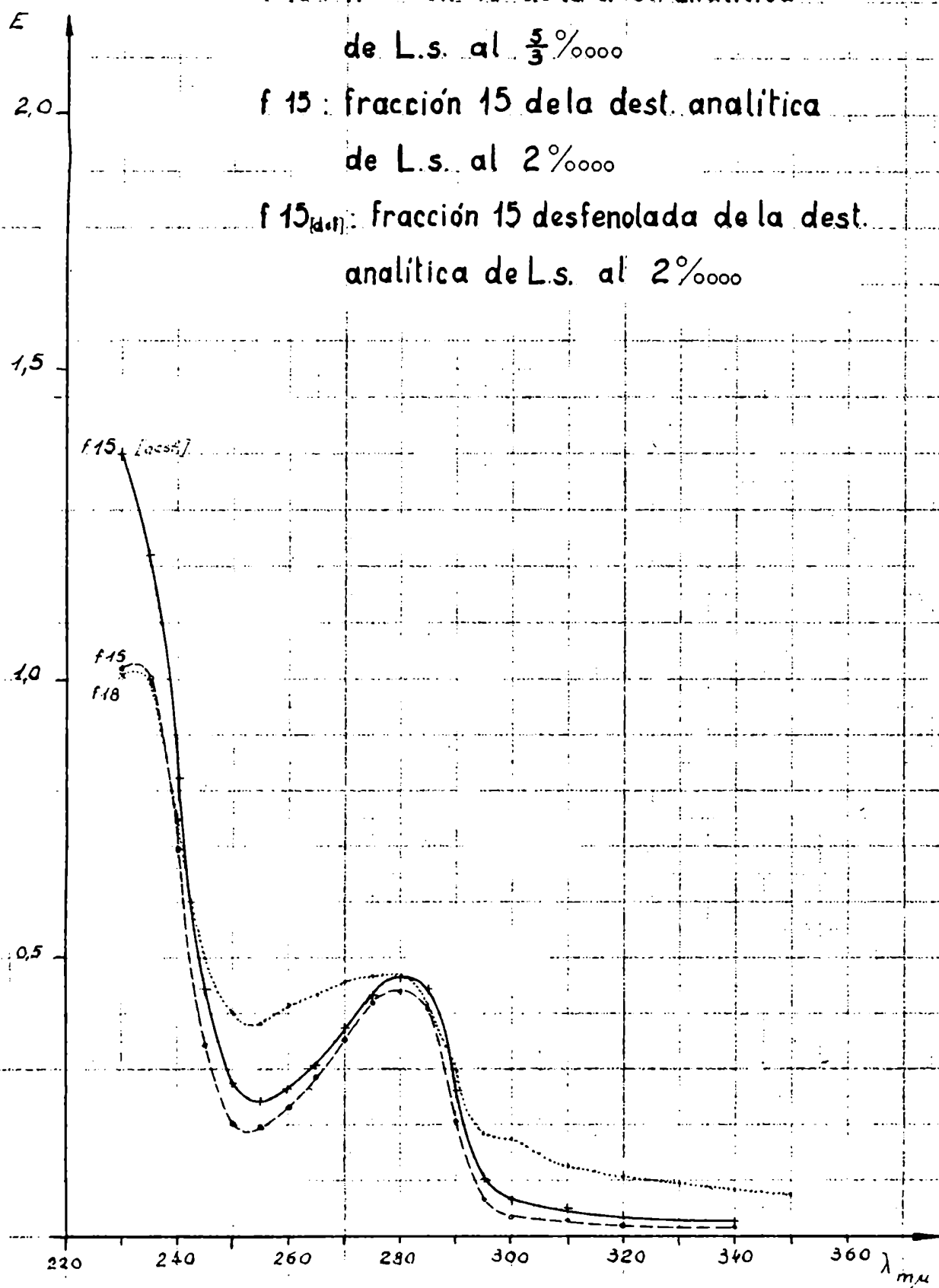
CURVAS DE ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA

Soluciones alcohólicas de:

f 18: fracción 18 de la dest. analítica
de L.s. al $\frac{5}{3}\text{‰}$

f 15: fracción 15 de la dest. analítica
de L.s. al 2‰

f 15_(d.n.): fracción 15 desfenolada de la dest.
analítica de L.s. al 2‰



3. Determinaciones Químicas Generales

a) Índice de ácido (10)

Se define de la siguiente manera:

" El número de mgs de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos libres de un gramo de aceite "

Es bajo para la generalidad de los aceites esenciales, pero puede aumentar por estacionamiento del aceite debido a la oxidación de los aldehídos y la hidrólisis de sus ésteres.

Procedimiento: Una cantidad exactamente pesada del aceite, que oscilará entre 2 g y 2,5 g se coloca en un matras de saponificación de 100 ml; se agrega entre 15 y 20 ml de alcohol de 95% previamente neutralizado a la fenolftaleína y algunas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1%. Agitando constantemente se titulan los ácidos con solución acuosa 0,1N de hidróxido de sodio, hasta persistencia de la coloración durante 10 segundos. El índice de ácido se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I A = \frac{5,61 \times \text{ml NaOH } 0,1N}{\text{g de aceite}} = \frac{22,05 \times \text{ml NaOH } 0,5N}{\text{g de aceite}}$$

Índice de ácido hallado: 2,5

b) Índice de éster (11)

Se define:

" Índice de éster es la cantidad de mgs de hidróxido de potasio necesaria para saponificar los ésteres de 1 g de aceite "

Es una determinación muy importante, ya que los ésteres son

constituyentes fundamentales de los aceites esenciales. Se recomienda previamente a la determinación eliminar fenoles y aldehidos.

Método de trabajo: En un 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 g según el contenido de ésteres), se disuelve en alcohol neutralizado (5 - 10 ml) y se neutraliza la acidez a fenolftaleína; se agregan 20 ml de solución alcohólica de 0,5N de hidróxido de potasio 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 valora el exceso de álcali con ácido clorhídrico 0,5N. Se lleva una determinación paralela en "blanco" para hallar el volumen de ácido que consumen los 200 ml de solución de hidróxido de potasio alcohólica agregados y así poder encontrar la cantidad que ha sido consumida por los ácidos liberados en la saponificación de los ésteres. El índice de éster se calcula:

$$I E = \frac{28,05 \times \text{ml KOH alcoh. } 0,5N}{\text{g. de aceite}}$$

Índice de éster hallado: 4,75

e) Alcoholes (12)

Son compuestos importantes de los aceites esenciales, muy aromáticos, especialmente los terpénicos y sesquiterpénicos.

Se los encuentra de los tres tipos: primarios, secundarios y terciarios. La reactividad de estas tres funciones es diferen-

te, lo que permite determinar la proporción de cada una utilizando distintos reactivos y métodos de calentamiento. Todos se basan en la esterificación de la función alcohólica con radicales ácidos, separación del aceite esterificado, secado, filtración por papel seco, pasada y saponificación según el procedimiento usado para hallar el índice de éster.

En los aceites esenciales los alcoholes se encuentran combinados y libres; existe gran interés en conocer estos datos, lo cual se logra mediante el cálculo conociendo el índice de éster antes y después de esterificar.

Alcoholes totales. Se aplicó el método de Fiore (13) que se conduce de la siguiente manera:

En un Erlenmeyer de 125 ml con tapa esmeril se colocaron 4 ml de aceite esencial (previamente secado con sulfato de sodio anhidro) y se enfrió con hielo, a muy baja temperatura se agregaron 20 ml de dimetilaminilina pura. Esta última actúa como catalizador en la saponificación. Una vez bien mezclado se agregó 8 ml de cloruro de acetilo y 5 ml de anhídrido acético (éste último actúa como disolvente para evitar la cristalización de la masa reaccionante). Se enfrió unos minutos y dejó luego a temperatura ambiente por media hora; luego se colocó en baño a 40° C por 3 horas. Una vez finalizada la saponificación se lavó el aceite con 75 ml de agua destilada halada por 3 veces, luego con 3 porciones de 25 ml de ácido sulfúrico al 5% para eliminar la dimetilaminilina y luego con solución de carbonato de sodio al 10% para eliminar el ácido y por último con agua destilada.

El aceite se secó con sulfato de sodio anhidro y se pesaron 1,5664 g para la saponificación.

En la saponificación se gastaron 9,15 ml de hidróxido de potasio 0,5N.

Luego aplicando la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de acitilo} = \frac{28,05 \times \text{ml KOH } 0,5N}{\text{g de aceite acilado}}$$

$$I A = \frac{28,05 \times 9,15}{1,5664 \text{ g}} = 163,8$$

$$I A = 163,8$$

Cuando se ha identificado un alcohol que se halla en forma predominante se suelen expresar los alcoholes totales en tal compuesto mediante la fórmula:

$$\% \text{ alcoholes en M} = \frac{M \times a \times 170}{2000 (s - 0,021 a)} = \frac{M \times a}{20 (s - 0,021 a)}$$

M = Peso molecular del alcohol M

a = ml de álcali 0,5N necesarios para saponificar el aceite acilado

s = gramos de aceite acilado empleados en la determinación

0,021 = peso que se incorpora al aceite durante la acilación por ml de álcali 0,5N gastados

Podemos expresar nuestros resultados en linalol:

$$\begin{aligned} \% \text{ alcoholes totales en linalol} &= \frac{154,24 \times 915}{20(1,5664 - 0,021 \times 9,15)} = \\ &= 51,41 \% \end{aligned}$$

Para el cálculo de alcoholes libres debemos tener en cuenta el contenido en ésteres:

$$\begin{array}{r} \text{I A} : 163,8 \\ - \text{I E} : \underline{4,73} \\ \hline \text{d} = 159,07 \end{array}$$

$$\% \text{ alcoholes libres en linalol} = \frac{\text{d} \times \text{N}}{561,04 - 0,42 \text{ d}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ alcoholes libres en linalol} &= \frac{159,07 \times 154,24}{561,04 - 0,42 \times 159,07} = \\ &= 49,8 \% \end{aligned}$$

Alcoholes secundarios y primarios (14). Para dosar estos alcoholes en conjunto se utilizó el método de ftalización sin disolvente que se condujo de la siguiente manera:

En un baloncillo se colocaron 1,9104 g de esencia Laurelia serrata y 2,0021 g de anhídrido ftálico, luego de ajustar un tubo condensador se calentó durante 2 horas en baño de aceite manteniendo la temperatura a 125-1500 C. Una vez finalizado este período por el extremo del tubo refrigerante se agregaron 50 cc de hidróxido de potasio al 5% y luego se arrastró éste con agua destilada.

En la titulación del exceso de hidróxido de potasio se gastaron 182,4 cc de ácido sulfúrico 0,1N .

Se hizo un blanco con 2,0021 g de anhídrido ftálico al que se agregaron 50 cc de hidróxido de potasio al 5%, en la titulación del hidróxido de potasio en exceso se gastaron 166,6 cc de ácido

sulfúrico 0,1N.

Por otra parte los 30 cc de hidróxidos requerían para ser titulados 429,7 cc de ácido sulfúrico 0,1N.

$$429,7 - 166,6 = 263,1$$

$$429,7 - 182,4 = \underline{247,3}$$

15,8 cc de ácido sulfúrico 0,1N

Expresando el resultado en citronelol se tiene:

$$\text{Citronelol } \% = \frac{15,8 \times 0,215626 \times 100}{2,002} = 12,53\%$$

$$\text{Citronelol } \% = 12,53\%$$

d) Determinación del índice de Metoxilo (15).

Se llevó a cabo sobre la esencia entera y sobre las fracciones 11, 15 y 17.

El aparato utilizado fué similar al que aparece en la reproducción adjunta. El análisis fué hecho en el Laboratorio de Orgánica Analítica Seminars de la Dirección General de Química por personal de ese laboratorio.

Se condujo según la descripción del método dado por la AOAC y es la siguiente:

Tratar 5 cc de solución de acetato de potasio, disuelto en ácido acético glacial en una proporción del 10%, con 0,2 cc de bromo. Colocar 2/3 de la solución en el tubo marcado C y el resto en el marcado D. En un trozo pequeño de papel pesar 20 mg de sustancia y colocar todo en el balón marcado A. En este último se debe colocar también un trozo de varilla de vidrio con las siguien-

tes características: longitud 6 cm, diámetro 3,5 mm, con una perforación de 1 mm, uno de los extremos estará cerrado mientras que a 1 cm del otro extremo tendrá una estrangulación haciendo cierre. El extremo abierto debe redondearse a la llana. Cuando esta varilla se coloca en el balón con el extremo abierto para abajo producirá una ebullición regular en tanto se aplique suficiente calor.

Colocar además en el balón 2,5 cc de fenol fundido y 5 cc de ácido iodhídrico y conectarlo con el resto del aparato que consiste en la trampa B que contiene algunos centímetros cúbicos de agua destilada y los tubos C y D.

Por el tubo capilar colocado en un costado del balón A se insufla anhídrido carbónico a una velocidad de 15 ml por minuto y el líquido se hace hervir calentando con un microquemador de manera que el líquido se condense y haga reflujó a mitad del condensador a aire.

El tiempo de ebullición varía de 30 a 60 minutos según la sustancia a tratar.

Al cabo de ese tiempo se desconecta el aparato y el contenido de los tubos D y C se coloca en un Erlenmeyer de 250 cc lavando D y C con agua destilada. El Erlenmeyer deberá contener 5 ml de solución al 25% de acetato de sodio. Luego el contenido del Erlenmeyer se lleva a 100 ml con agua destilada y se reduce el bromo en exceso con ácido fórmico.

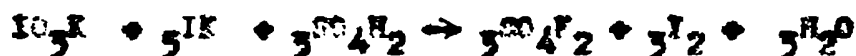
Los posibles vapores de bromo se arrastran insuflando aire. Luego se agrega 0,5 g de ioduro de potasio y 5 ml de ácido sulfú-

rios al 10%. Se titula el iodo liberado con una solución 0,05N de tiosulfato de sodio usando almidón como indicador.

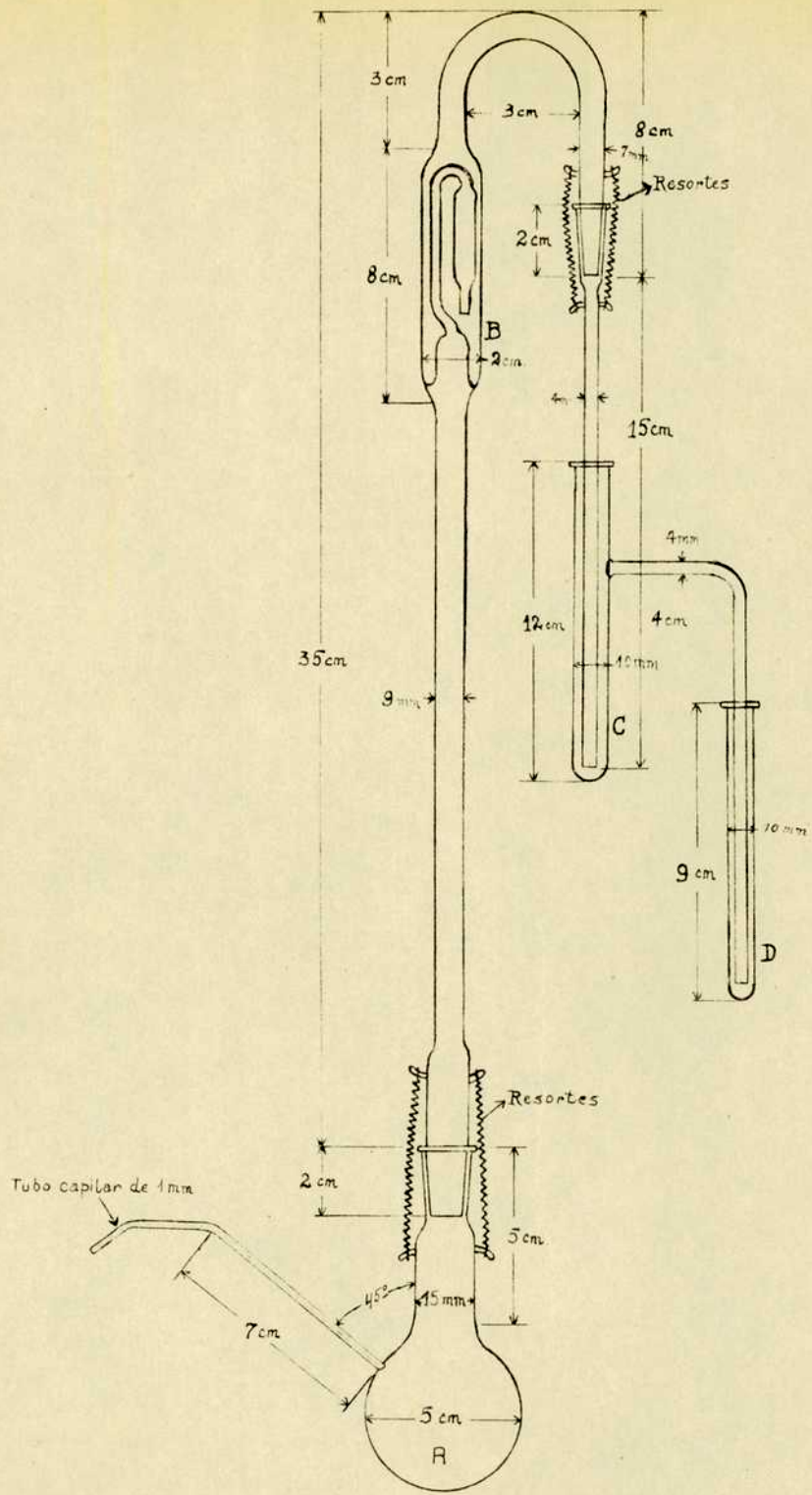
Se debe llevar a cabo una determinación con todos los reactivos pero sin sustancia problema y los ml de tiosulfato usados restárselos a la cantidad usada en la determinación con sustancia problema.

Un ml de tiosulfato 0,05N es equivalente a 0,2506 mg de metoxilos y a 0,3754 mg de etoxilos.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes: Los grupos etoxilos o metoxilos presentes reaccionan con el ácido yodídrico agregado formando el derivado halogenado correspondiente: yoduro de metilo o de etilo. Estos en las condiciones de la experiencia son volátiles y por lo tanto se reciben en los tubos D y C; allí reaccionan con el bromo formando el derivado bromado correspondiente y el iodo liberado reacciona dando bromuro de iodo. Este último en presencia de exceso de bromo reacciona dando ácido yódico, que será el que libera iodo en presencia del yoduro de potasio.



La experiencia se efectuó sobre 20 mg de muestra en todos los casos.



APARATO SEMI-MICRO ZEISEL

Los resultados obtenidos fueron

Laurelia serrata entera	IN 7,11 %
Fracción Nº 15 de la destil.anal.	IN 22,9 %
Fracción Nº 11 de la destil.anal.	IN 28,64 %
Fracción Nº 17 de la destil.anal.	IN 0,98 %

e) Determinación de cineol por el método de Martin y Harrison (16)

Este método se basa en la reacción del cineol sobre el p-dimetilaminobenzaldehído que desarrolla color rojo en medio sulfúrico: las lecturas se efectúan a $555 \text{ m}\mu$ (Los autores usaron espectrofotómetro D.O. Quartz Beckmann). Para obtener las curvas estándar se utiliza una solución de cineol en alcohol metílico absoluto en una concentración de 250 gammas por centímetro cúbico. A su vez la muestra problema se disuelve en alcohol metílico en una concentración aproximada de 500 gammas por mililitro. Luego se toman de la solución conocida 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2 ml y de la solución problema 2 ml y se llevan a un volumen de 25 ml con solución reactivo, esta o ésta constituida por el colorante disuelto en ácido sulfúrico de 75% en una proporción de 0,5% en peso por volumen.

Se dejan a temperatura ambiente 6 minutos y luego se lee. Los resultados se representan: las concentraciones expresadas en gammas en abscisas y las absorbancias en ordenadas. De la curva de calibrado puede obtenerse el valor del problema. Los autores dicen que no interfieren alcanfor, alcohol bencílico, mentol y el timol si está en pequeña cantidad.

Los ensayos efectuados sobre *Laurelia serrata* entera dieron resultados muy altos, los valores acusaron un 80% de cineol; mientras que por el método de Cocking que se reconoce como un ensayo que da valores altos se obtuvo 24,6%.

Se puede arribar a la conclusión de que difícilmente se interfieren los compuestos oxigenados si se tiene en cuenta que el mismo reactivo en medio sulfúrico pero en caliente se utiliza en el método de Cobs y Tournay para la determinación de alcoholes superiores en destilados alcohólicos y en él interfieren aldehídos de acuerdo a la experiencia del Dr. Montos en aceite esencial de anís y menta por ejemplo.

f) Formas

Se hizo una estimación de estos compuestos por el método de absorción con alcalí al 5%. Este método tiene la ventaja de ser rápido y sencillo, pero pueden quedar en solución otros componentes de la esencia.

Se prefiere el hidróxido de potasio al de sodio por ser los fenatos sodicos menos solubles que los potásicos. Se realizó en bureta y no en caxia flask como indica el método (27). En una bureta graduada en décimos de ml se colocaron 5 ml de aceite y 5 ml de éter de petróleo exactamente medidos, se agregaron 30 ml de hidróxido de potasio al 5%, se agitó durante 5 minutos y luego se dejó en reposo durante un período suficientemente largo para que el aceite subiera a la parte superior del líquido, se leyó el volumen de aceite y por diferencia con el inicial se

se obtuvo el absorbido.

Fenoles = 9%

Los fenoles puestos en libertad, luego por adición de ácido sulfúrico al 10% a la solución alcalina, tienen olor característico de eugenol.

g) Derivado mercurico.

Esta determinación nos permite tener una idea aproximada del contenido en safrol, eugenol y metileugenol, pues estos tres constituyentes del aceite dan compuesto de adición con el mercurio.

El método general de obtención se basa en la acción del acetato de mercurio y el cloruro de sodio en acetona diluida sobre el aceite. El precipitado que se forma se filtra por Gooch, se pesa y por medio de un factor de conversión se expresa el porcentaje del compuesto identificado. Parece formarse un derivado hidrocloreto que para el safrol sería de fórmula:



fácilmente descompuesto por el ácido clorhídrico.

En la determinación se usaron 0,5 ml de aceite entero o sea 0,455 g.

El derivado mercurico obtenido pesaba 0,510 g.

Podemos expresar los resultados en safrol, teniendo presente que en realidad el derivado corresponde además al eugenol y metileugenol también identificados.

El factor para safrol vale 46,5.

Luego:

$$\frac{46,5 \times 0,310}{0,455} = 0,144 \text{ gr.}$$

Es decir que nuestra muestra contenía 0,144 gr. de safrol lo que da 51,6% de safrol para la esencia entera.

En el estudio de las fracciones de la destilación analítica puede verse el valor hallado para la fracción II.

h) Determinación de cineol por el método de Coking (28)

Se efectuó sobre la esencia de *Laurelia serrata* entera según el siguiente procedimiento:

En un tubo de ensayo de paredes gruesas y de 15 x 80 mm se colocan 3 g del aceite, previamente secado con sulfato de sodio anhidro y 2,1 g de orto-cresol fundido (debe ser puro y seco, con punto de fusión superior a 30°C). Se usará un termómetro graduado al 0,2°C con el que se agitará la masa hasta obtener la cristalización (anotar la temperatura) luego se calienta suavemente hasta que está completamente fundido y entonces se introduce el tubo a través del corcho en un frasco de boca ancha que sirve como camisa de aire, manteniendo el termómetro sin que toque las paredes del tubo. Déjese enfriar hasta que se inicie la cristalización o llegue a la temperatura antes anotada y entonces agítase vigorosamente con el termómetro, siguiendo en tanto sube la temperatura. Tómese la mayor alcanzada como punto de solidificación. Se repite hasta obtener dos lecturas que solo difieren en 0,1°C. El % de cineol se busca en tablas preparadas al efecto. Como los resultados son más exactos cuanto mayores son las cantidades de cineol, conviene, si ésta es pequeña en el aceite, mezclado con cineol puro (de título conocido) en igual peso. En tal caso:

$$\text{Cineol } \% \text{ en aceite orig.} = 2 \times (\% \text{ cineol en mezcla} - 50)$$

La experiencia se llevó a cabo fundiendo con cineol de 97,8% en partes iguales.

Temperatura de solidificación 36 ° C

Buscando en tablas hallamos para esta temperatura 61,2 % cineol.



4. Identificación de los componentes

A. Estudio de las diversas fracciones provenientes de la destilación analítica.

Fracción 2. Guiándose por la temperatura de destilación y el índice de refracción se supuso la presencia de canfero; se procedió a identificarlo por su transformación en isoborneol por acetilación en condiciones especiales.

Procedimiento: Calentar 100 partes de la fracción de canfero durante 2 a 3 horas a 50° - 60° C con 250 partes de ácido acético glacial y 10 partes de ácido sulfúrico 50%, agitar frecuentemente. La mezcla va al principio a separarse en dos capas pero finalmente va a homogeneizarse y tomar un color rojizo.

Una vez finalizada la reacción agregar agua, separar el acetato, lavar repetidamente con agua y saponificar el acetato calentando con una solución de 50 g de hidróxido de potasio en 250 g de alcohol. Separar el alcohol y agregar agua. El isoborneol va a precipitar como una masa finamente dividida. Purificar por recristalización en éter de petróleo. La determinación del PF 212° C debe llevarse a cabo en un tubo capilar cerrado de lo contrario el isoborneol sublima.

Luego de acetilado se saponificó el producto obtenido para liberar el isoborneol y procediose a etilizar según la técnica de investigación de alcoholes secundarios (Pág. 28)

A continuación se trató de aislar el ftalato de isoborneol para investigar su punto de fusión, sin conseguir determinar un

punto de fusión neta. Antes de los 1700 C fundió parte del producto manteniéndose sin fundir el resto a más de 2700 C. Se comprobó esta parte de alto punto de fusión estaba constituido por sustancia inorgánica.

Fración 3. Hallándose presente cineol en esta fracción, fácilmente reconocible por su olor característico, se procedió a su separación para identificar en el remanente los hidrocarburos que pudieran estar presentes. Para separar el cineol se trataron 3 ml de la fracción con 12 ml de solución acuosa de resorcinol 50% en peso, se dejó decantar y se separó la capa sobrenadante, desechando el resto constituido por la combinación cineol-resorcinol.

El sobrenadante fué tratado en solución alcalina débil para eliminar el resorcinol que pudiera haber quedado en solución, se disolvió en éter y se secó con sulfato de sodio anhidro, luego se eliminó el éter.

Se hicieron las siguientes reacciones:

a) Preparación del nitrosocloruro según la siguiente técnica (29)

Mesclar la fracción a estudiar con 3 volúmenes de ácido acético glacial, agregar en frío lentamente nitrato de amilo recién preparado en igual volumen de ácido acético glacial, enfriar con hielo y sal, luego de 15 minutos agregar por gotas ácido clorhídrico concentrado hasta precipitación del derivado, luego un ligero exceso y dejar por un rato en frío, filtrar y lavar con alcohol de 95% frío. Recristalizar de acetona e acetato de etilo frío.

No se obtuvo el compuesto esperado, o sea el correspondiente al alfa-pineno descartándose por lo tanto la presencia de éste.

b) Oxidación para transformar el posible beta-pineno en ácido norpinico. (30)

Procedimiento: Se prepara en caliente solución de 7 g de permanganato de potasio, 1,2 g de hidróxido de potasio y 100 ml de agua, se deja enfriar. Se agregan de una vez 5 g de beta-pineno (o fracción problema), se agita y mantiene por debajo de 30° C durante 5 horas. Se filtra y concentra al 1/3 y agregan 1,55 g de sulfato de sodio. El norpinato de potasio cristaliza, se libera de líquido por succión, se disuelve en agua y trata con solución diluida de ácido sulfúrico hasta neutralizar el álcali y extrae el ácido con éter. Se evapora éste y reprecipita de benceno. Agujas PF 126 - 127° C.

No se obtuvo el ácido norpinico, en su lugar se obtuvo un ácido que no se identificó.

Fracción 4. Por su temperatura de ebullición se identifica esta fracción con el cineol aunque su desviación polarimétrica e índice de refracción revelan la presencia de otros componentes.

Para confirmar la presencia de cineol se preparó:

a) el derivado de adición con resorcina tratándose con solución alcohólica de este fenol, obteniéndose el derivado que contiene 2 moléculas de cineol para una de resorcinol de punto de fusión 80° - 85° C.

b) Se aplicó la reacción de van den Driessen (51) con ferrocian-

nuro de potasio en medio clorhídrico, obteniéndose resultado netamente positivo.

Técnica. Se tratan 10 ml de fracción con 0,7 g de ferrocianuro de potasio en 4 ml de agua y 10 ml de ácido clorhídrico al 10%. Se obtiene un precipitado cristalino blanco cincol-ferrocianuro o cincol-ferricianuro.

c) la determinación cuantitativa se hizo por el método de Coo-king (Pág.35) obteniéndose 57%. Dato que fué confirmado por agitación de un volumen determinado de la fracción con 4 volúmenes de resorcinol 50%.

Separado el cincol por este método (resorcinol), en el resto de la fracción se investigó eufeno por el mismo método usado en la fracción 2. Se obtuvo un producto de caracteres organolépticos semejantes al isoborneol pero no se logró identificarlo por vía química.

Fracción 5. Se confirmó la presencia de cincol.

Fracciones 7, 8 y 9. Sus características físicas, punto de ebullición, índice de refracción y desviación polarimétrica, así como sus caracteres organolépticos corresponden al linalol que fué identificado en la fracción 8 por preparación de su 3,5 dinitrobenzoato de punto de fusión 89° C.

La técnica utilizada fué (32):

Se disuelve 1 g de cloruro de 3-5 dinitrobenzofilo (debe ser puro, en lo posible de preparación reciente) en 10 ml de benceno y a esa solución se agrega el equivalente del alcohol a esterificar bien seco. Se hierve suavemente,

después de agregar una vez al de piridina anhidra, por unos minutos y se deja enfriar (para alcoholes terciarios conviene hervir a reflujo por media hora). A la solución fría se agrega exceso de éter y se lava la solución etérea 1º con ácido diluido, 2º álcali diluido, 3º agua hasta neutralidad. Se evapora la solución etérea a sequedad y recristaliza de éter de petróleo o benceno u otro disolvente adecuado.

Fracción II. El punto de ebullición de esta fracción (111º - 115º @ a 20 mm Hg) se aproxima notablemente al del safrol pero su densidad (0,9428 a 22º c), su índice de refracción y desviación polarimétrica indicaron la presencia en alta proporción de algún componente terpénico posiblemente un hidrocarburo. Sobre la fracción total se aplicó la precipitación con acetato de mercurio en presencia de cloruro de sodio (Pág. 34) obteniéndose la siguiente cantidad de oxiclورو de mercurio:

Fracción II utilizada : 0,47 g

Derivado obtenido : 0,289 g

Expresado en safrol (factor 46,5) se obtiene un porcentaje de 28,5 de safrol en la fracción.

El índice de metoxilo determinado por el método semimicro de Zeisel dió 0,98 % que corresponde a 5,3 % de safrol.

La diferencia notable entre el contenido de safrol por este último método y por el derivado mercurico, indica la presencia de un componente no metoxilado que reacciona con el mercurio. Esto fué corroborado por tratamiento de la fracción por hidróxido de

potasio al 5% que permitió aislar eugenol.

Separado éste se procedió a identificar el safrol a través de su derivado nitrado obteniendo luego de recrystalizar en agua un producto de punto de fusión $140^{\circ} - 141^{\circ} \text{ C}$. La absorción en el ultravioleta confirmó la presencia de safrol.

Separados safrol y eugenol se examinó el resto para identificar al supuesto hidrocarburo terpenico.

Se aplicaron las siguientes técnicas:

a) Preparación de la nitrosita (33)

Esta pertenece a los derivados que contiene el grupo $-NO$ en un átomo de C y el $-ONO$ en otro vecino. Son también llamados nitritos.

Procedimiento: Se disuelven 5 cc del aceite a analizar en 10 cc de éter de petróleo y se agrega 10 cc de solución concentrada acuosa de nitrito de sodio. Se agrega 5 cc de ácido acético glacial y se enfría bien y se sacuda. Luego se deja en frío por varios días. Para recrystalizar el derivado se puede usar acetona, metanol o acetato de etilo.

Luego de recrystalizar se obtuvo un derivado parduzco de punto de fusión $118^{\circ} - 119^{\circ} \text{ C}$ que corresponde al alfa-felandreno.

b) Preparación del compuesto de adición con anhídrido maleico (adduct) (34):

Se calienta a reflujo 10 g del aceite en estudio con 5 g de anhídrido maleico disuelto en 20 ml de éter durante 30 minutos.

Se obtuvo un producto que recrystalizado de acetato de etilo funde

a 177° C. Este derivado corresponde por lo tanto al alfa-felandreno.

Este hidrocarburo tiene las siguientes características:

Punto de ebullición 175° C

$$n_D^{20} : 1,4769$$

$$\alpha_D^{20} : 112^{\circ} 46'$$

Siendo α_D^{20} para safrol y eugenol nulas y α_D^{20} de la fracción 11 igual a $-54,48^{\circ}$ la proporción de alfa-felandreno de acuerdo a su desviación polarimétrica sería de aproximadamente 50%.

En la fracción 11 se han identificado pues

- 1 - alfa-felandreno
- 2 - safrol
- 3 - eugenol

Fracción 13. En esta fracción se investigó safrol por transformación en piperonal. Previamente se trató la fracción con hidróxido de potasio al 5% para eliminar el eugenol presente. Luego se siguió la siguiente técnica: (35)

Se oxida 1 g del aceite con 5 g de dicromato y 1,5 g de ácido sulfúrico en 16 ml de agua, el producto de la oxidación se arrastra luego con vapor de agua. El destilado se extrae luego 2 o 3 veces con éter y éste se evapora luego a baja temperatura. El residuo se disuelve en 4 o 5 ml de alcohol puro y esta solución se divide en dos porciones.

En una porción se identificó el piperonal por medio de

su semicarbazona, para ello se trató una solución acuosa de clorhidrato de semicarbazida, se agregó un equivalente molar de acetato de sodio, la solución resultante se agregó a la solución alcohólica de la muestra. El precipitado cristalino obtenido se recristalizó de alcohol. El punto de fusión de la semicarbazida fue de 254^o C.

Con la otra porción se obtuvo un 2,4 dinitrofenilhidrazona según la siguiente técnica: (36)

Se prepara la solución reactivo agregando a 0,4 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina pura 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y luego gota a gota y agitando 3 ml de agua hasta solución completa y a esta solución que estará caliente se agregan 10 ml de alcohol de 95^o.

Se disuelve el producto carbonílico en etanol (0,5 g del primero para 20 ml del segundo) y se le agrega la solución de reactivo, dejando la mezcla a temperatura ambiente, por lo general, a los 5 minutos comienza la cristalización. Al enfriar separa el derivado.

Para el piperonal se indican cristales rojos de PF : 266^o C.

Se obtuvieron cristales rojo vivo de PF: 255^o C. Después de 2 recristalizaciones el primer dato fue 255^o, no alcanzó el derivado para proseguir las recristalizaciones. Los cristales son solubles en benceno, no en éter de petróleo.

Por lo tanto ha quedado identificado el safrol en esta fracción.

Fracción 15. De color verdoso y olor a eugenol, eliminado éste con álcali, el olor es más suave. Su peso específico 1,0066 a 22° C y su índice de refracción 1,5280 a 20° C indican el predominio de componentes oxigenados del tipo bencénico.

La espectrofotometría en el ultravioleta indica ausencia de safrol y presencia de eugenol y, o, éteres de fenoles, confirmada por determinación de metoxilo y curva de absorción después de eliminar los fenoles.

En base a la variación del K en la absorción en el ultravioleta entre la fracción tal cual y libre de fenoles ($K_{\text{correg.}} = 1,5$), y al K_{eugenol} (17,6) se calcula la proporción de eugenol en 8,5 %; el resto es un éter de ferol que fué identificado como metileugenol por oxidación a ácido verátrico, preparación del picrato y del derivado oxiclouromercúrico.

La determinación de metoxilos (método Zeissel) dió 22,9%. En base al tenor en eugenol indicado (8,5 %) y siendo en éste el contenido en metoxilo de 18,9 % corresponde al eugenol 1,6 % del metoxilo hallado y al metileugenol 21,3 %. Como el metileugenol contiene 34,8 % de metoxilo, el porcentaje hallado de éstos corresponde a 61,1 % de metileugenol.

La oxidación del metileugenol a ácido verátrico se cumplió aplicando la siguiente técnica:

Se prepara en caliente solución de 7 g de permanganato de potasio y 1,2 g de hidróxido de potasio en 100 ml de agua y se deja enfriar. Se agregan de una vez tres gramos de fracción, se agita y mantiene por debajo de 300 C durante 5 horas. Se filtra y concentra

al 1/3 y agrega sulfato de sodio anhidro hasta aproximadamente saturar la solución. Cristaliza la sal potásica del ácido verátrico, se libera de líquido por succión y se disuelve en agua y se trata con solución diluida de ácido sulfúrico hasta neutralizar el álcali y se extrae el ácido con éter. Se evapora éste y recrystaliza el ácido separado.

Recrystalizando de agua caliente se obtuvieron cristales de punto de fusión 177° C que corresponden al ácido verátrico (37).

El picrato fué preparado tamb'én sobre fracción libre de eugenol mediante la técnica general, usando como disolvente cloroformo:

Se disuelve 1 g de la fracción a investigar en 5 - 10 ml de cloroformo y se le agrega 1 g de ácido pítrico disuelto en igual volumen de cloroformo, al enfriar separar los cristales del producto de adición.

Se obtuvo un picrato pardo verdoso de punto de fusión 115° - 116° C. La bibliografía indica color pardo rojizo y punto de fusión 114° - 115° C (38)

Para obtener el derivado mercurico (también sobre fracción libre de eugenol) se aplicó la técnica descrita en la parte general, pero disminuyendo la solubilidad del derivado por agregado de cloruro de sodio y lavado con éter. Fué recrystalizado de agua caliente, agregando cloruro de sodio y luego pequeña cantidad de agua caliente, obteniéndose rozetas elevadas al centro (ligera- mente cónicas) sedosas de punto de fusión 106° - 107° C. Hay dis-

crepancia en cuanto al punto de fusión de este derivado, ya que unos autores indican $69^{\circ} - 70^{\circ} \text{ C}$ (39) en tanto que otros dan $117^{\circ} - 118^{\circ} \text{ C}$ (40).

La fracción 15 contiene pues metileugenol como componente principal, eugenol y aproximadamente 30 % de otro componente originado, aromático, que suponemos un alcohol. Se trató de obtener su derivado por oxidación aplicando la técnica usada para el safrol, pero no se obtuvo resultado positivo.

Fracciones 16 a 19. En estas fracciones el olor y los índices de refracción indican predominio de eugenol y éteres fenólicos (posiblemente predomina el metileugenol). En la fracción 18 se determinó la curva de absorción en el ultravioleta (véase capítulo de espectrofotometría) que confirmó nuestra presunción.

$K_{\text{correctado}}$ para la fracción 18 es 14,8 que indica una alta proporción en los derivados indicados, comparando con la fracción 15 en que $K_{\text{correctado}}$ es 17.

En esta fracción, 18, fué identificado el eugenol por preparación del 3-5 dinitrobenzoato, según la técnica descrita en la página 40. Se obtuvo un derivado de punto de fusión $127^{\circ} - 128^{\circ} \text{ C}$ que corresponde a lo indicado en la bibliografía (41).

La determinación de metoxilo arrojó los siguientes resultados:

fracción 17 : 26,6 %

fracción 18 : 31,9 %

fracción 19 : 23,1 %

lo que indica alta proporción en éteres de fenoles.

Para la fracción 18 por ejemplo suponiendo presentes solamente eugenol y metileugenol y teniendo en cuenta la proporción

de metoxilos en uno y otro (18,9 y 34,8 % respectivamente) podemos calcular la proporción de cada uno en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} 0,348 x + 0,189 y &= 31,9 \\ x + y &= 100 \end{aligned}$$

de donde

$$y = \frac{34,8 - 31,9}{0,189} = 15,2$$

en consecuencia habría 15,2 % de metanol y 84,8 % de metilalcohol.

Residuo de la destilación. Es de color verde oscuro y pastoso. Su índice de refracción a 20 ° C 1,5085.

Se determinaron en el alcohol etilizable por el método ya descrito para primarios y secundarios; los datos experimentales fueron:

Residuo utilizado : 2,0584 g

Anhidrido ftálico : 2,0004 g

Luego de la ftalización se agregaron 50 ml de hidróxido de potasio 5%. En la titulación del exceso de alcali se gastaron 23,82 ml de ácido sulfúrico 1 N. La misma cantidad de anhidrido ftálico se trató con hidróxido y el exceso de éste gastó 16,66 ml de ácido sulfúrico.

Por otra parte 50 ml de hidróxido gastaron 40,72 ml de ácido. Luego

$$40,72 - 16,66 = 24,06 \text{ ml}$$

$$40,72 - 23,82 = 16,9 \text{ ml}$$

$$24,06 - 16,9 = 7,16 \text{ ml } \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ 1N}$$

Expresando el resultado en farnesol:

$$\text{Farnesol } \% = \frac{0,222 \times 7,16 \times 100}{2,0584} = 77,6 \%$$

Expresado en santalol = 76,5 %

Como el ftalato ácido es pastoso se decidió preparar un ftalato mixto con estriquina usando la siguiente técnica: (42)

Cantidades equimoleculares del ftalato ácido y de estriquina se disuelven en cloroformo que luego se evapora. Mientras la sal está en estado pastoso se disuelve por agregado de suficiente cantidad de acetona hirviente. Si es necesario se filtra y luego se deja en la heladera hasta cristalización, se purifica recristalizando cuantas veces sea necesario.

Después de recristalizar de alcohol diluido varias veces se obtuvo un derivado puro de PF 125º - 127º C.

El alcohol sesquiterpénico cuyo punto de fusión de la sal de estriquina del ftalato ácido se conoce y se halla más próximo, es el -santalol de PF 134º - 135º C.

Se preparó también un picrato usando como disolvente cloroformo y se obtuvo un derivado amarillo vivo de punto de fusión 82º C.

Sobre el residuo libre de alcoholes (por ftalización) se practicó una bromación con la siguiente técnica (43):

Se disuelve 1 volumen del terpeno en 4 volúmenes de éter y se enfría en mezcla frigorífica. Se agrega gota a gota 0,7 volúmenes de bromo a baja temperatura. Cuando se ha agregado todo el bromo se evapora el éter. Se deja la

mezcla por una o dos horas. Sepárense los cristales y lávense con alcohol frío, recristalicen en éter.

Se obtuvieron 2 derivados que fué posible separar por cristalización fraccionada de alcohol.

El menos soluble en alcohol resultó ser incoloro y dió punto de fusión 106° C y el otro, más abundante, de color amarillo pardo, dió punto de fusión 134° - 136° C.

El primero correspondería al dilapiol (44) así como también al picrato obtenido (45). Para confirmar la presencia de un éter de fenol en el residuo se condujo otra determinación de metoxilos hallando: 0,35 %.

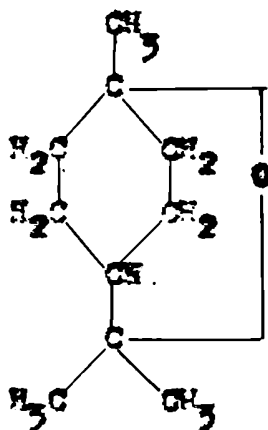
Se deduce que los metoxilos determinados corresponden al dilapiol siendo predominantemente otro componente no metoxilado cuyo derivado bromado tiene el punto de fusión anotado. Por las características físicas que le corresponden (temperatura de ebullición, índice de refracción, consistencia) y poca reactividad, podría ser un hidrocarburo sesquiterpénico o diterpénico o un alcohol terciario. Con derivado bromado de aquellas características solo se encontró el esclareol, alcohol diterpénico cuyo derivado bromado funde a 134° - 135° C (47) tiene P.M. 308, punto de fusión 104° - 106° C.; temperatura de ebullición 188° - 189° C (3 mm Hg) e índice de refracción $1,4858^{104^{\circ}}$; un diterpeno, el isofilocladeno, cuyo derivado bromado funde a 133,5° C y un diterpeno monocíclico, el α -canfosereno, un derivado tetrahidrobromado de punto de fusión 133° - 134° C. Este hidrocarburo tiene $n_{21} 1,4990$. Para identificar al componente en cuestión hubiera sido menester obtener otro derivado.

B. Características y propiedades más importantes de los componentes identificados en la esencia de *Leucalia serrata* (46).

Cineol o Eucalintol

$C_{10}H_{18}O$

P. n. 154.24



Este óxido se halla presente en numerosos aceites esenciales y en muchos de ellos es el principal constituyente p.ej.: *Eucalyptus polybractea*, *Eucalyptus globulus*, laurel, lavanda aspic, salvia, romero, etc. Puro es un aceite viscoso, incoloro, de olor camforáceo.

P. solidif. 18 - 1,52 C.; P. eb. 1760 - 1770 C.

d_{15}^4 : 0,928 - 0,930 ; n_D^{20} : 1,454 - 1,461

Soluble en 12 volúmenes de alcohol de 50%, 4 volúmenes de 60% y 1,5 a 2 volúmenes de 70%.

Forma numerosos compuestos de adición que permiten caracterizarlos:

Por el iodo (Hirschsohn). Se disuelve un poco de iodo en el aceite en cuestión y se calienta suavemente. El derivado se para rápidamente en forma de cristales, que recristalizados de

alcohol funden a 112° c.

Por combinación con ácido bromhídrico da un precipitado cristalino que funde a 56° - 57° (Wallach).

Con los compuestos aromáticos hidroxilados da producto de adición.

Así con resorcina al 50 % da una sustancia cristalizada de PF 80°, mientras que con o-cresol se obtiene un compuesto de PF 56,5°.

Por oxidación con permanganato de potasio se obtiene ácido cinéolico que funde de 204° a 206° C.

Linalol

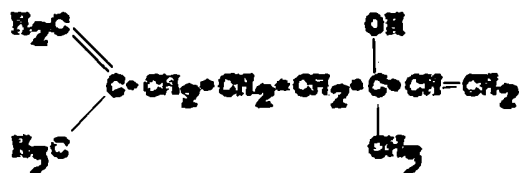


P.M. 154,24

3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol



3,7-dimetil-1,7-octadien-3-ol



Este alcohol terciario no saturado parece existir bajo la forma de dos isómeros de posición, ninguno de los cuales ha sido aislado hasta el presente.

Se presenta en las dos formas ópticamente activas *levo* y *dextro* rotatoria. Tanto el alcohol libre como sus ésteres se

hallan ampliamente distribuidos en la naturaleza y forman el principal constituyente de numerosos aceites esenciales, p.ej.: hueso de naranja, naranja, coriandro, lavanda, bergamota, nerolí, etc.

Sus características físicas son:

Es un aceite de agradable aroma que recuerda el de migust.

Sus propiedades físico-químicas varían ampliamente según el origen:

P.E. : 198°-199° C $\alpha_D(1\text{-linalol}) = -5^\circ \text{ a } -18^\circ$

P.E. (10 mm Hg): 85° - 87° C $\alpha_D(d\text{-linalol}) = +9^\circ \text{ a } +13^\circ$

$d_{15}^{15} = 0,866 - 0,873$ $n_D^{20} = 1,4611 - 1,4673$

Puede ser identificado de las siguientes formas:

Por formación del feniluretano PF 65° - 66° C.

A través del alfa-naftiluretano de PF 53° C.

Oxidándolo con mezcla sulfocrómica de citral que se reconoce por su semicarbazona PF 171° C.

Los ácidos lo isomerizan con facilidad a geraniol. Calentado en ácido acético glacial y anhídrido acético se obtiene una mezcla de ésteres acéticos de geraniol, terpineol y nerol.

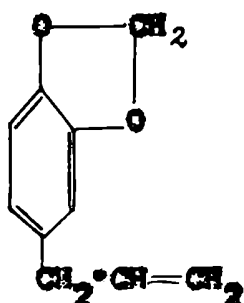
En su calidad de compuesto no saturado absorbe 2 moles de bromo dando un tetrabromuro líquido e inestable.

Safrol

$C_{10}H_{10}O_2$

P.M. 162.18

1,2-metilendioxi-4-alilbenzeno



Es el principal constituyente de varios aceites esenciales de importancia como aceite saffrán americano, arís esterilado, alcanfor, etc. También está presente como constituyente en menor proporción en numerosas aceites esenciales: musc moscada, canela, laurel californiano, etc. Es un líquido incoloro, cuyo olor y sabor recuerda al saffrán.

Sus características físicas son:

P. solid. 11° ; P. eb.: 234,5° C.; P. eb. (10 mmHg): 100°-101° C.

d_4^{20} : 1,100

n_D^{20} : 1,536 - 1,540

Es soluble en alcohol y éter, insoluble en agua, pero era fastable por vapor.

Disuelto en ácido sulfúrico concentrado desarrolla un intenso color rojo. Por enfriamiento da una masa cristalina.

Con 1,3,5 trinitrobenzeno se combina dando cristales de PF. 51° C.

Forma un picrato que cristalizado de cloroformo funde a 104° - 103° C y un derivado bromado de PF 169° - 170° C.

Disuelto en acetona y tratado con permanganato de potasio, da ácido piperonílico de PF 228° C.

La mezcla sulfocrómica lo oxida a piperonal.

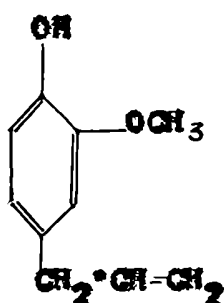
Un método cuantitativo interesante porque permite determinar en presencia de otros constituyentes del aceite esencial es el de la precipitación del derivado mercuríco, se pesa éste y mediante factor expresa la cantidad de safrol.

Eugenol



P.M. 164,20

1-hidroxi-2-metoxi-4-allylbenceno



Está contenido en alta proporción en los aceites esenciales de las familias Myrtaceae y Lauraceae: clavo de olor (tallo y hojas), pimienta (fruto y hojas), laurel y hojas de canela.

En menor cantidad se halla presente en infinidad de aceites: corteza de canela, alcanfor, citronela de Java, nuez moscada, mirra, laurel, etc.

Es un líquido ligeramente amarillo, de fuerte olor a clavo y sabor ardiente.

P.F. : 10,52 C ; P.ob. : 253,19 - 253,49 C. ;

P.ob.(749,5 mm Hg) : 2529 C.; P.ob.(10 mm Hg) : 121,59 C.;

d_4^{25} = 1,0651 n_D^{20} = 1,5410

Soluble en 5 - 6 volúmenes de alcohol 50%; 2 - 3 volúmenes

de 60%; 1 - 2 volúmenes de 70%.

Por calentamiento con hidróxido de potasio se convierte en isoeugenol.

Reacciona con el cloruro de benzoilo, da un benzoato que funde a 69,50 C.

El feniluretano funde a 970 C.

Da como el safrol un derivado mercuríco cuando reacciona con el acetato mercuríco, PF. 950 - 960 C.

Calentado con 2,4-dinitroclorobenceno da un éter de PF. 1140 - 1150 C.

su dibromuro funde a 800 C y su tetrabromuro a 1180 - 1190

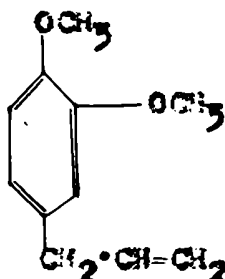
Con solución saturada de cloruro férrico en frío da una turbidez gris-amarillenta.

Metileugenol



P.M. 170.22

1,2-Dimetoxi-4-allylbenceno



Es frecuentemente encontrado en los aceites que contienen eugenol: de citronela, de laurel, de pimienta, etc.

Es un líquido viscoso de olor similar al eugenol pero más suave; sus propiedades físicas son:

P.eb. : 2482 - 2492 C. ; P.eb. (11 mm Hg) : 1282 - 1292 C.

$n_D^{15.5}$: 1,0386

n_D^{17} : 1,5383

Soluble en 4 a 5 volúmenes de alcohol 60% y 1 a 2 volúmenes de 70 %.

Se lo puede reconocer por preparación de su derivado bromado de P.F. 77,52 - 782 C cuando se recristaliza de alcohol.

El picrato recristalizado de cloroformo se presenta como cristales marrón-rojizo de P.F. 1142 - 1152 C.

Por oxidación con dicromato de potasio en ácido acético glacial e por el permanganato de potasio se transforma en ácido verátrico, recristalizado de agua éste funde a 1792 - 1802 C.

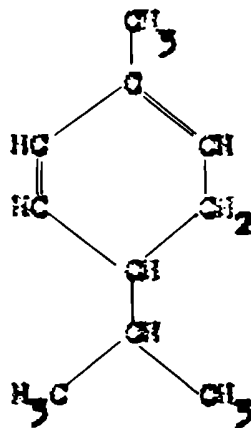
El derivado mercurico funde a 692 - 702 C.

α -Falsinireno

$C_{10}H_{16}$

P.M. 136,23

1-Metil-4-isopropil-1,5-ciclohexadieno



Se presenta en la naturaleza bajo la forma de dos isómeros ópticos.

El dextrógiro es constituyente de los aceites esenciales de: canela, jengibre, Schinus molle, etc.

El levógiro está presente en aceites de: Eucalyptus dives, Eucalyptus phellandra, arbo estrellado, pimienta, laurel, pimienta.

Es un aceite fluido, incoloro, de olor peculiar aunque no desagradable.

Las propiedades físicas son las siguientes:

P. eb. (754 mm Hg) : 173° - 175° C.; P. eb. (5 mm Hg): 50° - 52°

d_4^{20} : 0,8425 n_D^{25} : 1,4725 n_D^{20} : 1,4769

$\alpha \frac{15}{D}$: - 140° 25' (1- α -felandreno)

$\alpha \frac{15}{D}$: + 115° 0' (d- α -felandreno)

Uno de los métodos más rápidos y seguros de caracterizarlo es por formación de la nitrosita, método que se usó en el presente trabajo y que por lo tanto se halla descrito (ver fracción 11).

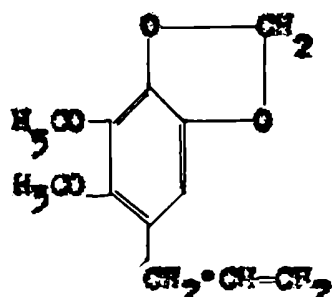
Otro es la preparación del aducto con anhídrido maleico en éter; este método permite diferenciarlo del β -felandreno, pues las condiciones de la reacción se ajustan de modo que solo da derivado el α -felandreno. P.F. : 126° C.

Por condensación con β -naftol da un derivado de fórmula $C_{20}H_{20}O$ y P.F. 139°

Eilaniol $C_{12}H_{14}O_4$

P.E. 222,75

1,2-metilen dioxo-5,6-dimetoxi-4-alilbenceno



Se halla en los aceites esenciales de *Chitonia maritima*,
Ligusticum scoticum, *Orthodon forbesianum* y en algunos pocos más.

Es un aceite viscoso e inodoro. Sus propiedades físicas
son:

P.eb. (16 mm Hg) : 172° - 175° C. ; P.eb. (11 mm Hg) : 162° C.

d_{15}^{15} : 1,1598

n_D^{25} : 1,52778

Se le puede caracterizar por su derivado bromado de P.E.
107° C., prismas incoloros.

Por oxidación con permanganato de potasio se obtiene di-
lapiol aldehído y ácido dilapiólico.

5. Resumen General.

Muestras: Se utilizaron 250 ml de aceite esencial de *Laurelia serrata*, obtenido por arrastre de tallos finos foliáceos. Rendimiento 3,4 % sobre material seco.

Caracteres organolépticos: Líquido amarillento, de olor muy aromático, distinto al del laurel propiamente dicho.

Características físicas:

Peso específico 20/20° : 0,910
 Índice de refracción 17° : 1,4787
 Desviación polarimétrica a 18° C : - 15°,10
 Residuo fijo a 100° C : 1,04 % en peso
 Solubilidad en alcohol 80° : 1 vol. en 0,75 vol.
 Absorción en el ultravioleta : máximo a 280 m μ
 (K = 4,96)

Características químicas:

Índice de ácido : 2,3
 Índice de éster : 4,73
 Aldeídos totales (Fiore) en linalol : 51,41 %
 Alcoholes totales libres en linalol : 49,8 %
 Alcoholes primarios y secundarios
 (ftalificables) en citronelol : 12,33 %
 Cineol (Cooking) : 24,6 %
 Fenoles (absorción alcalina en bureta) : 9 %
 Metoxilos (Zeissel) : 7,11 %
 Ésteres de fenoles (como derivado
 mercúrico) en safrol : 31,6 %

Componentes identificados:

Cineol	24 %
Linalol	aprox. 37 %
Safrol	
α -Valenceno	
Eugenol	9 %
Etilcageol	
Etilpiol	

Otros componentes probables (no identificados)

- a) Canfeno
- b) un alcohol sesquiterpénico primario
(β -santalol ?)

Conclusiones

En el estudio realizado sobre un aceite esencial de *Lauralia serrata* Philippi procedente de Laguna Frías (Parque Nacional de Nahuel Huapi) se han aplicado métodos físicos y químicos comunes y especiales que han permitido:

- 1º - Determinar sus características físicas y químicas generales (véase páginas 19 y 24 y resumen general página 604) que sirvan tanto para su identificación y caracterización como para orientar sobre su composición.
- 2º - Mediante la espectroscopía en el ultravioleta caracterizar el aceite esencial y algunos de sus componentes, así como también estimar su proporción. (página 16)
- 3º - Usando la destilación analítica, fraccionar el aceite en estudio en porciones de dos o tres componentes para facilitar la identificación de éstos (véase página 12) ayudándose de la refractometría, polarimetría, espectrofotometría en el ultravioleta y diversas determinaciones químicas.
- 4º - Determinar por examen de las fracciones obtenidas en la destilación analítica y las determinaciones físicas y químicas generales la presencia de numerosos componentes entre los que predominan francamente los oxigenados: linalol (aprox. 37 %), cineol (según el método de Cocking 24,6 %, aunque estimado es elevado por influencia de los otros componentes oxigenados), eugenol (aprox. 9 %), éteres de

fenoles: safrol, metil Eugenol y dilapiol (en conjunto aprox. 25 %) y un alcohol sesquiterpénico (en santalol aprox. 8%) con pequeña proporción de hidrocarburos: 1-felandreno y probablemente canfeno. (véase páginas 37 y 40 de esta tesis).

Constituye esta tesis un nuevo aporte al conocimiento de la composición de los aceites esenciales provenientes de vegetales autóctonos que desde hace años preocupan a nuestros investigadores consagrados al estudio del patrimonio nacional.

Adolfo Spauter

Am Esther González

Bibliografía

- (1) Wettstein R. y Wettstein F. - Tratado de Botánica Sistemática (1944), pág. 654
- (2a) Fester, Gustavo - Anales de la Asociación Química Argentina, tomo XVII (1929) pág. 230
- (2b) Fester, Gustavo - Revista de la Facultad de Ingeniería Química, tomo XX (1951)
- (3) Kafié, Pedro A.P. - Composición del aceite esencial de Laurus Nobilis, Tesis doctoral F.C.F.F.N. de Buenos Aires (1949)
- (4) Montes, A. L. "Productos Aromáticos", Tesis de Profesorado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires (1952), pág. 65 - 75
- (5) Montes, A.L. - Obra citada, pág. 70 - 75
- (6) Zappi, Daniel - Tesis doctoral F.C.F.F.N. de Buenos Aires, 1950
- (7) Whitmore y Lux - J. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 3453
- (8) Longenecker - Journ. Soc. Chem. Ind. 56 (1937), 199
- (9) Hilditch - The Chemical Constitution of Natural Fats, 376 - New York, (1944)
- (10) Montes, A.L. - Obra citada, pág. 77
- (11) Montes, A.L. - Obra citada, pág. 78
- (12) Montes, A.L. - Obra citada, pág. 81
- (13) Flore - New Capsule (ess. Oil Ass. of U.S.A.) vol. I, Nº 15 (1943)
- (14) Schimmel & Co., Ber. October 39 (1912)
- (15) Method of Analysis of the A.O.A.C. (1940), pág. 647
- (16) Martin & Harrison - J. of the Am. Pharm. Ass. 39 (1950), 677/79
- (17) Horton A.R. - Perf. Ess. Oil Record, 20 (1929), 358
- (18) Van Os D. & Dykstra - J. Pharm. Chem. 25 (1937), 437/54 y 485/501

- (19) Neves, J.R. & Bachman, P. - *Helv. Chim. Acta*, 30 NR 7 (1947), 2253
- (20) Neves, J.R. & Ardizio P. - *Helv. Chim. Acta*, 31 NR 5 (1948), 1240/6
- (21) Neves, J.R. & Ardizio, P. - *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 1427/30
- (22) Neves, J.R. & Ardizio, P. - *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 1926/8
- (23) Englis, D.T. & Hennessey, D.J. - *Ind. & Eng. Chem.* 16 (1944), 501
- (24) Sale, J.W. - *Journal of the A.C.S.*, vol. 36 No 1 (1953) 112/119
- (25) Montes, A.L. - *Obras citadas*
- (26) Montes, A.L. - *Anales de la Asociación Química Argentina*, Bs. Aires, 42, NR 1 (1954) 30/37
- (27) Dodge, F.D. - *Am. Perfumer* 39, NR 4 (1959) 35/6
- (28) Guenther, E. - *The Ess. Oils*, vol. I (1948), 297
- (29) Guenther, E. - *The Ess. Oils*, vol. II (1949), 782
- (30) Grignard, Dupont & Lorrain - *Traité de Chimie Org.* tome XVI (1949), 121
- (31) Van den Driessen - *Pharm. Weekblad*, 64, (1947)189/95 (G/A. 21, 1327)
- (32) Montes, A.L. - *Obras citadas*, pág. 119
- (33) Guenther, E. - *The Ess. Oils*, vol. II (1949), 42
- (34) Guenther, E. - *Obras citadas*, pág. 43
- (35) Guenther, E. - *Obras citadas*, pág. 530
- (36) Montes, A.L. - *Obras citadas*, pág. 122
- (37) Guenther, E. - *Obras citadas*, pág. 520
- (38) Baril & Megrdichian - *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936), 1415

- (39) Priester - Rec. Trav. Chim. 27 (1958), 816
(40) Fujita - Chem. Abs. 41 (1947), 3599
(41) Montes, A.L. - Obra citada
(42) Pickard & Kenyon - J. Chem. Soc. 92 (1911), 58
(43) Montes, A.L. Obra citada
(44) Baker, Jukes & Subrahmanyam - J. Chem. Soc. (1954), 1685
(45) Guenther, F. - The Ess. Oils, vol. IV - pág. 559
(46) Sumicka, Seidel & Engle - Helv. Chim. Acta 25 (1942), 621

Adolfo Montes