

Tesis de Posgrado

Estudio de las características y composición del aceite esencial de *Ocimum Kilimandscharicum* Guerke (Albahaca Canforácea) cultivado en Salta

Levi, Colette Paula

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:

Levi, Colette Paula. (1954). Estudio de las características y composición del aceite esencial de *Ocimum Kilimandscharicum* Guerke (Albahaca Canforácea) cultivado en Salta. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0788_Levi.pdf

Cita tipo Chicago:

Levi, Colette Paula. "Estudio de las características y composición del aceite esencial de *Ocimum Kilimandscharicum* Guerke (Albahaca Canforácea) cultivado en Salta". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0788_Levi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION
DEL ACEITE ESENCIAL
DE OCIMUM KILIMANDSCHARICUM GUERKE (ALBAHACA CANFORACEA)
CULTIVADO EN SALTA

RESUMEN

Res de Tess. 788

COLETTE P. LEVI

T E S I S
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

1 9 5 4

1911

1911 • 1911 • 1911

RESUMEN DEL ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL ACEITE
ESENCIAL DE OCIMUM KILIMANDESHARIICUM GUERKE (ALBAHACA CANFORADA)
CULTIVADO EN SALTA

En los últimos años se han estudiado en el país diversos vegetales de ciclo vegetativo corto, con el objeto de darles aplicación industrial. Así, el *ocimum kilimandscharicum* Guerke, vegetal originario de Kenya, África oriental, es interesante desde este punto de vista por su alto contenido en é-alcanfor. Las necesidades de alcanfor en nuestro país son de aproximadamente 50 toneladas anuales y por ello resulta ventajoso poder obtenerlo en cantidades variadas de una planta que puede cultivarse comercialmente en una estación, en lugar de varios años como sucede con el alcanforero, que es la fuente de obtención de la mayor parte de alcanfor. Aún representaría una ventaja sobre el alcanfor sintético que se obtiene del pineno contenido en la esencia de trementina.

Se realizó el estudio de una muestra de *ocimum* proveniente de la Dirección de Cultivos Especiales del Ministerio de Agricultura, cultivada en la provincia de Salta, cosecha 1951-1952:

La esencia presenta el aspecto de un líquido heterogéneo, con abundante depósito cristalino; éste, constituido en su mayor parte por alcanfor, fué separado por enfriamiento.

En la esencia desalcanforada se determinaron los CARACTERES FÍSICOS: peso específico, poder rotatorio, solubilidad, etc., como se indica más adelante.

Se efectuó una destilación analítica a presión reducida, partiendo de 92,968 g de esencia desalcanforada, de la cual se obtuvieron 8 fracciones y un residuo. Se determinó el índice de refracción y el poder rotatorio de cada una de ellas y con estos datos se hizo la curva de destilación

trazándose la curva temperatura-peso y peso-índice de refracción.

También se determinaron las curvas de absorción en el ultravioleta de la esencia desalcanforada, de la fracción correspondiente a los fenólos extraídos del residuo de destilación y del 3,5 dinitrobenzoato preparado a partir del geraniol extraído del residuo. Las curvas obtenidas no presentan absorción selectiva, es decir no presentan máximos de absorción y la curva del derivado del geraniol no correspondió a la curva estudiada para el mismo.

Se aplicó la cromatografía -chromatostrips, bandas cromatográficas y cromatografía sobre tiras de papel- al estudio de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas preparadas con las distintas fracciones de destilación.

DETERMINACIONES QUÍMICAS

En la esencia desalcanforada se investigó la presencia de S y N. También se determinaron los índices de ácido, éster, etc. Además se estudiaron:

Alcoholes: 1) índice de éster después de acilar por el método de Fio-re, 2) alcoholes primarios libres en la esencia desalcanforada y en el residuo, 3) se investigó la presencia de geraniol en la esencia y en el residuo y 4) presencia de linalol en las fracciones 5, 6 y 7 de destilación,

Aldehidos y cetonas: 1) reacciones generales para aldehidos, 2) se prepararon las 2,4 dinitrofenilhidrazonas de cada fracción de destilación y se determinó sus P.F., 3) se aplicaron los métodos de absorción con bisulfito y sulfito neutro de sodio y con el producto obtenido se intentó la preparación de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas, 4) dosaje de alcanfor por el método de la Farmacopea Británica en la fracción correspondiente y productos carbonílicos totales expresados en alcanfor de la esencia total y 5) investigación de cineol por el método de Cooing y de M. van den Preissen.

Hidrocarburos: 1) se buscó α -pineno en las fracciones 3,4 y 5 y

2) se preparó el derivado tetrabromado en la fracción 4, confirmando la presencia de dipenteno.

Fenoles: 1) se dosaron los fenoles en el residuo por absorción con HOK al 5 % y 2) se intentó reconocer la presencia de fenoles por copulación con p-dinitrosalina diazotada -en placa de toque- no siendo posible probablemente por polimerización del producto.

EL RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE S. KILIPANDESHANICER estudiado es:

Procedencia de la esencia.....	prov. de Salta
Cosecha	1951 - 1952
Rendimiento en esencia	40 %/oo sobre planta

CARACTERES FISICOS

Caracteres organolépticos:

Aspecto	líquido heterogéneo, con abundante depósito cristalino
Color	líquido amarillo, depósito cristalino translúcido
Olor	intensamente aromático
Peso específico a 20°C.....	0,9150
Índice de refracción n_D^{20}	1,4762
Poder rotatorio α_D^{20}	+33°70
Residuo de evaporación.....	3,92 %
Solubilidad	alcohol 96°: en todas proporciones. alcohol 90°: en todas proporciones alcohol 80°: 1:8,5 con turbidez
Temperatura de solidificación....	a -13°C se obtiene una masa semisólida
Destilación a presión reducida...	8 fracciones y el residuo:
Fracción 1: 41 mm Hg, entre	73-78°C.
Fracción 2: " " " "	84-90°C.
Fracción 3: " " " "	88-90°C.
Fracción 4: " " " "	90-92°C.
Fracción 5: " " " "	92-102°C.
Fracción 6: " " " "	102-108°C.
Aleanfor : 20 mm Hg "	92,5-115°C.
Fracción 7: 8 mm Hg "	105-127°C.

CARACTERES QUÍMICOS

La esencia contiene C, H y O.

Indice de ácido	1,00
Indice de éster	3,14
Indice de saponificación.....	4,19
Indice de éster después de acetilar.....	39,1
Alcoholes primarios libres (en $C_{12}H_{26}O$).	
sobre esencia total.....	22,4 %
sobre residuo	2,5 %
Productos carbonílicos totales	
expresado en alcanfor.....	51,55 %
Alcanfor en la fracción correspondiente.....	74,7 %
Cineol (método de Cooking)	
Cineol aparente	18,6 %
Mezclado con cineol 97,8	58,2 %
Fenoles (en residuo).....	8,41 %

-----X-----

COMPONENTES IDENTIFICADOS

d-alcanfor.
Dipenteno.
Cineol.

COMPONENTES PROBABLES

- a).-Carbonílicos: posiblemente exista un componente carbonílico distinto al alcanfor, en pequeña proporción.
- b).-Alcoholes: posiblemente linalol.
- c).-Fenoles.

-----X-----

CONCLUSIONES

El estudio efectuado sobre el aceite esencial de *O. kilimandscharicum* cultivado en Salta permite concluir que dicha esencia se asemeja en sus características principales al obtenido en Castelar (prov. de Buenos Aires). Como en aquél, junto al d-alcanfor, componente predominante, se halló cineol y dipenteno, pequeña cantidad de fenoles y alcoholes no identificados, así como probablemente otro componente carbonílico en pequeña proporción.

Como fuente de obtención de d-alcanfor, el valor de esta esencia es indudable y aún sólo por este motivo se justifica su explotación industrial.

El resto de la esencia, desprovista de alcanfor, podría tener otras aplicaciones, sea como disolvente de insecticidas o de otros productos industriales.

-----X-----

Adolfo Guate

Cecilia Lery

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION
DEL ACEITE ESENCIAL
DE OCIMUM KILIMANESCHIANICUM GURKE (ALBAHACA CAMPORACBA)
CULTIVADO EN SALTA

TESIS: 788

COLETTE P. LEVI

T E S I S

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

1 9 5 4

es para mí un gratisimo deber hacer público mi agradecimiento al Dr. Adolfo L. Montes, quién me prestó su constante apoyo moral y cuya capacidad científica permitió la realización de este trabajo, a la Dirección Nacional de Química que me facilitó sus laboratorios y a mis compañeros de trabajo Dr. José Braun y Dr. Juan C. Pantolini por su cordial ayuda.

INDICE GENERAL

I.-GENERALIDADES

pág.

1).-Definición y clasificación.....	1
2).-Ubicación en la sistematica.....	4
3).-Descripción botánica.....	5
4).-Usos	8
5).-Antecedentes bibliográficos.....	9
6).-Antecedentes químicos.....	14
7).-Caracteres físicos y químicos de algunos componentes del <i>O. Kilimandscharicum</i>	17

II.-PARTE EXPERIMENTAL

A.-Determinaciones físicas.....	23
1).-Caracteres organolépticos.....	23
2).-Peso específico.....	23
3).-Índice de refracción.....	24
4).-Poder rotatorio.....	24
5).-Residuo de evaporación.....	24
6).-Solubilidad.....	25
7).-Temperatura de solidificación.....	25
8).-Destilación.....	26
9).-Espectrofotometría.....	28
10).-Cromatografía.....	34
B.-Determinaciones químicas.....	39
1).-Determinación de S y N.....	39
2).-Índice de ácido.....	40
3).-Índice de éster.....	40
4).-Índice de saponificación.....	41
5).-Determinación de alcoholes.....	42
6).-Aldehídos y cetonas.....	47
7).-Óxidos.....	53
8).-Hidrocarburos.....	55
9).-Fenoles.....	56

IV.-RESUMEN Y CONCLUSIONES

A.-Características y composición del aceite esencial de <i>Ocimum Kilimandscharicum</i> Guerke.....	59
B.-Conclusiones.....	61
Bibliografía.....	62

I.-GENERALIDADES

pág.

1).-Definición y clasificación.....	1
2).-Ubicación en la sistemática.....	4
3).-Descripción botánica.....	5
4).-Usos	8
5).-Antecedentes bibliográficos.....	9
6).-Antecedentes químicos.....	14
7).-Caracteres físicos y químicos de algunos componentes del <i>O. kilimandscharicum</i>	17

1.-GENERALIDADES

1.- DEFINICION Y CLASIFICACION

Se incluyen bajo la denominación de per-
fumes o sustancias aromáticas, a todas aquéllas que provocan una sensa-
ción agradable al sentido del olfato, así también como al sentido del
gusto. Estas sustancias encuentran aplicación en perfumería, cosmética,
elaboración de bebidas, productos medicinales, jabonería, etc. Entre
ellas se encuentran los aceites esenciales vegetales, perfume animales,
los productos sintéticos que reproducen componentes de aquellos -ionona,
vainillina, benzaldehido, etc.- y los productos artificiales que imitan
el aroma de los productos naturales, siendo de naturaleza química dis-
tinta.

En los primeros trabajos realizados sobre los aceites esenciales,
se encuentra el término "aceite esencial", o "aceite etéreo", definido co-
mo el aceite volátil que se obtiene por la destilación con vapor realiza-
da sobre las plantas. Esta definición tiene el propósito de hacer una dis-
tinción entre los aceites grasos y los aceites fácilmente volátiles. Su
origen vegetal y volatilidad son las características esenciales de éstos
aceites, y por ello quizá resulte más satisfactorio incluir en la defini-
ción a los aceites volátiles obtenidos por otros métodos que no sea la
destilación directa con vapor de agua. Así por ejemplo: el aceite de mos-
taza y el de almendras amargas que se obtienen por acción enzimática se-
guida por destilación con vapor.

A medida que avanzó el conocimiento de la constitución química de
los aceites esenciales, se encontró que estaban constituidas principal-

mente por sustancias líquidas y compuestos más o menos volátiles de variada constitución. Los componentes conocidos -más de 450- pueden ser agrupados en cuatro grupos fundamentales, que las incluirían todas:

1.- Terpenos: es el grupo más importante y característico: acíclicos o cíclicos, monoterpénicos, sesquiterpénicos, mono o bicíclicos, por ej.: limoneno, pineno, canfeno, geraniol, citral, linalol, citronelal, cineol, carvona, alcanfor, etc.

2.- Derivados del benceno: que en algunos aceites esenciales constituyen el componente principal, por ej.: benzaldehido, cinamaldehido, vainillina, eugenol, etc.

3.- Alifáticos de cadena recta: son en general componentes menores. Por ej.: aldehido decílico, metilheptenona, ácidos fórmico y acético, etc.

4.- Misceláneas: se incluyen en este grupo componentes sulfurados, nitrogenados y heterocíclicos, así también como los aún no identificados. Por ej.: isocianato de alilo, sulfuros de alilo, butilo y propenilo, etc.

Se reproduce la clasificación de los productos aromáticos, propuesta por el Dr. A. L. Montes: (1)

Dentro de los productos aromáticos, se reconocen seis grupos fundamentales, subdivididos de la siguiente manera:

- | | | | | | |
|-------------------|---|----------------|---|-------------------|--|
| 1. VEGETALES | <ul style="list-style-type: none"> a) Especies { enteras { aceites esenciales b) Aceites esenciales o volátiles c) Concretos } Absolutos d) Resinoides } e) Pomadas y sus concentrados f) Polvos a bis) Aceites de expresión | | | | |
| 2. ANIMALES | <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">I. VERTEBRADOS</td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> a) de Mamíferos { de Nutrientes { de Carnívoros { de Cetáceos b) de Aves c) de Reptiles </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">II. INVERTEBRADOS</td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> a) de Moluscos b) de Insectos </td> </tr> </table> | I. VERTEBRADOS | <ul style="list-style-type: none"> a) de Mamíferos { de Nutrientes { de Carnívoros { de Cetáceos b) de Aves c) de Reptiles | II. INVERTEBRADOS | <ul style="list-style-type: none"> a) de Moluscos b) de Insectos |
| I. VERTEBRADOS | <ul style="list-style-type: none"> a) de Mamíferos { de Nutrientes { de Carnívoros { de Cetáceos b) de Aves c) de Reptiles | | | | |
| II. INVERTEBRADOS | <ul style="list-style-type: none"> a) de Moluscos b) de Insectos | | | | |

3. SINTÉTICOS: reproducen los naturales.

4. ARTIFICIALES: imitan o no el aroma de la naturaleza, siendo de composición distinta.

5. DERIVADOS {
Perfumes complejos
Aguas de Colonia y agua florida
Lecciones
Licores

6. ACCESORIOS: Fijadores: naturales, sintéticos y artificiales

En los últimos años, se han estudiado en nuestro país diversas vegetales, especialmente aquellos de ciclo vegetativo corto, con el objeto de darles aplicación industrial. Entre ellas se encuentra, por el alcanforero (*Cinnamomum camphora* (L.) T. Nees y Eberh).

La importancia que tiene el alcanfor en el país es relativa, es considerada desde el punto de vista de su volumen, pero es fundamental de acuerdo a sus aplicaciones. Se estima que las necesidades anuales de nuestro país son de 55 toneladas aproximadamente (2), considerando el alcanfor importado como tal, y el que interviene en la composición de diversos materiales que se importan. Por ello, el hecho de que el alcanfor pueda obtenerse en cantidades variadas, de una planta herbácea que puede cultivarse comercialmente en una estación en lugar de varios años, como sucede con el alcanforero, es muy ventajoso. Aún representaría una ventaja sobre el alcanfor sintético que se obtiene a partir del pineno, contenido en la esencia de trementina. Por esta razón una especie de *Meimium*, que contiene elevada proporción de alcanfor, llamó mucho la atención.

Una de las especies que presentaba posibilidades de explota-

ción era el *Ocimum kilimanscharicum* originaria de Kenya, Africa oriental. A fines del año 1947, la División de Plantas Aromáticas, Medicinales y Drogas de la Dirección de Cultivos Especiales, obtuvo en la División de Explotación e Introducción de Plantas y Semillas, de la Dirección de Fitotécnica, alrededor de 2 gramos de semillas de esa especie herbácea (3). Con ésta se pudo realizar un pequeño cultivo de ensayo en la Estación Experimental de Castelar, con lo que se logró multiplicar semilla y obtener cierta cantidad de materia prima.

2.- UBICACION EN LA SISTEMATICA

El *Ocimum kilimandscharicum* Guerke, cuya esencia estudiamos, fué ubicada en la Sistemática Botánica, siguiendo la clasificación de R. Wettstein, (4):

REINO: Cormophyta

DIVISION: Antrophyta (Panerógamas)

SUB-DIVISION: Angiospermae

CLASE: Dicotyledonae

SUB-CLASE: Sympetalae

ORDEN: Tubiflorae

FAMILIA: Labiatae

GENERO: *Ocimoideae*

ESPECIE: *Ocimum kilimandscharicum* Guerke

3.-DESCRIPCIÓN BOTÁNICA

La descripción botánica, así como la identificación se debe a G. H. Freeman, del Bureau of Plant Industry, Soils and Agricultural Engineering, del U.S. Department of Agriculture, Beltsville Md. (5).

La albahaca alcanforácea (o canforera) estudiada, es nativa de Kenya. Después que se hubo descubierto que contenía alcanfor, fué cultivada en otros países bajo el nombre equivocado de *Ocimum canum* Sims. Esta es una planta anual cuya semilla fué llevada de China a Inglaterra. En un artículo del Bulletin of the Imperial Institute, se lee lo siguiente: "Parece que el *Ocimum kilimandscharicum* no crece silvestre en el Sudán, y el material del cual se obtuvo el aceite es de plantas que se recibieron de Kenya. Originalmente se envió como *O. canum*, pero la planta en cuestión fué más tarde identificada como *O. kilimandscharicum*."

Si bien la albahaca alcanforácea es descripta en su lugar de origen como una planta arbustiva, fué cultivada en Arlington Farm, Va. y Beltsville, Md., como anual. Crece bien por semilla o estaca, y se puede cultivar como una herbácea perenne en los lugares donde el suelo no se congela. La planta que se cultiva en Beltsville Md., tiene las siguientes características:

Hábito general de crecimiento: Muy ramificada partiendo justamente arriba de la base, teniendo la apariencia de un arbusto chico, con muchas hojas y flores terminales en las ramas. Los numerosos pelos blancos (de 1 a 2 mm de largo) del tallo y de las hojas, le dan, cuando las condiciones de la luz le son favorables, un color que parece gris-verdoso.

Tallos: De 45 a 75 cm. de largo, subcuadrangulares, pardos, más o menos peludos, con pelos blancos divergentes, que algunas veces se mezclan con otros más cortos que se enrollan hacia abajo y hacia el interior. Los tallos más viejos tienden a perder los pelos que están cerca de las bases y cuando están secos se rompen manifiestamente y se desmenuzan en pequeños pedazos como escamas.

Hojas: Sólo se describen las hojas más grandes que están cerca del medio del tallo de las plantas típicas en la época de floración. Son ovadas, ovadas-lanceoladas, de 3 a 7 mm. de largo, incluyendo los pecíolos, los cuales miden de 4 a 12 mm. de largo, de 1 a 2,5 cm. de ancho, más o menos peludos adpresos en los dos lados; los pecíolos son delgados, y cuando son jóvenes tienen pelos largos, agudos en el ápice y cuneiformes en la base. Las dos terceras partes superiores de la hoja son más o menos crenadas-cerradas, o casi enteras, algunas dan formas de hojas más angostas.

Cada milímetro cuadrado de las dos superficies contiene aproximadamente 14 glándulas con aceite de color ámbar. Las hojas de las plantas de invernáculo que se cultivan en invierno, se diferencian en que tienen pecíolos hasta de 3,5 cm. de largo, son casi obtusas en el ápice, y casi glabras, excepto algunos pelos desparramados que están en las nervaduras principales de la cara ventral. Los márgenes de las hojas son enteros, crenadas, o crenadas-cerradas.

Flores: Se hallan en racimos subsescentes, formando espigas en el extremo de las ramas. Los verticilos de la flor están, en su mayoría, separados de 1 a 2 cm., y normalmente llevan seis flores cada uno, pero a veces hay sólo dos o cuatro.

Los tallos florales están derechos sobre la masa principal del follaje durante sus etapas de maduración. Las flores individuales están sobre pedicelos cortos, casi rectos y peludos. Cuando fructifican los pedicelos, se reflejan en el ápice de modo que los cálices quedan colgados del punto donde están adheridos. Cada verticilo de flores lleva en su base dos hojas chicas que parecen brácteas. Estas últimas son de 4 a 6 mm. de largo, orbiculares a ovadas-lanceoladas, acuminadas en la punta y abruptamente angostas, formando la base que parece un pecíolo. El cáliz es campanulado, mide de 3 a 4 mm. de largo en su antesis, el lóbulo superior es orbicular y apiculado, y el inferior tiene cuatro dientes, los dos dientes laterales son cortos, ovados y abruptamente acuminados, los dientes inferiores están muy juntos, son lanceolados-subulados y más largos. La corola es de color crema blanco, y es de 2 a 3 veces más larga que el cáliz; el estilo y los estambres son largos y exsertos, el estilo es igualmente bifido cerca de la base. Las semillas son negras, aproximadamente de 1,25 mm. de largo y diminutamente rugosas.

El período de crecimiento es de 120 días o más, y parece que esta planta se puede cultivar como anual en algunas regiones, y posiblemente como perenne en las localidades donde el suelo no se congela. Se puede multiplicar por semilla sembrada directamente en el terreno, en almácigos, y transplantarlas, o por estacas vegetativas. Es probable que la plantación comercial se pueda manipular de la misma manera que la experimental, cortándola en su etapa de floración y destilándola como se hace con la menta, ya sea fresca o seca.

En las plantas de cultivo, se comienza la explotación a partir del quinto año aproximadamente (10), cortando las ramitas y brotes con

sus hojas. Las plantas están en condiciones de ser explotadas totalmente al cabo de 15 o 20 años. En las plantas adultas se calcula una producción de 12 a 17 toneladas de hojas verdes por hectárea, según las zonas y los procedimientos de cultivo usados, de las que se puede obtener 120 a 200 kg de alcanfor.

4.-USOS

Hasta ahora, el principal uso del aceite del *Ocimum kilimandscharicum*, es el que se da al alcanfor que de él se extrae.

Las aplicaciones del alcanfor son amplias y variadas. En medicina se lo utiliza como antiséptico, rubefaciente, estimulante cardíaco y respiratorio, siendo de uso interno y externo. En la industria del celuloide se lo emplea como plastificante. Es prácticamente insustituible en la elaboración de películas fotográficas de calidad, películas radiográficas, cinematográficas, etc. Si bien el alcanfor obtenido sintéticamente es químicamente igual al alcanfor natural, y puede sustituirlo en sus usos industriales, no parece poder reemplazarlo en sus usos terapéuticos.

Otras especies de *Ocimum*, tienen sabores y olores variados, algunas de estas especies se usan para sazonar y aromatizar. Así, la albahaca común (*O. basilicum* L.) se emplea como aromatizante.

Los aceites extraídos de otras especies se parecen en olor y sabor a los de cinamomo, clavo de olor, limón y tomillo, debido a ciertos constituyentes químicos predominantes que les son comunes.

D.-ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La composición química de los aceites destilados de *Ocimum* varía mucho. Ello es debido, probablemente, al hecho de que los investigadores trabajaron con especies diferentes, suponiendo que eran iguales, más bien que al hecho de que fueran cultivadas en condiciones distintas. Es casi seguro que se cometieron errores en las identificaciones botánicas de las plantas destiladas (5).

Charabot, en 1903, describió un aceite que se dijo había sido destilado de *Ocimum canum*, que contenía una gran proporción de d-alcanfor. En el año 1927 publicó que un aceite volátil destilado de plantas que se originan en el este del Africa Británica depositaba, al enfriarse 35 % de d-alcanfor. Esta planta fué identificada como *O. canum* por G. Blaque y J. Mahou.

En 1908, Schimmel y Co. publicaron que un aceite obtenido de *Basilicum canum* (*O. canum*), contenía una cantidad considerable de d-alcanfor con constantes físicas y químicas concordantes con las de el alcanfor natural comercial. Sin embargo, en 1913, Roure-Berand Fils publicaron que un aceite destilado de una planta procedente del este de Africa, también identificada como *O. canum*, era más pesado que el agua, y que poseía un 87 % de cinamato de metilo (a partir de hierbas frescas).

En 1924, A. Chiris publicó tres muestras de aceite; dos de ellas fueron destiladas de *O. canum* y contenían una gran proporción de cinamato de metilo. La tercera muestra de aceite, obtenida en Anjouan (Islas Comodoro), destilada de especies no identificadas de una Labiada distinta del *O. canum*, contenía aproximadamente un 70 % de d-alcanfor.

En 1925 A. Chiris publicó un artículo sobre tres muestras de a-

ceites; las tres muestras destiladas de *O. canum*. Se halló que dos que provenían de las Islas Comodoro contenían 55 % y 70 % respectivamente de cinamato de metilo; la otra procedente de Bambari (Congo), contenía 29 % de cinamato de metilo y 25 a 30 % de linalol.

D. P. Inegirev, en 1936, refirióse a la composición de los aceites de híbridos de *O. canum*, cultivados experimentalmente en la U.R. S.S., dice que el principal constituyente era el alcanfor.

Thomssen, en 1942, publica que las plantaciones efectuadas en Minnesota, Florida, sudoeste de Michigan y en Alabama, dieron buenos rendimientos de aceite esencial.

Knishevetskaya, en 1939 y 1940, publicó que los aceites destilados de oño híbridos contenían borneol, el cual no existía en los aceites destilados de ninguna de las plantas primogénitoras.

S. Dutt, en 1940, describe un aceite conocido como "manri oil", destilado de las hojas y tallos tiernos de *O. canum*; dice que contiene un 60 % de citral y 10,9 % de linalol, además de otros constituyentes que menciona, pero no había alcanfor ni cinamato de metilo.

En un artículo anónimo publicado en el Bulletin of the Imperial Institute en 1941, se describe un aceite obtenido en el Sudán egipcio por destilación de las hojas secas de *O. kilimandscharicum*. Se obtuvo un rendimiento de 5 % de aceite, con un 77 % de d-alcanfor. El residuo del aceite parecía aceite "liviano" de alcanfor o de aceite esencial de lavanda.

Isarev, en 1942, dice que en la Unión Soviética hay tres plantas productoras de alcanfor: el laurel canforáceo (*C. camphora*), el ajenjo de Astrakan (*Artemisia marítima* var. *astrachánica*), y la albahaca canforácea.

En ese mismo artículo dice Szarev que la albahaca alcanforácea ha sido, desde un principio mal denominada *O. canum*.

En el año 1953, N. de Toledo, T.A.S. Grotta y A. de Lima, publicaron un artículo con los resultados de los cultivos de *O. kilimandscharicum* Guerke, con semillas norteamericanas, señalando los buenos resultados obtenidos, y su importancia como fuente productora de alcanfor, (7).

A título de información, y para ilustrar las diferencias existentes en los distintos análisis publicados, se reproducen los resultados de dos análisis:

1).- K.M.S. Nair y N.S. Varier, destilando las hojas secas del *O. kilimandscharicum* cultivado en Travancore, encontraron (8):

Rendimiento en esencia	3,8
Alcanfor	62,13
El residuo:	
D. específico a 30°C.	0,9387
I. refracción a 30°C.	1,4725
I. acidez	3,7
I. saponificación	21,89
I. ester	17,39
I. sap. desp. acetilar	58,41
% de alcanfor	62,13

La esencia contenía pineno, limoneno, terpinoleno, linalol, alcanfor (62,13 %) y sesquiterpenos.

2).- D.K. Shingra, S.W. Gangoo, y S.N. Gupta, efectuaron el análisis del *O. kilimandscharicum* cultivado en la India (9). Los resultados del análisis de dos muestras son:

El contenido de las dos muestras era en su mayor parte: terpenos, sesquiterpenos, linalol, y alcanfor. No contenía cineol, safrol y fenol.

	-I-	-II-
n. específico	0,9209	0,9180
l. refracción	1,4745	1,4750
rotación esp.	10°10	28°14
l. de ácidos	1,22	0,217
l. de éster	75,7	27,3
Aldehidos (mét. bisulfito) ..	3,2	3,2
Alcanfor	39,47	36,6

Daremos algunos datos de los análisis efectuados en las plantaciones de la Estación Experimental de Castelar:

Con el objeto de conocer algo sobre la distribución del material aromático en la planta, se analizaron las hojas, pedúnculos florales y tallos por separado. Los valores obtenidos corresponden a una sola planta:

HOJAS

Peso en gr	4
% del total de planta....	11,8
humedad %	15,5
esencia tal cual.....	65,1
%/oo seca	77,0

PEDÚNCULOS FLORALES

Peso en gr	6,5
% del total de la planta.	19,1
humedad	15,4
esencia tal cual	26,4
%/oo seca	31,2

TALLOS

Peso en gr	23,5
% total de planta.....	69,1
humedad %	24,5
esencia tal cual.....	6,1
%/oo seca	8,0

MUESTRA TOMADA DEL TOTAL DE LA PLANTA

Peso de la planta...	34 gr
Tiempo de cortada...	9 días
Humedad promedio ...	21,7 %
Contenido en esencia (promedio)	{ 17,0 %/oo (húmedo) 21,7 %/oo (seca)

Cantidad de esencia aportada por cada parte en 1 kg de plan- ta de ese tipo.	{	Hojas 7,7	°/oo	
		P. florales...	5,1	°/oo	17,0°/oo
		Tallos 4,2	°/oo	

Las hojas, a pesar de su elevado contenido en esencia, diez veces superior al de los tallos, sólo aportan poco más que éstos en razón de que estos últimos compensan en su peso, su escasez en esencia. Con todo estos datos no tienen un valor absoluto, ya que no siendo iguales las plantas, un mayor porcentaje de hojas hace variar entre límites bastante amplios el contenido en esencia por unidad.

Permite, eso sí, afirmar que:

1°.- El contenido de esencia en las hojas es muy superior al del resto de la planta.

2°.- El estacionamiento provoca la pérdida de cantidades apreciables de esencia.

3°.- La aparente conveniencia de utilizar la totalidad de la planta en la extracción.

La extracción de la esencia que se estudió se efectuó por arrastre con vapor de agua. Del producto destilado se separaron dos fracciones, una sólida, constituida por la sustancia canforácea impura, impregnada por la fracción líquida. La parte sólida impregnada de líquido se sometió a presión para eliminar el agua y aceites esenciales y procederse posteriormente a su purificación por sublimación

6.- CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LA ESENCIA DE ALBAHACA CANFORADA, ESTUDIADA EN LA DIRECCION NACIONAL DE QUIMICA.-

Las características de una muestra de esencia de Ocimum kilimandscharicum, cultivada en la Estación Experimental de Castelar, cuyo estudio fué llevado a cabo por el Dr. A.L.Montes y ayudantes, son:

Determinaciones físicas:

Se trataba de un líquido heterogéneo, con líquido sobrenadante amarillo, muy aromático. Tiene abundante depósito cristalino, de olor alcanforado.

A partir de la esencia, desalcanforada por enfriamiento, se hizo una destilación analítica, en columna Lengenecker. Se partió de 150 g de esencia:

Fracción	peso g	Temp. dest.	Temp. balon	Temp. columna	Presión mm. Hg
1	5,9720	57-63-65	115	73	30
2	2,6716	65-70	120	77	30
3	3,7854	70-77	130	80	30
4	2,8690	77-79	135	82	30
5	17,2900	79	137-153	105	30

Al llegar a este punto se interrumpió la destilación, dado que la columna se había llenado de alcanfor que iba solidificando.

Se determinaron, para cada fracción, los índices de refracción y los poderes rotatorios:

$$\text{Fracción 1 : } n_D^{27} : 1,4675 \quad \alpha_D^{25} : +72^{\circ}24$$

Fracción 2:	n_D^{25}	: 1,4683	α_D^{25}	: +70°60
Fracción 3:	n_D^{25}	: 1,4683	α_D^{25}	: +59°20
Fracción 4:	n_D^{25}	: 1,4688	α_D^{25}	: +56°36
Fracción 5:	n_D^{26}	: 1,4700	α_D^{25}	: +56°16

Determinaciones químicas:

Indice de ácido:

Sobre esencia total: 2,8
Sobre esencia desalcanforada por enfriamiento
I.A.: 3,08

Indice de éster:

Sobre esencia total, I.e.: 9,8
Sobre esencia desalcanforada por enfriamiento
I.e.: 11,9

Indice de éster después de acetilar:

Sobre esencia total,
I.E. después acetilar: 60,8
Sobre esencia desalcanforada por enfriamiento
I.E. después de acetilar: 67,8

Sobre cada fracción obtenida por destilación se hicieron una serie de ensayos, con los siguientes resultados:

Fracción 1:

Indice de ácido: 5,0

Se preparó una p-toluidida, que después de dos reeristalizaciones, funde a 220-221°C.

Se intentó preparar un nitrosocloruro con resultado negativo.

Se obtuvo una 2-4-dinitrofonilhidrazona, color marrón, que funde aproximadamente a los 140°C.

Fracción 2:

p-toluidida: negativo.

α-pineno; (nitrosocloruro): negativo.

Fracción 3:

Cineol: con el ensayo de S. van der Weissen, da una reacción francamente positiva, correspondiendo aproximadamente a un 15% de cineol.

Productos carbonílicos expresados en alcanfor, por el método de Bryant Smith: 33,9 %.

Fracción 4:

Cineol: se obtuvo el mismo resultado que en la fracción anterior.

Fracción 5:

Cineol: como en las fracciones 3 y 4.

Se preparó un nitrosocloruro, que recristalizado de cloroformo y alcohol metílico, fundió a 104-104,5°C.

Se preparó también un derivado bromado, que recristalizado dos veces de acetato de etilo, fundió a 124-124,5°C. Observado al microscopio pudieron verse cristales hexagonales de forma típica. Por éste dato y el anterior pudo identificarse dipenteno.

Se preparó una nitroanilina, de P.F.: 149-150°C.

Esta fracción tiene I.A.: 0,315

I.E.: 2,80

I.E. después acetilar: 25,13

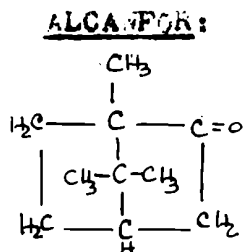
Residuo: De éste se hizo extracción con HOK al 5 %, para extraer los fenoles. Se preparó el benzoato, sin resultado.

Se extrajo con HOK N/1, se liberaron los fenoles, y se preparó un 3,5-dinitrobenzoato, que fundió a 140-150° C. También se preparó un picrato, que fundió a los 118,5°C.

Se intentaron varias ftalizaciones, para alcoholes primarios y secundarios, obteniéndose siempre un valor de b-a muy pequeño, sin precipitación de ftalato.

7.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS COMPONENTES DEL ACEITE ESENCIAL DE CINNAMOMUM KILIMANDESCARICUM

Se dan las propiedades de algunos componentes de la esencia, algunos de ellos identificados, y otros citados en la bibliografía anterior (11),(12):



P.M.: 152,23
 P.F.: 179°C.
 F.b.: 209°C.
 α_D^{20} : +44°

El alcanfor, también llamado alcanfor de Japón o de China, es una cetona bicíclica. Su fuente de obtención es el alcanforero, pero no está muy distribuida en otros vegetales. El d-alcanfor, que es la variedad más importante se extrae como ya se dijo, del *Cinnamomum camphora*.

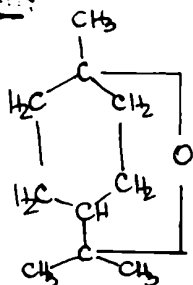
Siendo los aceites muy ricos en alcanfor, éste se extrae generalmente por enfriamiento. También puede extraerse por destilación fraccionada, enfriando la fracción respectiva. Se purifica muy bien por sublimación. También se citan extracciones por medio de disolventes ácidos, por ej. por destilación fraccionada y extracción con SO_4H_2 al 80 %.

Identificación: Se puede identificar por una serie de derivados funcionales, aunque a veces es difícil discriminar cual es la forma estereoisómera de que se trata, ya que tienen propiedades físicas y químicas muy semejantes. Por ej:

Semicarbazona	P.F: 247-248°C.
Fenil-semicarbazona.....	P.F : d: 153-154°C. l: 153-154°C. dl: 171,5-2,5°C
2,4-dinitrofenilhidrazona	P.F : d: 175°C. l: 175°C. dl: 164°C.
Oxima	P.F : d: 119°C. l: 119°C.
...etc.	dl: 120°C.

El alcanfor se presenta como una masa transparente, cristalina. Es soluble en disolventes orgánicos, poco soluble en agua. No se combina con el bisulfito de sodio. Siendo una cetona bicíclica saturada, es muy resistente a la oxidación; el ácido crómico, por ejemplo, lo ataca muy lentamente y en caliente. El alcanfor encuentra amplio uso en medicina, como estimulante, calmante, anestésico, etc.

CINEOL:



P.M.:	154,24
P.F.:	1,3°C.
P.E.:	176°C.
D ₂₀ ²⁰ :	0,9267
n _D ²⁰ :	1,4583

El cineol -o eucaliptol- es constituyente de numerosas esencias y se ha señalado su presencia en por lo menos 260 aceites volátiles,

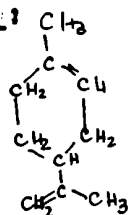
en algunos de los cuales es el componente predominante. Así, el *Eucalyptus polybractea* contiene 30 a 70 % de cineol. También se encuentra en ciertas especies de *Scimum*, *Atemesia*, *Alpina* y otros muchos.

Puede ser separado de la esencia -si está presente en cantidad apreciable- por fraccionamiento, enfriando luego la fracción de punto de ebullición 170-180°C.

El cineol forma numerosos compuestos de adición; así, con ácido clorhídrico en ligroína se tiene el compuesto $(C_{10}H_{18})_2 \cdot ClH$. También forma compuestos de adición con el BrH , el que a veces se usa para identificarlo. Con el o-cresol forma un compuesto de fórmula $C_{10}H_{18O} \cdot C_7H_8O$, de punto de congelación 56,3 (Basado en el punto de congelación del o-cresol puro :30,95°, y del cineol:1,3°C) del cual puede regenerarse el cineol. Este tipo de reacción forma la base de una serie de métodos industriales para el aislamiento del cineol. También forma un compuesto del mismo tipo con el resorcinol.

El cineol es un aceite siruposo, incoloro, con pronunciado olor a alcanfor. Se usa en medicina, localmente, como un anestésico y antiséptico suave, también como expectorante. Además en numerosos preparados de cosmética.

DIPENTENO:



P.M.: 136,23
 r.p.: 178°C.
 M.: 0,8411
 n_D²¹: 1,4743

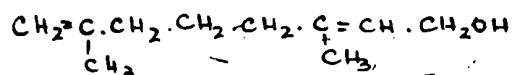
El dipenteno, forma inactiva del limoneno, es un aceite incoloro, que posee un olor agradable a naranjas. Se encuentra en los aceites esenciales de lemongrass, citronela, bergamota, coriandro y otros.

Es posible que el dipenteno que se encuentra en muchas esencias no se halle presente en ellas como tal, sino que puede provenir del limoneno o del pineno, que ha sido convertido en dipenteno por calentamiento, fraccionamiento o por acciones químicas. Puede ser separado de la esencia por destilación fraccionada.

Para su identificación son útiles su derivado tetrabromado (de P.F: 124-5°C.) y su nitrosocloruro (P.F: 78°C., el que por calentamiento subsiguiente puede solidificar y fundir nuevamente a 103-104°C.). También se prepara la di-carvoxima (P.F: 93°C.).

El dipenteno, así como el limoneno, se usa para perfumar cosméticos, jabones y productos farmacéuticos.

GERANIOL:



P.M.: 154,24
P.E.: 230°C.
 d_4^{20} : 0,8894
 n_D^{20} : 1,4766

El geraniol -alcohol terpénico primario, no saturado- es un aceite incoloro, que posee un agradable olor a rosas. Existe en la esencia de rosas, geranio, citronella, lemongrass, ylang ylang, néroli, etc.

Puede ser aislado de la esencia por su propiedad de dar un compuesto cristalino con cloruro de calcio anhidro. De esta forma se obtiene geraniol muy puro. También puede ser aislado o purificado por su ftalato ácido (P.F: 47°C.), que forma una sal de plata cristalina.

Identificación:

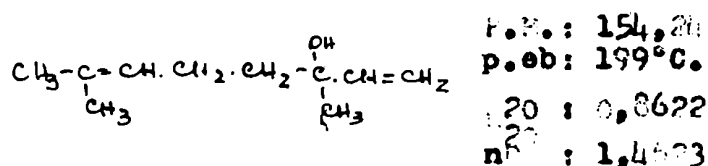
Difeniluretano.....P.F: 82,2°C/
-naftiluretano.....P.F: 47-48°C.
Allofanato de geraniolo.....P.F: 124-124,5°C.
y otros.

Debido a la presencia de las dobles ligaduras, el geraniol reacciona muy fácilmente. Con el bisulfito de sodio, forma un compuesto de

fórmula $C_{10}H_{18}O \cdot 2SO_3HNa$, del cual no puede regenerarse el alcohol por tratamiento con álcalis. La acción de los ácidos minerales y los agentes deshidratantes es muy variada y depende de las condiciones experimentales.

El geraniol se usa muy ampliamente en perfumería, cosmética y jabonería.

LINALOL:



Es un alcohol terciario, terpénico, no saturado. Es un líquido incoloro, cuyo olor recuerda al del lirio de los valles. Sus ésteres, especialmente su acetato se encuentra en numerosos aceites esenciales, como por ejemplo en la esencia de lavanda, neroli, petit grain, rosa, geranio, limón, etc. Se presenta en sus dos formas, levógira y dextrógira.

El linalol no da ningún derivado cristalino de fórmula definida del cual pueda ser recuperado en forma cuantitativa. Por ello se prefiere aislarlo por destilación fraccionada.

Identificación:

- feniluretano P.F: 65-66°C.
- naftiluretano..... P.F: 53°C.

Por oxidación con ácido crómico, el linalol da citral que puede ser identificado por su semicarbazona, que funde a 171°C.

Se usa como el geraniol, especialmente en cosmética y perfumería.

II.-PARTE EXPERIMENTAL

A.-DETERMINACIONES FISICAS

pág.

1).-Caracteres organolépticos.....	23
2).-Peso específico.....	23
3).-Indice de refraccion.....	24
4).-Poder rotatorio.....	24
5).-Residuo de evaporacion.....	24
6).-Solubilidad.....	25
7).-Temperatura de solidificacion.....	25
8).-Destilacion.....	26
9).-espectrofotometria.....	28
10).-Cromatografia.....	34

II.-PORTE EXPERIMENTAL

La esencia de *Cedrus kilimanscharicum* analizada, proviene de la División de Cultivos Especiales del Ministerio de Agricultura, y ha sido cultivada en la provincia de Salta, cosecha 1951-1952.

El rendimiento en esencia fué de un 40 %/oo sobre planta, con un 52 de alcanfor, dosado según el método de la Farmacopea Británica. La esencia fué extraída por arrastre con vapor de agua, siendo la principal dificultad de la destilación el depósito de alcanfor en los aparatos.

A.-DETERMINACIONES FISICAS

1.-Caracteres organolépticos

La esencia tal cual tiene un

Aspecto: producto heterogéneo, con líquido sobrenadante de color amarillo, de olor intensamente aromático. Tiene un depósito cristalino translúcido, de color grisáceo y olor alcanforado.

El líquido:

Se obtuvo un 24,2 % de líquido de

Aspecto: límpido

Color: amarillo

Olor: aromático pronunciado

2.-Peso específico

Se determina por el método del piconómetro

Peso esp. a 21,5°C.: 0,9138

Usando el factor de corrección de Bosart, (14) : 0,00084 (o sea el promedio entre 0,00070 y 0,00099):

Peso esp. a 20°C.: 0,9150

3.- Indice de refracción

Se determina con el refractómetro de Abbe.

$$n_D^{26,5}; 1,4732$$

Usando el factor de corrección de Esart : 0,00047 (o sea entre 0,00045 y 0,00049), es:

$$n_D^{20}; 1,4762$$

4.- Poder rotatorio

Se usa el polarímetro de Lippich, con luz de sodio.

$$\alpha_D^{27} + 33,70$$

5.- Residuo de evaporación

El residuo de evaporación constituye un importante criterio de pureza. Se entiende por residuo de evaporación el porcentaje de componentes no volátiles, a 100°C., que contiene la esencia. Un valor bajo sugiere la posibilidad de la adición de terpenos, u otros componentes volátiles. Un valor alto, la adición de componentes fijos, tales como sesquiterpenos de alto punto de ebullición.

cristalizador + esencia	: 27,4282
cristalizador	: <u>21,6522</u>
peso esencia	: 5,7760

después de 6 horas,

$$\text{cristalizador + residuo} : 21,9050 \text{ g}$$

Después de 6 horas más,

$$\text{cristalizador + residuo} : 21,8786 \text{ g}$$

$$\text{o sea, } 5,7760 : 0,2264 :: 100 : x$$

$$\underline{\text{Residuo de evaporación}} : x : \underline{3,92} \text{ -}$$

6.-Solubilidad

Dado que la mayoría de los aceites esenciales son prácticamente insolubles en agua y solubles en alcohol etílico absoluto, puede determinarse el volumen de alcohol etílico de determinada graduación necesario para disolver un dado volumen de esencia. La determinación de dicha solubilidad es un método conveniente y rápido para la valoración de la calidad de un aceite esencial. En general, los aceites ricos en compuestos oxigenados son más solubles en alcohol diluido que los ricos en terpenos.

Técnica:

"Se pone 1 ml de esencia en un tubo de ensayo limpio y seco, y se mantiene a 20°C. en baño de agua; se agraga con una bureta alcohol de la graduación elegida, hasta solución límpida, anotando el volumen gastado. Se continúa agregando alcohol diluido hasta haber completado los 10 ml, anotando si aparece opalescencia, y a que volumen ocurre."

Solubilidad en alcohol 96° : en todas proporciones.

" " " 90° : en todas proporciones.

" " " 80° : 1 : 8,5 con turbidez que no desaparece al llegar a 10cc.

7.-Temperatura de solidificación

En el caso de los aceites esenciales, se prefiere la determinación de la temperatura de solidificación -o sea temp. de congelación- a la determinación del punto de fusión.

Técnica:(13)

"Se colocan 10 ml de aceite en un tubo de ensayo seco, de 18 x 20mm de diámetro. Se enfría en un baño conveniente cuya temperatura sea mas o menos 5°C. inferior al supuesto punto de congelación buscado. Para iniciar la congelación, se frota las paredes in-

teriores del tubo con el termómetro, o se añade un pequeño cristal obtenido por enfriamiento excesivo de la esencia. El termómetro debe moverse con rapidez para obtener la rápida congelación de toda la masa, con la consiguiente liberación de calor. Al principio la temperatura aumenta, debiendo leerse cuando se llega al valor constante, que es el valor buscado."

Debe secarse previamente el aceite con sulfato de sodio anhidro, y se deben usar termómetros calibrados al 0,1°C.

Se usó mezcla de hielo y sal gruesa, obteniéndose, a los -13°C. una masa semisólida, blanquea.

3.-Destilación

Los aceites esenciales son mezclas de compuestos volátiles, líquidos y sólidos, presentando grandes variaciones en la composición y en los puntos de ebullición. La destilación fraccionada es un método eficaz que permite separar la esencia en varias fracciones, enriquecidas en uno o más componentes.

La destilación puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión reducida. La primera tiene el inconveniente de provocar, en algunos casos, modificaciones químicas por la elevación de la temperatura. Es más adecuado, pues, la destilación a presión reducida, en la cual la temperatura se eleva a un mínimo.

En ciertos casos es difícil obtener la separación completa de los componentes de la esencia, sobre todo si sus puntos de ebullición son muy cercanos o forman azeótropos.

Se destiló a presión reducida, 92,968 g de esencia. Se usó un balón de 150 ml de capacidad al que adaptó un triángulo de Perkins y un termómetro. Se calentó con baño de aceite.

Se obtuvieron primeramente seis fracciones; al terminar de destilar ésta -a 41 mm. de presión y a 102-108°C.- se cambió el triángulo por un matraz y en él se recogió -a 20 mm. y entre 92,5°C. y 115°C.- la fracción correspondiente al alcanfor no separado por enfriamiento. A continuación se conectó el triángulo nuevamente y se recogió una última fracción. Se determinó el índice de refracción y la desviación polarimétrica para cada fracción.

En el cuadro siguiente se detallan las características de cada fracción

Fracción	Temp. baño	Temp. cabeza	Peso c/ fracción	Presión	Índice refracc. a 19,5°C	Desviación polarim. a 20°C.
n°	°C	°C	g	mm. Hg		
1	9-94	73-78	0,6706	41	1,4699	+ 62,1
2	95	84-90	2,9286	41	1,4708	+ 61,3
3	95	88-90	4,2522	41	1,4710	+61,6
4	98	90-92	6,8989	41	1,4710	+58,8
5	107	92-102	6,1299	41	1,4715	+53,1
6	115	102-108	6,2317	41	1,4718	+50,2
alcanf.	111-135	92,5-115	44,7030	20	1,4818	+36,2
7	152-165	105-127	11,2523	8	1,4890 (a 20°C)	+1,1
residuo	--	--	16,240	--	1,5105	-0,37

Las fracciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 son incoloras; la 7 es de color amarillo, y el residuo es de color rojo parduzco, de consistencia viscosa.

9.-Espectrofotometría: Absorción en el ultravioleta.

Ciertos compuestos tienen la propiedad de absorber radiaciones luminosas de determinada longitud de onda, estos compuestos poseen en su molécula grupos cromóforos (en un sentido amplio del término); en ello, se basa la espectrofotometría de absorción.

En el caso de los aceites esenciales, que poseen absorción "selectiva" -es decir presentan máximos pronunciados para determinadas longitudes de onda, las determinaciones se llevan a cabo entre los 2.200 Å y los 4.000 Å. En el ultravioleta lejano, el límite de observación varía de acuerdo con el disolvente usado. Entre los cromóforos en el ultravioleta se citan : halógenos, azufre, nitrógeno, -NO, -NO₂, -NH₂, -COOH, $\bar{C} = O$, $\bar{C} = S$, -CH=CH-, $\bar{C} = C =$, etc.

La absorción de una solución atravesada por un haz de rayos monocromáticos está regida por las leyes de Lambert y Beer.

La primera ley mencionada establece que, si I_0 es la intensidad de luz de determinada longitud de onda, que atraviesa un medio homogéneo absorbente, de espesor d , será I la intensidad de luz emergente, y su relación será:

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

donde a es el coeficiente de absorción.

También es:

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

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

$$a = k \cdot c \quad \text{o sea} \quad I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$$

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

siendo

a: coeficiente de absorción específico.

c: concentración de la sustancia, en g/ml.

d: espesor de la capa de solución, en cm.

Si se ha dado c en gramos por 100 ml de soluto, se tiene la expresión:

$$E_{1cm} = k$$

Se ha estudiado la espectrofotometría de absorción, aplicada a los aceites esenciales como método de identificación y control de pureza, encontrándose que es una técnica auxiliar muy valiosa. (15), (16).

Se trabaja con soluciones muy diluidas, usando un disolvente que presente una absorción mínima en la región estudiada. En nuestro caso se usaron soluciones 2 : 10.000 y como disolvente se usó alcohol etílico absoluto.

Para cada fracción obtenida en la destilación, se determinan las extinciones correspondientes cada 5 m μ (milimicras). Así se estudiaron las curvas de la esencia desalcanforada total, la fracción correspondiente a los fenoles, y el 3,5-dinitrobenzoato preparado a partir de lo que supusimos ser el geraniol del residuo. Para este último se disolvió la pequeña cantidad obtenida en 10 ml de alcohol etílico absoluto.

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman, modelo D.U. fotoeléctrico, con equipo de cuarzo y fuente luminosa (lámpara de hidrógeno), para determinaciones en el ultravioleta.

Las determinaciones fueron efectuadas por los Drs. Lovegrove y Dr. Labat.

Los resultados obtenidos se reproducen en el siguiente cuadro de valores:

Longitudes de onda en $m\mu$	Extinciones $\Delta = \log I_0/I$		
	esencia	fenoles	3,5-dinitrobenz. de geraniol
230	0,870	1,750	0,890
235	0,839	1,520	0,770
240	0,752	1,300	0,695
245	0,629	1,120	0,617
250	0,492	0,969	0,568
255	0,342	0,835	0,550
260	0,246	0,759	0,458
265	0,205	0,700	0,386
270	0,171	0,649	0,332
275	0,155	0,608	0,266
280	0,139	0,568	0,218
285	0,132	0,518	0,193
290	0,119	0,450	0,168
295	0,103	0,388	0,147
300	0,095	0,350	0,136
305	0,083	0,312	--
310	0,073	0,280	0,112
315	0,062	0,252	--
320	0,048	0,218	0,098
325	0,040	0,193	--
330	0,034	0,173	0,084
335	0,028	0,150	--
340	0,025	0,132	0,072
345	0,021	0,117	--
350	0,018	0,108	0,061

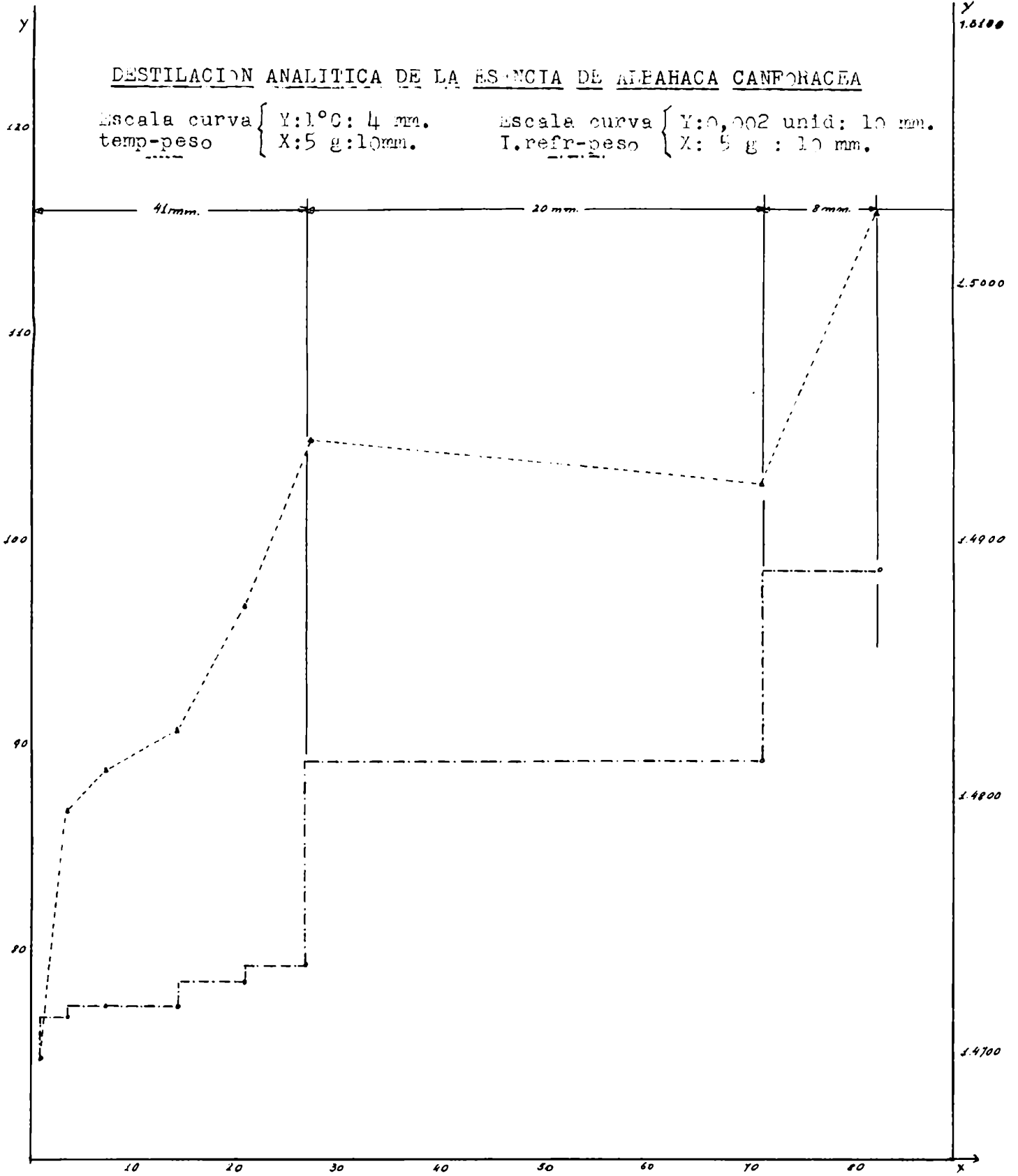
Estos valores se representan en un gráfico en el cual se han llevado los valores de las extinciones en las ordenadas, y los valores de las longitudes de onda correspondientes (en milimicras), en las abscisas.

Las curvas obtenidas se muestran bastante regulares, sin presentar máximos, es decir sin regiones de gran absorción. La curva correspondiente al 3,5-dinitrobenzoato del geraniol no corresponde a la curva estudiada para este compuesto.

DESTILACION ANALITICA DE LA ESNCIA DE ALEAHACA CANFORACEA

Escala curva { Y: 1°C: 4 mm.
temp-peso { X: 5 g: 10mm.

Escala curva { Y: 0,002 unid: 10 mm.
I.refr-peso { X: 5 g : 10 mm.



cl-j

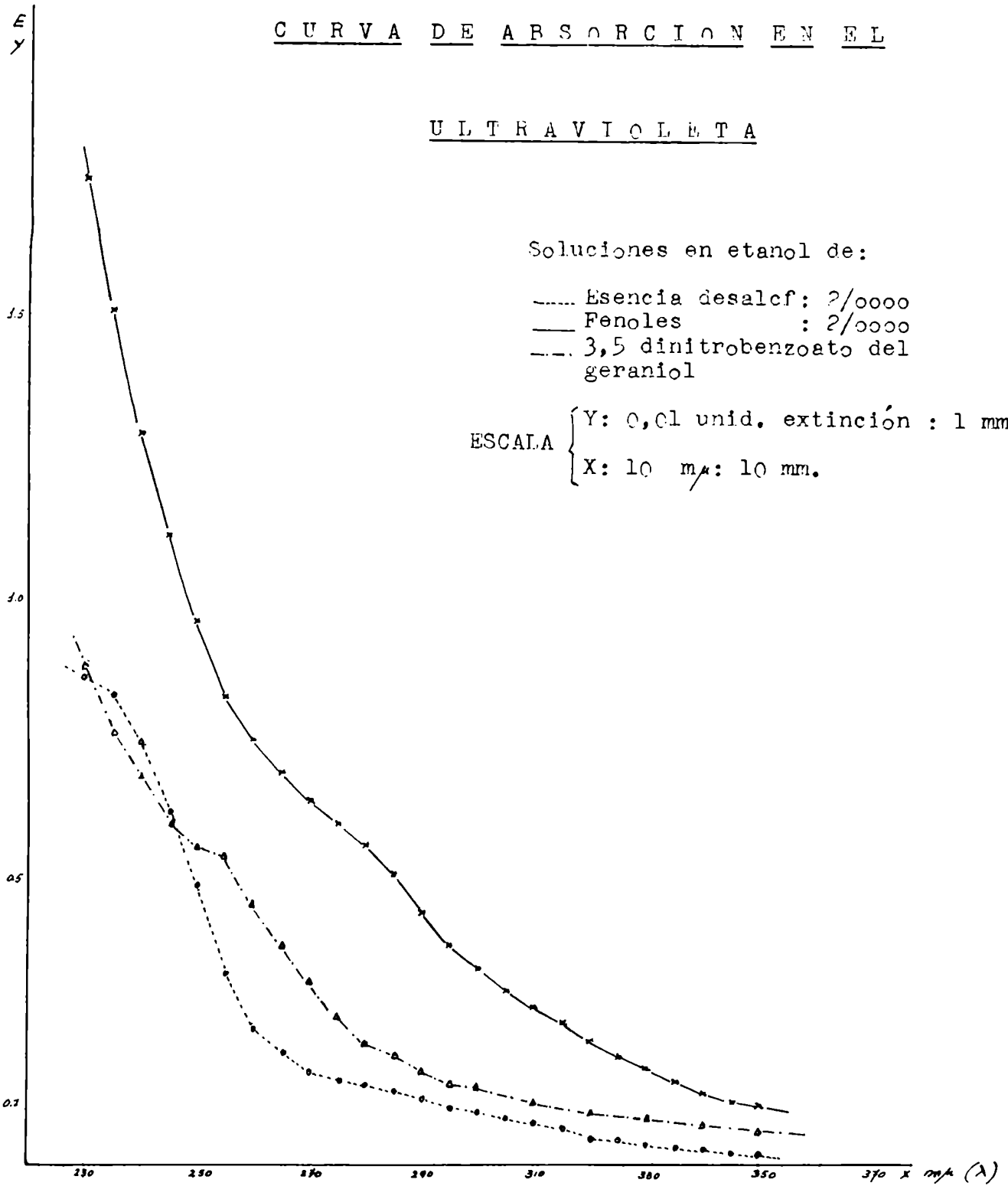
CURVA DE ABSORCION EN EL

ULTRAVIOLETA

Soluciones en etanol de:

- Esencia desalcf: 2/0000
- Fenoles : 2/0000
- 3,5 dinitrobenzoato del geraniol

ESCALA { Y: 0,01 unid. extinción : 1 mm.
X: 10 mμ : 10 mm.



Claj

10.- Cromatografía

Con los experimentos de Tswett, en el año 1906, se iniciaron los estudios destinados a desarrollar una técnica de separación e identificación de sustancias ampliamente usada hoy en día. Fue usada en un principio para la separación de colorantes naturales, y actualmente se aplica en la separación de aminoácidos, hidratos de carbono, esteroides, alcaloides y también compuestos inorgánicos. (17),(18).

Existen diversos tipos de técnicas cromatográficas, así, la cromatografía de adsorción en columnas, en tiras, la cromatografía de partición sobre papel, así como las nuevas técnicas de electrocromatografía.

En la cromatografía de adsorción se usan diversos materiales adsorbentes: anhídrido silícico, alúmina activada, algunos azúcares, etc. Los disolventes, o mezcla de los mismos usados para la adsorción, desarrollo y elución, son muy variados y es necesario determinar en cada caso -de acuerdo a la sustancia en estudio y al adsorbente usado- cual es el más conveniente. Algunos de ellos son : éter de petróleo, bencol, toluol, ligroína, alcohol butílico, etc.

En nuestro caso se ha empleado la técnica denominada del "chromatostrip" que ha sido estudiada por el Dr. A.L.Montes (19) y el Dr. J.Labat en su tesis doctoral (20). El método consiste en el empleo de tiras de vidrio recubiertas por una delgada capa de material adsorbente; estas tiras son luego activadas y en ellas se lleva a cabo la adsorción y posterior desarrollo. Se ha aplicado esta técnica a la separación de las 2,4-dinitrofenilhidrazonas preparadas con las distintas fracciones de la destilación de la esencia.

Para la preparación de las tiras cromatográficas, se ha seguido la

técnica dada por Kirchner, Miller y Keller (21).

La mezcla de adsorbente está constituida por cuatro partes de ácido silíceo (lopal) que pasa por un tamiz de 100 mallas (corresponde a un 60 % del producto comercial) y una parte de bentonita. Esta última es un silicato de la siguiente composición : SiO₂ 56 % ; Al₂O₃ 13,4 % ; Fe₂O₃ 3,2 % ; CaO 2,1 % ; MgO 4,75 % ; H₂O 23,4 %.

El material adsorbente se aplica sobre tiras de vidrio de 220 mm. por 15 mm., aunque la altura útil de la misma es de 200 mm.

El procedimiento indicado por Kirchner para la preparación de las tiras es el siguiente:

"Se pesan y mezclan íntimamente, en seco, 19 g de ácido silíceo-bentonita (4 a 1) con un g de almidón (agente ligante). Se agregan 36 ml de agua, se homogeneiza la pasta, y se calienta ésta -con agitación continua- en baño de agua a 85°C, durante 110 segundos. Al cabo de este tiempo la pasta comienza a espesarse, pero se continúa la operación otros 30 segundos. Se interrumpe el calentamiento, se agregan 10 ml de agua agitando, y queda la pasta lista para su aplicación. Para ello se dispone la tira entre otras dos, colocadas 0,5 mm. más altas y se aplica la pasta con pincel. Se alisa posteriormente de modo que resulte un espesor homogéneo y se lleva a estufa durante 40 minutos a 100°C. Luego se activan las tiras por desecación al vacío durante 30 minutos. Se emplea un vacío de 3 mm. de Hg y un desecador con H₂O. Se aconseja romper el vacío con aire seco."

Para el desarrollo:

"Con las cantidades antes mencionadas, se obtiene una serie de 12 tiras. Se dispone de una serie de tubos de ensayo de 20x20 mm. en cada uno de ellos se coloca 1 ml de solución bencénica del producto a ensayar. Se colocan en estos tubos las tiras y el líquido asciende por capilaridad. Cuando el solvente ha alcanzado una altura de 10 cm. se retiran las tiras y se dejan al aire con el objeto de que se evapore el solvente. Esta operación -adsorción inicial- dura unos 30 minutos.

Luego debe desarrollarse el cromatograma : para ello se dispone de otra serie de tubos con 2 a 2,5 de solvente fresco y se colocan en ellos las tiras una vez secas. Al desarrollo se interrumpe cuando el solvente ha alcanzado los 18 cm., esto es aproximadamente a los 90 minutos."

Se usan soluciones que contienen aproximadamente 1%/ode soluto.

En nuestro caso se trató de separar las 2,4-dinitrofenilhidrazonas de las distintas fracciones de destilación.

Primeramente se hicieron una serie de tiras, en la forma indicada, con las 2,4-dinitrofenilhidrazonas de cada fracción. Se usó benzol para la adsorción inicial y para el desarrollo, ligroína (fracción del éter de petróleo que destila entre 40 y 70°C.) con 20 % de éter etílico.

Se observó, para todas las tiras preparadas, una franja superior amarilla -posiblemente alcanfor- y una zona basal rosada.

Se trató también, con el objeto de obtener cantidad suficiente de sustancia sólida por elución, -para hacer punto de fusión de la sustancia recuperada- el empleo de macrotiras (o bandas cromatográficas). En este caso las dimensiones de las tiras de vidrio son de 35 x 5 cm., con una altura útil de 35 cm.

La mezcla adsorbente usada es la misma que en el caso anterior. La solución de la sustancia en estudio se adsorbió hasta los 8 cm., y luego, para su desarrollo, se colocó en una probeta de 40 cm. de altura, en el fondo de la cual había un distribuidor de solvente. Este último es un cristallizador con varios agujeros en el fondo y soportes de vidrio en la base. El distribuidor se llena hasta la mitad con la pasta y luego con ácido silíceo puro. Se emplea para asegurar una ascensión uniforme del líquido. En el fondo de la probeta se coloca el disolvente puro.

Se estudiaron las fracciones 2 y 7:

Fracción 2:

Se disolvieron aproximadamente 20 mg de 2,4 dinitrofenilhidrazona en 10 ml de benzol y se adsorbe hasta los 8 cm. Se hicieron dos desarrollos con ligroína más 20 % de éter etílico.

Fracción 7:

Se disolvió toda la cantidad de derivado de que se disponía en 10 cm. de benzol. Se adsorbió también hasta los 8 cm. y se hicieron dos desarrollos, el primero con ligroína más 20 % de éter etílico y el segundo con benzol puro.

Los dos strips presentaron el mismo aspecto : una zona basal rosada y entre los 25 y 26,5 cm. una zona amarillo rosada.

Se eluyeron las zonas superiores de ambas tiras, recristalizando de alcohol etílico libre de aldehidos.

Fracción 2 : Color: amarillo oscuro P.F.:163-165°C.

Fracción 7 : Color: anaranjado claro P.F.:137-140°C.

También se hizo una tentativa de separación -para las 2,4 dinitrofenilhidrazonas de todas las fracciones- con tiras de papel. Se usó papel whatman n° 1. Se adsorbió la solución benzoica hasta los 10 cm. y se desarrolló hasta los 18 cm. con ligroína. En todos los casos se observó una zona superior amarilla, sin zona basal.

B.-DETERMINACIONES QUIMICAS

págs.

1).-Determinación de S y N.....	39
2).-Indice de acido.....	40
3).-Indice de ester.....	40
4).-Indice de saponificación.....	41
5).-Determinación de alcoholes	
a) Indice de ester despues de acetilar..	42
b) Alcoholes primarios libres.....	43
c) Identificación de geraniol.....	45
d) Identificación de linalol.....	47
6).-Aldehidos y cetonas	
a) Reacciones generales.....	47
b) Preparación de las 2,4 dinitrofenil- hidrazonas.....	48
c) Absorción con sulfito y bisulfito de sodio.....	49
d) Dosaje de alcanfor.....	51
e) Productos carbonílicos totales.....	52
7).-Oxidos	
Determinación de cineol.....	53
8).-Hidrocarburos	
a) α -pineno.....	55
b) Dipenteno.....	55
9).-Penoles.....	56

B.-DETERMINACIONES QUIMICAS

1.-Determinación de S y N

Se llevó a cabo la reacción de Lassaigne:(??).

La técnica seguida es la siguiente:

"Poner en un tubo de ensayo resistente, un cubito de sodio metálico de unos 4 mm. de lado. El sodio se debe secar muy bien y debe eliminarse toda la superficie, pues como el sodio se guarda bajo kerosene y este se purifica con ácido sulfúrico, daría reacción positiva de S.

Calentar directamente sobre llama pequeña hasta fusión, mantener esta permitiendo que los vapores suban unos 2 cm. del fondo del tubo. Sacar el tubo de la llama e introducir con pipeta unas 10 gotas de esencia. La reacción es violenta; después de tranquilizada, calentar hasta poner al rojo el fondo del tubo y mantener así de 1 a 2 min. Se sumerge rápidamente el tubo en un vasito que contenga unos 30 ml de agua destilada. El tubo se rompe. Calentar a ebullición y filtrar."

En ésta solución se investiga la presencia de S y N.

Nitrógeno:

"A 5 ml del filtrado anterior agregar 1 ml de KOH aproximadamente N/1 y 0,2 g de SO_4Fe cristalizado. Calentar suavemente la mezcla y agitar hasta ebullición, manteniendo esta durante 1 minuto, enfriar bien y agregar SO_4H_2 (1:3) hasta disolución de los hidróxidos de Fe y dar a la solución una reacción ácida. Una coloración o precipitado de azul de Prusia indica la presencia de N."

En nuestro caso la reacción fué negativa.

Azufre: "A 2 ml del filtrado, agregar 2 a 3 gotas de una solución recién preparada (al 0,1 %) de nitroprusiato de sodio. Si hay azufre la solución toma color púrpura. La coloración palidece lentamente por estacionamiento."

Reacción : negativa.

También:

"Acidificar 2 ml del filtrado con ácido acético diluido y agregar unas gotas de solución de acetato de plomo. Si hay azufre se forma un precipitado de sulfuro de plomo, negro."

Reacción: negativa.

Deducimos que nuestra esencia sólo contiene C, H y O.

2.- Índice de ácido

El índice de ácido se define como el número de miligramos de HOK necesarios para neutralizar los ácidos libres de un gramo de aceite. Para los aceites esenciales, en general este dato es bajo.

Técnica:

"Se pesan exactamente alrededor de 2 gramos del aceite esencial en un erlenmeyer o en un matraz de saponificación (si se va a seguir luego con la determinación del índice de ester) y se disuelven en 15 a 20 ml de alcohol de 95° neutralizado a la fenoftaleína agregando unas gotas de solución alcohólica de fenoftaleína al 1%. Agitando continuamente se valora con solución acuosa 0,1 N de HONa desde bureta, hasta aparición de color rosado persistente. Si se gastan más de 10 ml de solución alcalina conviene repetir el ensayo, pesando sólo 1 g de aceite, o bien usar solución 0,5 N de alcali."

El I. A. se calcula así:

$$I.A. = \frac{5,61 \times \text{ml HONa } 0,1N}{\text{peso de aceite en g}} - \frac{20,05 \times \text{ml HONa } 0,5 N}{\text{peso aceite en g}}$$

peso esencia usada : 5,3546
se agregó 20 ml de alcohol neutro

$$I.A. = \frac{5,61 \times 1}{5,3546} = 1,05$$

$$I.A.: \underline{1,05}$$

3.- Índice de éster

El índice de éster se define como "el número de miligramos de HOK necesarios para saponificar los ésteres presentes en 1 g de aceite."

Se puede determinar el índice de saponificación y restarle luego el índice de ácido, o bien neutralizar previamente la acidez libre y luego efectuar la saponificación de los ésteres.

El procedimiento es el siguiente:

"En un matraz de saponificación de 250 ml, con boca esmerilada para adaptar tubo refrigerante de 1 metro, se coloca una cantidad exactamente pesada del aceite esencial (de 1 a 5 g según el contenido en esteres) y se disuelve en alcohol neutro (5 a 10 ml y se neutraliza la acidez libre a la fenolftaleína (véase índice de ácido); se agregan 20 ml de solución alcohólica 0,5 N de HOK exactamente medidos (o de solución de alcoholato sódico preparada con 11,5 g de sodio metálico por litro de alcohol). 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 alcali con ClH 0,5 N. Se lleva una determinación paralela en "blanco" para determinar el consumo de ácido para el volumen de alcali usado y calcular exactamente la cantidad de alcali empleada en la saponificación de los esteres".

El cálculo se hace con la fórmula

$$I.E. = \frac{28,05 \times \text{ml alc. } 0,5 \text{ N}}{\text{peso aceite en g}}$$

Se hizo la determinación siguiendo la operación anterior. Se agregaron 40 ml de HONa en sol. alcohólica, y se calentó durante dos horas sobre baño de agua. Se tituló con ClH 0,5 N (f:1).

Blanco : 37,95 cc. ClH 0,5 N

Muestra: 37,25 cc. ClH 0,5 N

$$I.E. = \frac{28,05 (37,95 - 37,25)}{5,3546} = 3,14$$

$$I.E. : \underline{3,14}$$

4.- Índice de saponificación

El índice de saponificación es "el número de miligramos de HOK necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres y saponificar los ésteres de un gramo de aceite esencial".

$$\begin{aligned} \text{será } I.A. + I.E. &= I.S. \\ 1,05 + 3,14 &= 4,19 \\ I.S. &: \underline{4,19} \end{aligned}$$

5.- Determinación de alcoholes

Pueden presentarse alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Son de aroma suave y persistente, especialmente los alcoholes terpénicos y sesquiterpénicos.

El fundamento de los distintos métodos es, con pocas excepciones la esterificación -por lo general con anhídridos o cloruros- variando las condiciones y el catalizador usado (acetato de sodio anhidro, piridina, dimetilanilina, etc.). Interfieren los compuestos carbonílicos en su forma enólica y algunos hidrocarburos, obteniéndose entonces datos por exceso.

a).- se determinó el Índice de éster después de acetilar:

Para ello se aplicó el método de Fiore, adoptado por la "Essential Oil Ass. of U.S.A."

"En un erlenmeyer de 125 ml con tapa a esmeril se colocan, enfriado con hielo, 10 ml de aceite esencial previamente secado con SO_4Na_2 anhidro, y una vez bien frío se agregan 20 ml de dimetilanilina (libre de monometilanilina que es 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 se deja luego a temperatura ambiente por media hora; luego se sumerge en un baño a $40-1^\circ\text{C}$. por tres horas. Luego el aceite acetilado se lava con 75 ml de agua helada por tres veces y luego con porciones de 25 ml de ácido sulfúrico al 5 % para eliminar la dimetilanilina; finalmente con solución de carbonato de sodio al 10 % para eliminar el ácido y agua destilada. El aceite se seca con SO_4Na_2 anhidro y se determina su índice de éster como en los casos anteriores."

Se usaron	10 ml de esencia
	20 ml de dimetilanilina
	8 ml de cloruro de acetilo
	5 ml de anhídrido acético

Se hicieron dos ensayos:

Ensayo 1

dedal+esencia: 5,4450
 dedal: 3,0718
 esencia : 2,3732

ensayo 2

dedal+esencia: 5,2286
 dedal: 3,1130
 esencia: 2,1156

Se agregó 40 ml aprox. 0,5 N (en sol. alcohólica). Se titula con ClH 0,5 N (f:1).

Titulación:

blanco: 37,9 cc. ClH 0,5 N.
 ensayo 1 : 34,65cc. ClH 0,5 N.
 ensayo 2 : 34,9 cc. ClH 0,5 N.

I.A. después acetilar = $\frac{28,05 \times \text{ml HONa } 0,5 \text{ N}}{\text{peso aceite en g}}$

o sea

$$\frac{28,05(37,9-34,65) \times 1}{2,3732} = 38,4$$

$$\frac{28,05(37,9-34,9) \times 1}{2,1156} = 39,8$$

promedio : 39,1

I.E. después de acetilar : 39,1

b).- Se determinaron los alcoholes primarios libres:

El procedimiento usado fué (23):

"En un balón con boca esmerilada y refrigerante a reflujo se calientan 2 g del aceite esencial, previamente secado con sulfato de sodio anhidro, con 2 g de anhídrido ftálico puro (bien pulverizado) y 2 ml de disolvente adecuado (benzol). Se calienta sobre baño de agua, a 100°C. durante 2 horas, agitando frecuentemente. Se deja enfriar a temperatura ambiente durante media hora. Se agregan 70 ml de solución acuosa de HOK N/2, exactamente medidos. Se tapa y agita durante 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 varilla de vidrio). Se titula el exceso de alcali con ClH n/2, empleando fenolftaleína como indicador. Se hace al mismo tiempo un ensayo en blanco con anhídrido ftálico para determinar su título."

Cálculo

M de alcohol primario, $M \frac{K(b-a)}{20.s}$

donde

M : peso molecular del alcohol primario.

- a : peso de la muestra en gramos.
- b : numero de ml de HOK N/2 necesarios para la cantidad de anhídrido ftálico usado.
- a : numero de ml de HOK N/2 utilizados realmente.

Sobre la esencia total

peso del aceite : 1,9950
 peso del anhídrido ftálico: 2,0149
 peso del anhídrido ftálico blanco : 2 g

Titulación:

blanco : 15,28 ml ClH N/2 (f:1)
 agregado 70,6 ml HOK N/2 (f:0,839)
 muestra : 28,04 ml.

Para el blanco:

2 g ----- 0,839 x 70,6 = 15,28
 1 g ----- x : 21,97

o sea

1 g de anh. ftálico gastan 21,97 ml HOK N/2

y

1 g ----- 21,97
 2,0149 g ----- x : 44,27 ml HOK N/2 ; b

J

70 x 0,839 - 28,04 : 30,69 ; a

b - a : 13,58

Expresado en alcohol terpénico primario de fórmula $C_{10}H_{18}O$.

sería M % ; 52,4 %

Para el residue

peso del aceite : 6,2496
 peso del anhídrido ftálico : 3,0132
 agregado : 100 ml HOK 0,5 N
 ClH N/2 usado titulación: 20,85 ml

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g} \text{ ----- } 21,97 \\ 3,0132 \text{ g} \text{ ----- } x : \underline{66,20} : b \end{array}$$

$$y \quad 100 \times 0,839 - 20,85 : \underline{63,90} : a$$

$$\underline{b - a : 2,30}$$

expresado en alcohol terpénico primario de fórmula $C_{10}H_{18}O$.

$$\underline{M.A. : 2,8}$$

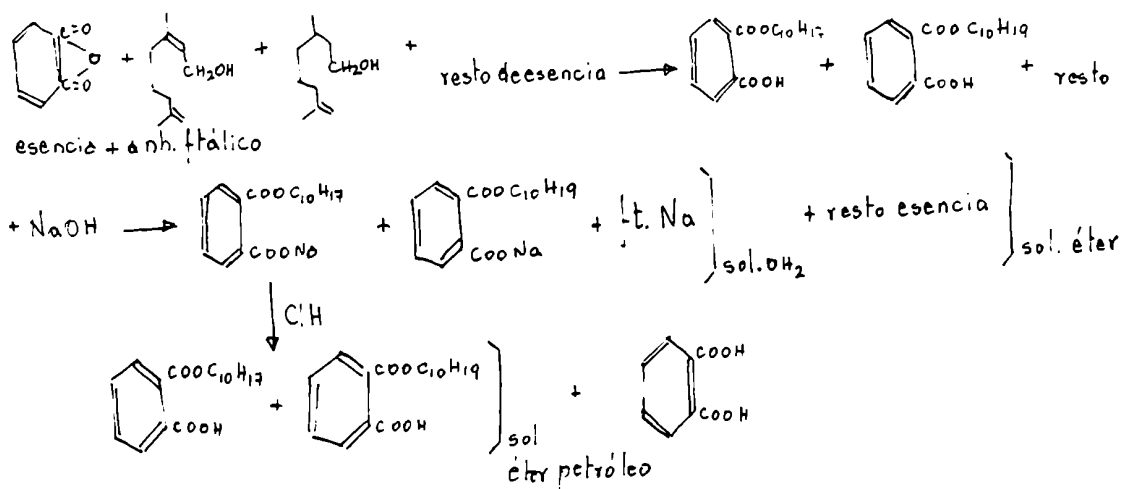
c).- Se investigó la presencia de geraniol en la esencia total y en el residuo:

Para ello, se llevó a cabo una ftalización (33) (34), que se usa para la separación del geraniol en presencia de citronelol.

"El método se basa en la diferencia de solubilidad de los ftalatos ácidos en éter de petróleo.

La fracción que contiene ambos alcoholes se hierve en un aparato a reflujo con una cantidad adecuada de anhídrido ftálico disuelto en benceno; después de hervir la mezcla se evapora el benceno y se trata el residuo con $HO\text{Na}$, formándose los ftalatos dobles de sodio y el alcohol respectivo. La masa gelatinosa obtenida se disuelve en agua y la solución acuosa que contiene los ftalatos dobles se lava con éter para eliminar impurezas. Los extractos etéreos contienen el resto de la esencia. La capa acuosa ya purificada se acidifica con ClH diluido, formándose nuevamente el geraniol y citronelil ftalato ácidos que son extraídos con éter de petróleo.

Esquemáticamente:



La solución etérea que contiene los ftalatos ácidos se enfría a -5°C . donde la casi totalidad del geranil ftalato ácido cristaliza, quedando en solución el compuesto del citronelol."

El geraniol puede identificarse por medio de su sal doble de Ag, (ftalato doble de geranilo y plata) pero, dada la pequeña cantidad de producto obtenido, no se intentó hacerla.

El producto obtenido a partir de la esencia total, producto cristalino, blanco, no fundió a la temperatura correspondiente al geraniol.

Con el producto obtenido a partir del residuo, se procedió de la siguiente forma:

Se trató con 10 ml de HOK aproximadamente 0,5 N en solución alcohólica durante una hora sobre baño de agua, con el objeto de saponificar y obtener el geraniol puro (ftalato de potasio geraniol). Se levó la capa etérea con agua, adicionada de SO_4Na_2 hasta neutralidad. Luego se secó con SO_4Na_2 anhidro durante una noche, se filtró y dejó evaporar el éter. queda como residuo el alcohol saponificado.

Con este alcohol se intentó preparar el 3,5 dinitrobenzilo, por el método de Reichstein (35), con ligeras modificaciones del Dr. G. Clavet (36):

"Disolver una pequeña cantidad de reactivo (unos 50 mg) en 10 ml de benceno puro y seco (entibiar si es necesario). Agregar 2 ml de la fracción en estudio (previamente secada con SO_4Na_2 anhidro) y 2 a 3 gotas de piridina anhidra. Dejar a temperatura ambiente 2 a 3 días. Diluir la mezcla con éter sulfurico, lavar en un embudo de decantación con SO_4H_2 al 5 % (p/v), luego con CO_3Na_2 al 10 % y finalmente con agua hasta neutralidad. Evaporar el éter; recristalizar disolviendo en alcohol etílico 95° tibio. Si no precipita, agregar unas gotas de agua, manteniendo bien fría la solución."

Se obtuvo muy pequeña cantidad de precipitado cristalino, color blanco, insuficiente para hacer un punto de fusión. Por ello, se disolvió en 10 ml de alcohol etílico absoluto, y se hizo la curva de absorción:

en el ultravioleta, que no correspondió a la curva estudiada para este compuesto (pg. 28).

d).- Para verificar la presencia de linalol en las fracciones 5, 6 y 7, se llevó a cabo la reacción de Buregess (37):

"En una placa de toque de porcelana se pone una gota de reactivo y sobre ella otra gota de la fracción. Con linalol puro se observa, a los 20 - 25 segundos, una coloración rojo - violacea que se va intensificando, llegando al máximo a los 30 - 40 segundos; luego decrece y desaparece entre 1,5 a 2 minutos.
Reactivo: solución de SO_4Hg al 10 %, en SO_4H_2 al 25 % (p/v)."

Se hizo la reacción con linalol puro y con las fracciones 5, 6 y 7. Se obtuvo para éstas un color rosa parduzco, dudoso.

6.-Aldehidos y cetonas.

a).- Reacciones generales

Se hicieron 2 reacciones generales para aldehidos:

1).- Reducción del nitrato de plata amoniacal (24):

"Reactivo de Tollens: A una solución de NO_3Ag al 3 %, se agrega gota a gota y agitando, solución concentrada de amoniaco hasta justa redisolución del precipitado del Ag formado.
Solución de esencia: Tomar un ml de esencia (o gotas de los extractos) y agregarle 1 ml de alcohol etílico libre de aldehidos.
En un tubo de ensayos poner la solución del reactivo y agregarle la solución de esencia, agitar y dejar en reposo. Lentamente aparece el espejo de plata. El proceso se acelera calentando en baño de agua. Se hace un blanco comparativo."

La reacción fué negativa.

2).- Reacción de Schiff: (25)

"Disolver unas gotas de esencia en alcohol etílico 96° libre de aldehidos y agregar un ml de fucsina decolorada con anhídrido sulfuroso (reactivo de Schiff); si hay aldehidos aparece de inmediato coloración rojo - violacea, cuya intensidad esta en re-

lación directa con la cantidad de aldehído presente. Se hace un ensayo comparativo en blanco, usando alcohol libre de aldehídos

La reacción fué negativa.

Reacción de cetonas no fué necesario hacer, puesto que la esencia contiene alcanfor.

b).- Preparación de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas:

Partiendo de cada una de las fracciones de destilación de la esencia, se prepararon las 2,4 dinitrofenilhidrazonas, con el método siguiente (26):

"Método de Shriner y Fuson : Reactivo : 0,4 g de sulfato de 2,4 dinitrofenilhidrazina mas 2 ml de SO_4H_2 concentrado; se hace una pasta y se agregan 3 ml de agua, gota a gota y agitando, hasta disolución completa. A la misma aun caliente se adicionan 10 ml de alcohol 95° libre de aldehídos. Si no queda completamente límpida, la solución de be filtrarse antes de ser usada. Solución de aldehído : 0,5 g del compuesto carbonílico se disuelven en 20 ml de alcohol 95 libre de aldehídos, A la solución del aldehído se le agrega la solución del reactivo y se deja a temperatura ambiente. En general la precipitación se produce entre los 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 o de acetato de etilo (en frío o caliente)."

Se obtuvieron así, después de varias recrystalizaciones, 8 derivados de las siguientes características:

fracción 1: color: anaranjado oscuro.	P.F: 160 -162°C. (fusión pastosa, empieza a oscurecer a 120°)
fracción 2: color: anaranjado oscuro.	P.F: 161 -163°C. (fusión pastosa, oscurece a los 120°C.)
fracción 3: color: anaranjado oscuro.	P.F: 154 -156°C. (fusión pastosa).
fracción 4: color: anaranjado.	P.F: 165 -167°C. (fusión franca).
fracción 5: color: anaranjado.	P.F: 172 -173°C. (fusión franca).
fracción 6: color: anaranjado.	P.F: 172 -173°C. (fusión franca).

fracción 7: en ésta se obtuvo un precipitado color rojo oscuro, que era parcialmente soluble en alcohol. La fracción soluble en alcohol, roja, dió un P.F: 105 - 112°C., la soluble en acetato de etilo, color rojo oscuro, dió un P.F: 95-112°C.

residuo : se recristalizó de acetato de etilo. Color : rojo-marrón. P.F: 105 - 112°C.

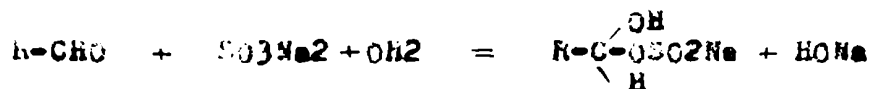
Con las derivados obtenidos, se hizo la tentativa de separación por cromatografía, como se indicó en la p. 34.

c).- se intentó aplicar el método por absorción en bisulfito y sulfito de sodio (27):

Estos métodos se basan en la propiedad de los aldehidos y metil cetonas de formar compuestos de adición con el sulfito y bisulfito de sodio, de acuerdo a



y



Estos derivados son descompuestos por acción de los ácidos minerales y de los álcalis, liberándose el aldehido, o la metil cetona, que pueden ser identificados.

1) Se procedió de la siguiente manera:

La extracción se hizo sobre la fracción 7. En una ampolla de decantación se colocó la fracción en estudio con un exceso de bisulfito de sodio concentrado. Se agita y se deja varios días repitiendo la agitación. Se extrae con éter de petróleo liviano y la fracción acuosa se lava con varias porciones de éter de petróleo, para eliminar el resto de esencia que pueden haber quedado; luego se agrega exceso de solución de SO_3Na_2 al 10%, pero al no observarse variación se agregan unos mililitros de

solución de HONa al 30 %. Se extrae con éter de petróleo, se lava éste con solución saturada de SO_4Na_2 y se seca con SO_4Na_2 anhidro.

Al líquido que quedó después de la extracción con éter de petróleo se lo trató con ClH al 20 %, hasta neutralidad y se agregó un pequeño exceso. Se extrajo con éter de petróleo en la misma forma.

Ambas porciones, una vez secas, se tomaron en alcohol libre de aldehidos, y se prepararon las 2,4 dinitrofenilhidrazonas, en la forma ya indicada:

Tanto el extracto alcalino como el ácido, dieron muy pequeña cantidad de derivado, color marrón oscuro, de consistencia oleosa, que no pudieron ser recristalizados.

2).- Se ensayó, sobre la fracción 7, el método de extracción con sulfito de sodio neutro.

En este método (28), se pone en libertad HONa , que debe ser neutralizado para completar la reacción. Sobre el método anterior tiene la ventaja de que puede controlarse el final de la reacción. Algunas cetonas como la carvona, pulegona y piperitona son totalmente absorbibles por este método.

Se procedió así:

En un pequeño erlenmeyer, provisto de tubo refrigerante, se colocó la totalidad de la fracción 7 con un exceso de solución saturada fresca de sulfito de sodio, previamente neutralizada con ácido acético al 10 %, usando fenolftaleína como indicador. Se calienta sobre baño de agua, neutralizando de vez en cuando con la solución de ácido acético, hasta no observar más viraje. Cuando la reacción ha terminado, se enfría, se agrega álcali y se extrae con éter, de la manera ya indicada.

Con el producto así obtenido, se preparó la 2,4 dinitrofenilhidra

zona y se recristalizó de alcohol etílico libre de aldehídos.

Se obtuvo un producto que fundió mal, alrededor de los 60°C.

d).- Se hizo dosaje de alcanfor en la fracción correspondiente, por el método de la Farmacopea Británica (29):

Técnica:

"Se disuelven aproximadamente 0,2 g de muestra en 25 ml de alcohol etílico libre de aldehídos, en un matras de 300 ml. Se agrega, lentamente y con agitación continua, 75 ml de la solución de 2,4 dinitrofenilhidrazina. Se calienta sobre baño de agua a reflujo durante 4 horas, se separa el alcohol por destilación, se diluye a 200 ml con solución de SO_4H_2 al 2% en volumen, y se deja 24 horas en reposo. Se recoge el precipitado sobre filtro de placa o Gooch, se lava con porciones de 10 ml de agua hasta neutralidad al tornasol, se seca a 80°C. y se pesa.
Solución de 2,4 dinitrofenilhidrazina: 1,5 g de reactivo en 20 ml de SO_4H_2 (1 : 1) y diluir a 100 ml con agua y filtrar.

1 g de precipitado : 0,458 g de alcanfor."

peso dedal + alcanfor : 3,2000 g
" dedal : 2,9070 g
alcanfor : 0,2930 g

peso embudo + 2,4 dinitr.alef : 39,1267g
peso embudo : 38,6470g
2,4 dinitr.alef : 0,4797

0,458 x 0,4797 : 0,219 g de alcanfor

o sea 74,7 g de alcanfor en la fracción.

El derivado obtenido tiene un P.F: 163-164°C. Después de dos recristalizaciones,

P.F. : 172,5°C.
P.F.teórico: 175°C. (32)

De esta misma fracción se determinó el poder rotatorio, en solución al 20% de alcohol etílico :

α_D^{20} : +6,52 para tubo de 1 dm.

o sea 6,52 x 5 : +30,2 para sustancia pura.

y teniendo en cuenta que el dato teórico del α_D^{20} para el alcanfor es

$$\alpha_D^{20}: + 44,13$$

es alcanfor : 73,8 %

e).- Productos carbonílicos totales

En la esencia desalcanforada, se determinaron productos carbonílicos totales, expresándolos en alcanfor, por el método de Bryant Smith, (30) (31), modificado por el Dr. A.L.Montes:

Técnicas:

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

Procedimiento : en un erlenmeyer común o de boca esmerilada (si se va a calentar a reflujo) se coloca una cantidad adecuada (0,5 a 1,0 de componente carbonílico o cantidad correspondiente del aceite esencial) del producto con 100 ml de solución indicadora y ajustando el pH al del blanco paralelo. Luego se agrega 35 ml del reactivo a) y se deja en contacto a temperatura ambiente o a reflujo por el tiempo necesario. Se titula a temp. ambiente el Clh liberado con la solución alcohólica 0,5 N de HONa hasta obtener el color del blanco. Se debe calcular de modo que el reactivo este en fuerte exceso, preferiblemente el doble de lo necesario y la valoración debe hacerse con luz natural. El tiempo de oximación optimo para el alcanfor es de 7 horas de ebullición a reflujo."

Ensayo 1

dedal + esencia : 3,8200
 dedal : 2,8000
 esencia : 1,0200 g

Ensayo 2

dedal + esencia : 3,6026
 dedal : 2,5736
 esencia : 1,0290 g

Titulación (16 hs. en baño de agua) con HONa 0,5 N en alcohol 90° de factor: 0,9425):

Ensayo 1 : 7,4 ml

Ensayo 2 : 7,3 ml

El % de alcanfor se calcula con la fórmula:

$$\% \text{ alc.} : \frac{\text{ml alc. } 0,5 \text{ N} \times 152,23}{20 \times p}$$

$$\frac{7.4 \times 0.9425 \times 152.23}{20 \times 1.0170} = 52.5$$

$$\frac{7.3 \times 0.9425 \times 152.23}{20 \times 1.0290} = 50.8$$

o sea

51.55 de alcanfor

Además, por enfriamiento de la esencia total y filtración, se obtuvo un 75,8 % de masa cristalina que dió por el método de Bryant Smith un 74,1 % de alcanfor.

Esta masa cristalina fué sublimada, obteniéndose un 96,5 % de sustancia cristalina amarillenta, con un 72,85 % de alcanfor, con un poder rotatorio específico de +44 a 20°C. (en solución al 10 % en Cl₄C.). De este producto, la semicarbazona funde a 246°C. De la cuarta sublimación se obtuvo un producto que en tubo cerrado funde a 175°C., correspondiente al alcanfor (32).

7.- óxidos

a).- Se determinó cineol (éter óxido interno) por el método de Cooking (38):

"En un tubo de ensayo de paredes gruesas y de 15 x 80 mm. se colocan 3 g. de aceite, previamente secado con SO₄Na₂ anhidro y 2,1 g. de o-cresol fundido (debe ser puro y seco, con un P.F. 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 esté completamente fundido y entonces se introduce el tubo a través de un 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 agítese vigorosamente con el termómetro, siguiendo la agitación en tanto sube la temperatura. Tómese la mayor temperatura alcanzada como punto de solidificación. Se repite hasta obtener dos lecturas que solo difieran en 0,2°C. El porcentaje de cineol se busca en tablas preparadas al efecto. Como los resultados son más exacto cuanto mayores sean las cantidades de cineol, conviene, si esta es pequeña, mezclar el aceite con cineol puro (de título conocido) en pesos iguales."

Cineol aparente : 18,6 %

Mezclado en proporciones iguales con cineol 97,8 % fundió a 33,7°
lo que equivale a : 58,2 % de cineol.

b).- También se aplicó una reacción de reconocimiento de cineol,
estudiada por el Dr. A.L.Montes. Se trata del ensayo de M. van der Dries-
sen (39):

El propósito de van der Dreissen era distinguir entre el aceite
esencial de Pimpinella anisum y de Illicium verum.

"Se tratan 10 ml de anís estrellado con 0,7 g de ferrocianuro
de potasio en 4 ml de agua y 10 ml de ClH al 10 %, o con 1,25 g
de ferricianuro de potasio, en 4 ml de agua y 12,5 ml de ClH al
20 %. El anís estrellado da un precipitado cristalino blanco de
cineol-ferricianuro o cineol-ferrocianuro. El P. anisum solo da
opalescencia."

Según ensayos previos del Dr. A.L.Montes:

Con solución 5 % de cineol en d-limoneno da pequeña cantidad de
precipitado.

Con solución al 20 % de cineol en d-limoneno da abundante precipi-
tado, quedando la mezcla en forma de masa blanca semi-sólida.

Con solución al 10 % de cineol en d-limoneno, también da abundan-
te precipitado, previa agitación enérgica durante 2 - 3 minutos.

Como se disponía de poca cantidad de cada fracción, se hizo la
reacción en un pequeño tubo, tomando 0,5 ml de cada fracción y 0,7 ml de
reactivo:

Fracción 3: abundante precipitado.

Fracción 4: abundante precipitado.

Fracción 5: regular cantidad.

Fracción 6: pequeña cantidad.

Correspondería pues, aproximadamente a un 20 % de cineol.

8.-hidrocarburos

En la fracción 1 se buscó α -pineno.

En las fracciones 3, 4 y 5 dipentano.

a).- De acuerdo con su temperatura de destilación, se buscó en la fracción 1 α -pineno. Se trató de preparar el nitrosocloruro, de acuerdo a la técnica de Wallach (40), modificada por el Dr. A.L.Montes:

"Se mezclan 1 ml de hidrocarburo y 2 a 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, igual cantidad de nitrato de amilo que de ácido agregado; para esta última operación se debe tardar de 10 a 15 minutos. Se deja 10 minutos en hielo y se agrega, agitando 0,5 ml concentrado hasta que aparezca precipitado y luego un ligero exceso (0,2 ml mas). Dejar en frío durante 15 minutos y filtrar. Se recrystaliza disolviendo el precipitado en pequeño volumen de cloroformo frío y se reprecipita con unas gotas de metanol. P.F.: 115°C."

Se ensayó con toda la fracción 1, pero sin resultado.

b).- Dipenteno

Con las fracciones 3 y 4 se preparó el derivado bromado, con el método de Wallach (41):

"Una parte de la fracción en estudio (previamente deshidratada con SO_2Na_2 anhidro) se disuelve en 4 partes de éter etílico y se enfría con mezcla frigorífica. Se agrega bromo anhidro (enfriado con la misma mezcla), gota a gota y agitando, hasta color rojo persistente. Se deja evaporar el éter al aire. Conviene trabajar bajo campana. Luego se lava con alcohol etílico frío, hasta eliminar el exceso de bromo, y se recrystaliza de acetato de etilo caliente." P.F.: 124-125°C.(42)

En la fracción 3 no obtuvimos resultado.

En la fracción 4, partiendo de 1,5 ml de fracción, se obtiene un precipitado blanco, que no es francamente cristalino. Después de 5 recrystalizaciones con acetato de etilo caliente, se obtiene un producto cristalino, blanco, que funde a 123°C.

Además, observando los cristales obtenidos al microscopio, pudo confirmarse la presencia de prismas hexagonales, iguales a los indicados por Ipatieff y Pines (43).

Con las fracciones 3, 4 y 5, partiendo de 0,5 ml, se trató de preparar el nitrosocloruro, pero con resultado negativo.

c).- Dado que el dipenteno y el limoneno se oxidan pasando a carvona, se ensayó preparar la misma a partir de la fracción 4. Así, se procedió a oxidar ésta con burbujeo de aire, durante unas 10 horas. Luego se hizo una extracción con sulfito de sodio neutro y con el producto obtenido se preparó la 2,4 dinitrofenilhidrazona, según el método de Juenther.

Se obtuvo un producto de P.F.: 123 - 124°C.

Después de 4 reocrystalizaciones, P.F.: 169°C, punto de fusión que se mantuvo. El producto era de color pardo rojizo, y la fusión franca.

Este producto era parcialmente soluble en ligroína, y soluble en ligroína-benzol. En ello se diferencia de la 2,4 dinitrofenilhidrazona del alcanfor, que es totalmente soluble en ligroína.

9.- Fenoles

a).- Habitualmente el método de estimación se basa en la absorción con solución de HOK al 5% (44). Se usa el HOK porque los fenatos potásicos son más solubles que los sódicos. Se disuelven también los ácidos libres y se saponifican las lactonas y los formatos.

Técnica:

"Se pesan 5 g del aceite esencial y se transfieren cuantitativamente a una bureta de 25 ml graduada al 1/10 de ml, con 5 ml de éter de petróleo. Se agita bien y se agrega de 10 a 15 ml de HOK

al 5 % agitando anérgicamente, luego se deja reposar. Se repite la agitación hasta no obtener variación en la capa aceitosa. Por diferencia de lectura se determina la cantidad de fenoles."

La determinación se hizo sobre 4,7554 g de residuo, usando la fracción soluble en éter de petróleo, en la que deben quedar los fenoles.

Disminución de volúmen : 0,4 ml
o sea : 8,41 %

b).- A partir de la operación anterior, se obtuvieron los fenoles. Para ello se separó la fracción etérea; la porción alcalina se acidifica con ClH 1:3 al tornasol; luego se extrae con éter etílico. Se lava con solución saturada de SO_4Na_2 y se deja con SO_4Na_2 anhidro durante una noche. Se evapora el éter en cristalizador tarado.

peso cristalizador + fenol : 49,7406
peso cristalizador : 49,5252
fenol : 0,2154 g

o sea : 4,5 %

cuyo n_D^{27} : 1,5020

c).- Se intentó reconocer la presencia de fenoles por copulación con p-dinitroanilina diazotada. Como se disponía de una cantidad muy pequeña de producto a ensayar se hizo la reacción en placa de toque.

Según el método de Calvet (45), debe disolverse el fenol en HONa al 30 % caliente, luego se debe agregar agua fría y, lentamente y agitando el cloruro de p-nitroanilina. Se deja en reposo y al agregar la solución saturada de ClNa , precipita la materia colorante que se mantenía disuelta.

Al hacer el ensayo con los fenoles obtenidos, se observa que éstos se disuelven sólo parcialmente en HONa al 30 % caliente. Al verificar la reacción -en placa de toque- sólo se observa un levísimo viraje. El

sucede probablemente por polimerización de los fenoles.

d).- Además, como ya se indicó (pg. 28), se hizo una curva de absorción en el ultravioleta, con solución de fenol al 2/10.000 en alcohol etílico absoluto.-

-----X-----

IV.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

A.-Características y composición del aceite esencial
de *Ocimum kilimandscharicum* Guerke..... 59

B.-Conclusiones..... 61

Bibliografía..... 62

IV.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

A.- CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE OCIMUM KILIMANESCHARICUM GUERKE (ALBAHACA CARFORACEA).

ANTECEDENTES DE LA MUESTRA

La esencia analizada proviene de cultivos experimentales de la provincia de Salta, cosecha 1951-1952. Fue extraída por arrastre con vapor de agua, obteniéndose un rendimiento en esencia de 40 ‰ sobre planta.

CARACTERES FISICOS

Caracteres organolépticos:

Aspecto	líquido heterogéneo con abundante depósito cristalino
Color	líquido amarillo, depósito cristalino translúcido
Olor	intensamente aromático
Peso específico a 20°C.....	0,9150	
Índice de refracción n_D^{20}	1,4762	
Poder rotatorio α_D^{20}	+33°70	
Residuo de evaporación	3,92 g	
Solubilidad	alcohol 96°: en todas proporciones alcohol 90°: en todas proporciones alcohol 80°: 1:8,5 con turbidez
Temperatura de solidificación...	a -13°C	se obtiene una masa semisólida
Destilación a presión reducida..		se obtuvieron 8 fracciones y un residuo:

Fración 1 :	a 41 mm de Hg	entre los 73-78°C.
Fración 2 :	" " " " " "	" " 84-90°C.
Fración 3 :	" " " " " "	" " 85-90°C.
Fración 4 :	" " " " " "	" " 90-92°C.
Fración 5 :	" " " " " "	" " 92-102°C.
Fración 6 :	" " " " " "	" " 102-108°C.
aleanfor :	a 20 mm de Hg	" " 92,5-115°C.
Fración :	a 8 mm de Hg	" " 105-127°C.

CARACTERES QUIMICOS

La esencia contiene C, H y O.

Indice de ácido1,05

Indice de éster3,14

Indice de saponificación....4,19

Indice de éster después de acetilar...39,1

Alcoholes primarios libres:

sobre esencia total (en $C_{10}H_{18}O$ %)... 52,4

sobre residuo (en $C_{10}H_{18}O$ %) 2,8

Productos carbonílicos totales:

expresado en aleanfor51,65

Aleanfor en la fracción correspondiente.74,7 %

Cineol (método de Cooking):

Cineol aparente18,6 %

Mesclado con cineol 97,8 %58,2 %

Fenoles (en residuo) 8,41 %

COMPONENTES IDENTIFICADOS

d-alcanfor.

Dipenteno.

Cineol.

COMPONENTES PROBABLES

a).-Carbonílicos: posiblemente exista un componente distinto al alcanfor, en pequeña proporción. Esto se supone en base a las temperaturas de destilación y a los P.N. de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas obtenidas.

b).-Alcoholes: posiblemente linalol.

c).-Fenoles.

-----X-----

CONCLUSIONES

El estudio efectuado sobre el aceite esencial de *Cinnam. kili-mandscharicum* cultivado en Salta (muestra proveniente de la División de Cultivos especiales del Ministerio de Agricultura) permite concluir que dicha esencia se asemeja en sus características principales al obtenido en Castelar (provincia de Buenos Aires). Como en aquél, junto al d-alcanfor, componente predominante, se halló cineol y dipenteno, pequeña cantidad de fenoles y alcoholes no identificados, así como probablemente otro componente carbonílico en pequeña proporción.

Como fuente de obtención de d-alcanfor, el valor de este aceite esencial es indudable y aún sólo por este motivo se justifica su explotación industrial. Al resto de la esencia, desprovista de alcanfor, podría tener otras aplicaciones, sea como disolvente de insecticidas o de otros productos industriales.

-----X-----

BIBLIOGRAFIA

- (1) Montes, Adolfo L. : "Tesis de profesor adjunto".pg. 233 (1952).-
- (2) Leira, Alberto : "Boletín de Producción y Fomento Agrícola".5,27,1945.
- (3) Leira, A.: artículo citado.-
- (4) Wettstein, K.: "Tratado de Botánica Sistemática".pg.857,1944.-
- (5) Lowman, M.S. y Kelly, J.W.: -J. of Amer. Pharm. Ass.34,n°6,1945.-
- (6) Lowman, M.S. y Kelly, J.W.: artículo citado.-
- (7) Neuburn de Toledo, T.A.S. Greta y de Lima, A.: "O.K.Guerke: Una importante fonte de camfora"; An.Fac.Farm. e Odontol. Univ.Sao Paulo.- 8, 127,141.- Biol. Abstracts, 27,2, Febrero 1953.-
- (8) Drug and Cosmetic Industry, pg.528-Abril 1953.-
- (9) Drug and Cosmetic Industry, pg.104-Abril 1953.-
- (10) Leira, A.: artículo citado.-
- (11) Kuntress, E.H. y Mulliken, S.P.: "Identification of pure organic compounds".-
- (12) Guenther, E.: "The essential oils", vol.II.-
- (13) Guenther, E.: obra citada, vol I,pg.253,1949.-
- (14) Guenther, E.: obra citada, vol I, pg.238.-
- (15) Morton, R.A.: Perf. Ess. Rec. 20,358 y sig. (1929).-
- (16) van Os, B. y Dykstra, K.D.: J.Pharm.Chim. 25,437/54 y 485/501,1937.-
- (17) Strain, H.: "Chromatographic Adsorption Analysis".Inter.Publ.(1942).-
- (18) Zechmeister, L. y Cholnosky, L.: "Principles and Practice of Chromatography".N.Y.(1941).-
- (19) Montes, A.L.: obra citada, pg.20.-
- (20) Labat, J.: Tesis doctoral.(1952).-
- (21) Kirchner, Miller y Keller: Annal. Chem. 23,420,1951.-
- (22) Vogel, A.I.: "A text-book of practical Organic Chemistry, including qualitative Organic Analysis".900,1948.-
- (23) Schimmel & Co.: Berichte, October, 39,1912.-

FOFNA

- (24) Kamm, G.: "Qualitative Organic Analysis", 52, 1945.-
- (25) Satterman, L.: "Prácticas de química orgánica". pg. 228, 1945.-
- (26) Guenther, E.: obra citada, vol. 11, pg. 312.-
- (27) Montes, A.L.: obra citada, pg. 89.-
- (28) Montes, A.L.: obra citada, pg. 91.-
- (29) British Ph. pg. 118, 1948.-
- (30) Bryant, W.M.D. y Smith, D.F.: J. Am. Soc. 57, 57/61, 1935.-
- (31) Montes, A.L.: obra citada, pg. 92.-
- (32) Guenther, E.: obra citada, vol 11, pg. 432.-
- (33) Nagusa, A.: Tesis doctoral". pg. 45, 1951.-
- (34) Platan, Labbe: J. of Chem. Soc. of London, 74, 1898.-
- (35) Reichstein, T.: Helv. Chim Acta, 9, 800, 1926.-
- (36) Clavet, E.: Tesis doctoral". (1951).-
- (37) The Analyst, pg. 265, 1900.-
- (38) Guenther, E.: obra citada, vol 11, pg. 297.-
- (39) van der Dreissen, Marsw: Pharm. Weekblad, 64, 189/95 (1927); C.A. 21, 1937
- (40) Wallach, O.: Ann. 245, 251, 1888.-
- (41) Guenther, E. obra citada, vol 11, pg. 730.-
- (42) Huntress, E.H. y Pulliken, S.P.: obra citada, pg. 574.-
- (43) Ipatieff, V.N. y Kines, H.: J. Am. Chem. Soc. 66, 1120, 1944.-
- (44) Montes, A.L.: obra citada, pg. 94/95.-
- (45) Calvet, E.: "Química general aplicada a la industria, con prácticas de laboratorio", tomo V, pg. 902, 1944.-

-----X-----

Adolfo Montes

Cecilia Ley