

Tesis de Posgrado

Estudio de la composición del aceite esencial de *Petroselinum Hortense*

Buzzalino, Nydia María

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:

Buzzalino, Nydia María. (1954). Estudio de la composición del aceite esencial de *Petroselinum Hortense*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0799_Buzzalino.pdf

Cita tipo Chicago:

Buzzalino, Nydia María. "Estudio de la composición del aceite esencial de *Petroselinum Hortense*". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0799_Buzzalino.pdf

1.19.5

ACEITE ESENCIAL DE PETROSELINUM HOETENSE

Rev. de Tesis 1799

Resumen para optar al título de

Doctora en Química.

Nydia M. Buzzalino

1.954

FOYBA

ACEITE ESENCIAL DE PETROSELIMUM HORTENSE

Nuestro trabajo ha tenido por objeto efectuar un estudio del aceite esencial de Petroselinum hortense. La esencia fué obtenida por la firma C Y D E A por arrastre con vapor de agua a partir de semillas de la zona de Baleares, Pvcia. de Buenos Aires.

Caracteres organolépticos:

Color: amarillo pardusco.

Aspecto: oleoso.

Olor: a perejil.

Constantes físicas:

Peso específico: a 20/20 °C, por el método del picnómetro... 0,925

Residuo de evaporación: 35%

Índice de refracción: 1,5178.

Poder rotatorio: 3,40.

138 g. de esencia se fraccionaron a presión reducida, obteniéndose:

8 fracciones a 30 mm. de Hg. de 50 a 93,5 °C.

2 " " 20 " " " " 85,5 a 95 °C.

2 " " 10 " " " " 100 a 112,5 °C.

1 " " 5 " " " " 99,8 a 101 °C.

1 " " 1-2 " " " " 83 a 90 °C.

2 " " 0-1 " " " " 100 a 115 °C.

3 " " 0-0,5 " " " " 110 a 125 °C.

Residuo.

Absorción en el ultravioleta: solubilizando la muestra en alcohol etílico en la proporción de 1:10.000, notándose 2 máximos, a 260 y 290 m μ , máximo el primero que puede corresponder al alcohol β fenil

COFINA

etílico, lo que se confirma por el punto de fusión del ftalato aislado en la fracción N°12: 188°C.

Caracteres químicos:

Índice de ácido: por titulación con solución 0,1 N de Na.OH usando fenolftaleína como indicador... 0,866

Índice de saponificación: calentando la muestra neutralizada con un exceso conocido de álcali y titulando el exceso... 3,546.

Alcoholes:

a) totales: por el método de Fiere, acetilando los alcoholes libres del aceite y determinando la cantidad de éster resultante.

% alcoholes libres como geraniol 14,7

b) alcoholes primarios y secundarios libres independientemente: por ftalización conducida en diferentes condiciones.

% alcoholes primarios libres como geraniol 8,9

% alcoholes secundarios libres como bernoel 2,25

Aldehidos y cetonas: por el método de Bryant Smith usando clorhidrato de hidroxilamina y titulando el HCl liberado.

% de grupos >CO 5,2

Grupos metexiles: por tratamiento con HI, destilación del ICH₃ y precipitación como IAg.

fracción 17 12,6%

fracción 18 31,3%

fracción 19 23,1%

Componentes:

α-pineno: en la fracción 1, como nitrosoclerure. P.F. 110 °C.

Productos carbonílicos: son varios. En algunos casos fué posible su

FOFNA

identificación, en otros se ha dejado constancia de los puntos de fusión hallados. Se identificó:

- a) n-2 decenal, en fracción 6. Semicarbazona P.F. 162°C y 2-4 dinitrofenilhidrazona color amarillo claro P.F. 243-244 °C.
- b) acetofenona, en fracción 8. Semicarbazona P.F. 175 °C. y 2-4 dinitrofenilhidrazona color amarillo pardo P.F. 249-250 °C.
- c) salicilaldehído, en fracción 11. Semicarbazona P.F. 229 °C y 2-4 dinitrofenilhidrazona rojiza P.F. 251.°C.
- d) p-metoxicinamaldehído, en fracción 12. Semicarbazona P.F. 218 °C. y 2-4 dinitrofenilhidrazona rojiza P.F. 252-254 °C.

Alcoholes:

- a) fracción 12: 20,4 % de alcoholes primarios libres. Se aisló el β fenil etílico como ftalato P.F. 188-189 °C.
1,5 % de alcoholes secundarios libres expresados como mentol.
- b) fracción 7: 0,15 % de alcoholes primarios libres y 1,8 % de secundarios.
- c) fracción 11: 19 % de primarios libres que no pudieron cristalizarse y 28% de secundarios.

Ácidos: ácido palmítico en el residuo, por formación de su sal de Pb.

Apiol, isopirol y miristicina: en las fracciones 15,16,17,18,19.

Por formación de sus derivados bromados se obtuvieron dos tipos de derivados; unos oscuros de P.F. alrededor de 140 °C (posible miristicina) y otros claros P.F. alrededor de 80 °C (apiol). No pudo hacerse una diferenciación neta ya que destilan en las mismas fracciones y dan derivados en condiciones análogas. La diferenciación neta debería ensayarse por cromatografía.

Rodolfo Proutte

Lydia Buzzalini

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE ESSENCIAL DE

PETROSELIAE HORTENSIS

TESIS 799

TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

MYDIA MARIA BULZALINO

1.954

tesis 799

PADRILO DE TESIS

PROFESOR ADJUNTO DR. ADOLFO L. MONTE S.

Dr. Adolfo L. Montes:

**Por sus claras y precisas indicaciones,
por la paciencia con que alentó este
trabajo, siendo inestimable guía,**

Muchas gracias.

INDICE GENERAL

I-ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

	pag.
A). Datos botánicos:	
descripción botánica	2
cultivo	2
ubicación en la sistemática	4
B). Características y composición del aceite esencial	6
C). Propiedades físicas y químicas de los componentes investigados en el aceite esencial	10
D). Usos del aceite esencial de Petroselinum hor- tense	21
E). Antecedentes del aceite estudiado y conociemien- tos sobre su extracción.	22

II-PARTE EXPERIMENTAL

A). Determinaciones físicas:	
caracteres organolépticos	24
peso específico	24
índice de refracción	25
poter rotatorio	26
residuo de evaporación	26
solubilidad	28
destilación fraccionada	30
espectrofotometría	35

B). Determinaciones químicas:

Índice de ácido	38
Índice de éster	40
Índice de saponificación	42
determinación de alcoholes:	
^a) alcoholes totales	42
b) alcoholes libres	
b-1) alcoholes primarios	46
b-2) alcoholes secundarios	48
determinación de productos carbonílicos	51
determinación de OCH_3	54

C). Aislamiento e identificación de los componentes principales.

investigación de pineno	56
investigación de productos carbonílicos	
a) formación de semicarbasomas	57
b) formación de 8-4-dinitrofenilhidra- zomas	63
investigación de alcoholes primarios y secundarios	66
investigación de fenoles	70
investigación de apiol, isocapiol y mi- risticina	72
investigación de ácido palmítico	74

residuo de fertilización 75

III-RESUMEN Y CONCLUSIONES

A). Resumen de las características y composición
del aceite esencial 77

B). Conclusiones. 80

BIBLIOGRAFIA 81

I-ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

	pag.
A). Datos botánicos:	
descripción botánica	2
cultivo	2
ubicación en la sistematía	4
B). Caracteres y composición del aceite esencial	6
C). Propiedades físicas y químicas de los compo- nentes investigados en el aceite esencial	10
D). Usos del aceite esencial de <i>Petroselinum hortense</i>.	21
E). Antecedentes del aceite estudiado y consi- deraciones sobre su extracción.	22

A) DATOS BOTANICOS

Descripción botánica (1) .

Pertenece a la familia de las Umbelíferas. Se distingue por sus canales resinosos en los vallecitos uniamente y a algunos en los extremos; a veces faltan. No hay ácidos cristalinos en el pericarpio. Las hojas inferiores son divididas con pecíolo envainador; cáliz obsoleto. Hay cinco costillas primarias filiformes o iguales en el fruto, que es ovado, redondeado o acorazonado, pericarpio liso, mericarpios casi siempre con un solo canal resinoso. Pétalos ovales agudos, enteros e trasversos y escotados, estilepodio ancho y marcado, mericarpios con cinco costillas primarias fuertemente rayadas. Los pétalos tienen la parte media alargada en una punta larga y encorvada hacia adentro, sin escotadura acorazonada; fruto más largo que el del apio, con mericarpios encorvados en haz, aljándose las costillas marginales de ambos y dejando en medio el carpóforo dividido hasta la mitad ó más allá. El involuero es de pocas brácteas; el involucrillo de muchas bracteólas lanceoladas, pequeñas; los pétalos verticilados o coronados.

Cultivo: (2), (3).

Stockberger recomienda un suelo ligeramente húmedo. Como las semillas germinan lentamente, son muchas veces sembradas a principios de la primavera en almácigos. En terrenos bien trabajados y abonados y en sitios abrigados puede sembrarse en todos los meses del año. La siembra se hace de asiento a voleo, y a surcos en los sembreros.

La germinación de la semilla es lenta, no completándose sino hasta al cabo de un mes, aguada por riegos frecuentes. Se trasplantan luego las plantas a distancias de seis pulgadas, en filas separadas por un pie ó más. Las escarrias son necesarias para destruir las malas hierbas contra las cuales el perejil es deficiente. Es necesario también mantener el suelo fresco por medio de riegos, cuando la planta se halla bien arraigada.

Cuando las plantas han crecido, se pueden recolectar las hojas y secarlas. El perejil no florece por lo general, hasta el segundo año, debiendo cogerse las plantas para separar de ellas las semillas que son aptas para la germinación. Tan pronto como la semilla ha madurado, se cortan los tallos y se ponen a secar bajo coberturas, desgranándoselos más adelante.

De acuerdo con los datos proporcionados por Steckberger, se han obtenido rendimientos de semillas de 185 libras por acre.

En Francia el perejil es cultivado en gran escala, especialmente en los alrededores de las grandes ciudades. La mayor parte de las semillas de perejil francesas, provienen de los departamentos del Sena y del Loire, especialmente de los alrededores de Angers. El sur de Francia (St. Rémy en Provence) produce también semilla de perejil, pero en general puede establecerse que fuera del Sena y Loire en Francia, se cultiva en Europa muy poca semilla para exportación e esterilización. Por la reducción de la mano de obra y los bajos precios que prevalecieron durante los años que precedieron a la segunda guerra, la producción de semilla en Francia ha disminuido enormemente.

El rendimiento de la cosecha, dependiendo del año, varía entre 800 y 1.500 kg. de semilla por Ha.

La semilla excedente, que no puede ser vendida para cultivos exportados, es vendida a los destiladores, casi siempre a mitad de precio. Las semillas de perejil pierden su poder germinativo en un tiempo relativamente corto y en estas condiciones no tienen valor desde el punto de vista del cultivo. Esta disminución de precio, origina una considerable diferencia en el precio del aceite esencial; por lo tanto los fabricantes están interesados en este tipo de semillas, ya que los aceites destilados de los dos tipos de semillas son semejantes.

La cantidad de desperdicios resultantes del aventado de las semillas es tan pequeña, que no puede ser considerado como material de destilación. Además, el aceite destilado de los residuos es de inferior calidad. (4)

En investigaciones realizadas acerca de la influencia de los climas de montaña en el contenido de componentes activos de plantas empleadas en farmacia, se ha encontrado que un clima de alta montaña, disminuye el contenido de aceite esencial en el *Petroselinum hortense*. (5)

Ubicación en la sistematia:

Según la clasificación de R. Wettstein (6), el perejil puede ser ubicado en el:

Reino: Cormophyta.

División: Antophyta. (fanerógamas)

Sub división: Angiospermas.

Clase : Dicotiledóneas.

Sub clase: Choripetales- Dialypetales.

Orden: Umbelliflorae.

Familia: Umbelíferae.

Sub familia: Apioideae

Tribu: Amieae.

Género: Petroselinum

Especie: hortense.

**B) CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL
DE PHTHOSKLINUM HORTENSE**

Comercialmente existen dos tipos de aceite de perejil: el de semilla y el de planta total, poseyendo el último un olor y sabor superior, característico de las hojas frescas. Los caracteres de los aceites obtenidos de diferentes partes del vegetal son: (7)

fuelle	densid.	pod. rotat.	otros caracteres
semilla	1,05- 1,10	-5° a -10°	incolore, amarillento o amarillento verdoso; espeso; tiene l-pineno y apicol.
hierba	0,902-1,015	1.25° a 4,15°	verde amarillento, fluido, tiene 20% de apicol.
raíz seca	1.049-1,101		apicol cristaliza a temperatura ordinaria.

Según Craveri, las características pueden variar dentro de los siguientes límites: (8)

fuelle	densidad	poder rotat.	p. ebullic.
planta total	0,925	3° a 10°	220 - 260
semilla	1,051- 1,110	-5° a -10°	160 - 210

De acuerdo con Gildemeister y Hoffmann, las propiedades de los aceites de semillas varían entre los siguientes límites:

Densidad a 15°: 1,045 a 1,110

Poder rotatorio: -4° a -10° 0'

Índice de refracción a 20°: 1,512 a 1,522

Índice de acidez: hasta 6

Índice de ester: 1 al 1

Índice de ester después de acetilación: 4 a 20

Solubilidad: soluble en 4 a 8 volúmenes y más de alcohol 80%, en casos excepcionales con turbidos.

Algunos tipos de aceites, especialmente los destilados de semillas alemanas, contienen tanto apiol, que son semisólidos a la temperatura normal. En cambio los destilados de semillas francesas contienen mucho menos apiol. Semillas no maduras, pequeñas y poco desarrolladas producen aceites de menor densidad y mayor poder rotatorio, debido posiblemente al predominio de terpenos. Semillas destiladas en Francia y analizadas por Fritzsche Brothers Inc. dan:

Densidad a 15°: 1,054 a 1,060

Poder rotatorio: -4°5' a -7°42'

Índice de refracción a 20°: 1,5139 a 1,5200

Índice de saponificación: Ca 3,7

Solubilidad a 20°: soluble en 4 a 5 volúmenes y más de alcohol 80%, en algunos casos con separación de sólidos.

Semillas destiladas por Guenther en el Sud de Francia dan:

	semilla sobrante	semillas mojada	semillas frescas
Densidad	1,099	1,120	1,106
Poder rotatorio	-4°32'	-5°25'	-3°30'
Índ. refracción 20°	1,5259	1,5271	1,5202

Ind. saponific.	6,0	5,6	2,8
Ind. ester después de acetilación	18,7	17,7	17,7
Solubilidad	En 6 ó más vol. alc. 80% con ligera turbidez	En 6-7 ó más vol. alc. 80% Separas. de parafina	En 5-5,5 vol. y más de alc. 80%

COMPOSICION QUIMICA:

Se han identificado los siguientes compuestos:

alfa-pineno: identificado por Thoms (9) como nitrosocloruro, con punto de fusión 105°.

Aldehídos, estomas y fenoles: En el curso de las mismas investigaciones Thoms, comprobó la presencia de trazas de otros compuestos a más de aldehídos, estomas y fenoles, ninguno de ellos identificados.

Acido palmítico: punto de fusión 62°.

Una gran proporción del aceite está constituida por:

Miristicina: (1-2 metilendioxi-6metoxi-4alil benceno). Este ester fenólico fué identificado en el aceite como dibromomiristicina dibromada, de punto de fusión 130° y como isomiristicina de punto de fusión 44-45°.

Apiol: (1-2 metilendioxi-3-6-dimetoxi- 4 alil benceno). Fué identificado por Ciamician y Silber y por Thoms.

1-alil-2-3-4-5- tetrametoxibenceno: Enfriando una fracción con hielo seco, Thoms aisló del aceite este ester fenólico.

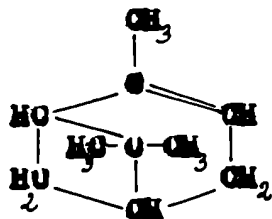
Petrosilano: Matthes y Heints (10), observaron en el aceite, pequeñas cantidades de un hidrocarburo sólido, (punto de fusión 69°) que llamaron petrosilano. El material examinado, insaponificable del

aceite de perejil, fué obtenido por Vengerichten y Köhler. Después de recrystalizar la solución etérea se obtuvieron unos cristales blancos, cuya fórmula correspondiente sería $C_{20}H_{42}$. Este hidrocarburo, petrosilano, corresponde al bromano de Stard (11) y al laureano de Matthes y Sauer y aproximadamente al hidrocarburo aislado por Schwalb de la cera de abejas.(12).

Estudiando el contenido en vitamina C de las semillas, Gabriel Ahlberg,(13) encontró los valores más altos en las semillas de perejil: 1,22 gramos por kg. La vitamina C fué extraída de las semillas por ebullición con sulfúrico 2,5% durante 10 minutos y en atmósfera de N. La solución se enfrió, filtra y se titula por el método de Willman.

C) PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS COMPONENTES INVESTIGADOS EN EL ACEITE ESENCIAL DE PIETROSELINDA MORTENSE

α - PINENO (14) , (15)



P.M: 136,23

En productos naturales se encuentran muchos estereoisómeros de este terpeno.

Aislamiento: Puede ser aislado de los aceites esenciales por destilación fraccionada y subsiguiente purificación.

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

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

δ - λ - α -pineno: ha sido encontrado en el aceite de limón, en el pe-

perminis americanos, en las semillas de coriander, etc.

El d- α -pineno puede ser obtenido, por ejemplo, del aceite de trementina griega, calentando primero el aceite con K.OH, destilando con vapor y volviendo a fraccionar el terpeno sobre Na metálico.

El l- α -pineno puede ser obtenido del aceite de trementina francés, tratando el aceite con carbonato alcalino y purificándolo luego por destilación fraccionada, recogiendo la fracción que destila al rotámetro de 155° a 760 mm.

El α pineno es uno de los pocos terpenos que puede ser obtenido en una forma relativamente pura, desde el punto de vista óptico. Para obtener el α pineno inactivo, se debe recurrir al derivado nitroclorado.(16), Este puede ser descompuesto según Wallach (17), por ebullición con anilina en solución alcohólica, con lo que se regenera el terpeno. Para esto, calientase a reflujo, 10g. del derivado nitroclorado del pineno, 80 cm³ de anilina y 80 cm³ de alcohol y destílese con vapor una vez que haya terminado la reacción violenta. El destilado frío se libera de la anilina con lavados con acetico, obteniéndose así el α pineno inactivo. Hay varios métodos para preparar el derivado nitroclorado de este terpeno y para el aislamiento subsiguiente de las formas activas de este hidrocarburo. Una serie de detalles influyen en el éxito y rendimiento de la reacción. Thurber y Thiele (18), con su método han obtenido las siguientes constantes:

nitrosocloruro	d-1	d.	l.
Punto de ebullición (°C)	115	89,5	90,0
α_D^{20} en benceno	0,0	296,2	-366,8

Identificación:

1) Preparando el nitroso cloruro inactivo. Wallach(17) sugirió el siguiente método.

Se toman una mezcla de 50 g. de aceite de trementina (d o l, pero se con alto poder rotatorio), 50g. de acético glacial y 50 g. de nitrito de etilo (o preferiblemente de amilo) en mezcla frigorífica y agréguese gradualmente 15 cc. de HCl 33%. El nitroso cloruro se separa rápidamente en forma de cristales que pueden ser purificados por filtración al vacío y lavado con alcohol. Del filtrado mantenido al frío se separa más nitroso cloruro.

Tilden (19), preparó también este compuesto y encontró un punto de fusión 115°, para una forma aparentemente estable después de lavado con alcohol y recristalizado con cloroformo. Para obtener un buen rendimiento de nitrosocloruro es conveniente trabajar con pequeñas cantidades; así será posible mantener baja la temperatura, lo que es muy importante para el éxito de la reacción. Como producto secundario se forman grandes cantidades de $C_{10}H_{16}O$.

Según Ahlström y Aschan (20) se obtiene un mayor rendimiento de nitrosocloruro, si la mezcla de aceite de trementina, acético glacial y nitrito de etilo, se satura a muy baja temperatura con una corriente de HCl seco.

Otro método adecuado para la preparación de los derivados nitrosoclorados de terpenos y sesquiterpenos es el de Rostköt.

Una cierta cantidad de aceite de trementina se diluye con igual volumen de éter de petróleo, acético glacial o éter.

Los gases nitrosos y clorados son comunicados a esta solución que se mantiene bien fría. Los gases se preparan echando lentamente una solución concentrada de nitrito de sodio sobre HCl 20%. La cantidad de HCl debe ser una vez y media la teóricamente necesaria. No debe echarse la solución de HCl sobre el nitrito porque disminuye el rendimiento. Cuando se ha comunicado aproximadamente 1/3 de la solución de nitrito de sodio se comenzará a separar el derivado nitrosoclorado del pineno bajo la forma de cristales; pero hacia el final de la reacción se obtendrá una masa.

2) La presencia de α pineno puede establecerse por oxidación del terpeno a ácido pinónico con KMnO_4 . Harber y Hall (21) recomiendan el siguiente método:

A una emulsión de 50 g. de pineno en 500 g. de agua añádanse gradualmente 180 g. de KMnO_4 contenido en 1 litro de agua. Cuando la oxidación ha sido completa el depósito de Mn se separa por filtración; el filtrado es saturado con CO_2 y destilado con vapor de agua para eliminar los productos no oxidados. El líquido se evapora en corriente de CO_2 hasta 50% cc y se extrae con dos porciones de 50 cc de éter. El ácido pinónico se libera de su sal de potasio con sulfúrico diluido. Después de la extracción con éter y recristalización a partir de éter de petróleo el ácido funde a 68°C .

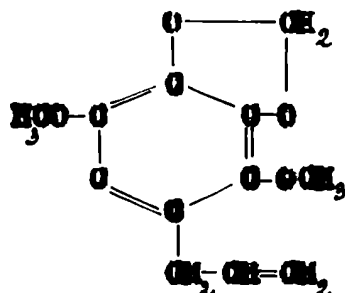
Para la identificación definitiva del ácido pinónico es conveniente preparar la semicarbasoma característica descrita por Fiemann y Kerckbaum (22). Los d -y l -semicarbasomas funden a 204° y la d - l -semicarbasoma a 206 - 207°C .

3) Para pequeñas cantidades de α pineno, Agnew y Cross (23) sugieren oxidar el terpeno con acetato de mercurio α sobrol (p.f: 131°) y a 8-hidroxil carvotanacetona, la que puede ser caracterizada preparando su semicarbasoma de punto de fusión 175° .

APIOL: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$

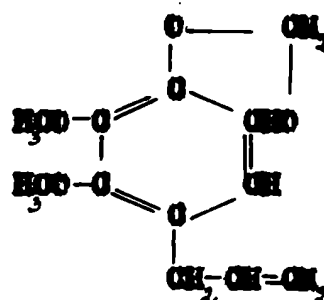
P.M: 238,25

1-2-metilestiroxi, 3-6-dimetoxi, 4-alil benceno.



Aislamiento: Por enfriamiento del aceite a baja temperatura y recristalización a partir de alcohol y éter de petróleo. Separable de su isómero, el isapiole, por medio de sus sales de mercurio. (Bull. no. (24).

Propiedades: Se encuentra en el aceite hasta en un 20%. Un isómero de esta sustancia, llamado "oil apiole" (apiole de ensalada), se presenta en el aceite de ensalada de las Indias Occidentales, y funde a 44°C y hierve a 296°C.



Por evaporación de una solución etérea, el apiole cristaliza en largas agujas incoloras con débil olor a perejil. Funden a 50° y su punto de ebullición es 294°C.

El apiole es insoluble en agua, pero muy soluble en alcohol, éter y en aceites fijos y volátiles. No se combina con bases y ácidos y no reacciona con la hidroxilamina o fenilhidrazina.

Tratado con agentes oxidantes, se transforma en apiole alcohólico, $C_{10}H_{16}O_2$. Formándose simultáneamente una pequeña cantidad de ácido volátil; un tratamiento prolongado con $KMnO_4$ conduce a ácido apio-

lico, $C_{10}H_{10}O$. Herviendo el apíol con KOH alcohólico, se convierte en isopíol, en el cual el grupo alilo se ha transformado en prepenilo., (punto de fusión: 56° . punto de ebullición: 864°). Por acción del HNO_3 fumante (dens. 1,48) el apíol se transforma en oxáliso y en un nitrocompuesto cristalino, amarillo cre que funde a 116° . Por acción del Br sobre una solución de apíol en CCl_4 , se forma, tribromopíol, $C_{12}H_{11}Br_3O_4$ y por rearistalización en alcohol se lo obtiene bajo la forma de agujas chatas de punto de fusión 88° . El tribromopíol se disuelve en CCl_4 concentrado, dando una solución violeta.

El apíol comercial es un líquido aceitoso amarillento, que contiene un alto porcentaje de apíol verdadero. Varían enormemente su densidad, color, olor, solubilidad y acción del calor. El apíol puro se volatiliza por calentamiento mientras que algunas muestras comerciales se descomponen. La densidad de este apíol, varía en general de 1,050 a 1,080 a $15,5^\circ C$.

El apíol natural ordinario es el de perejil, que contiene el grupo alilo y el "dill apíol" que contiene también el grupo alilo, pero difiere del apíol ordinario en la orientación de las cadenas laterales. Cada uno se transforma en su isómero con el grupo prepenilo por calentamiento durante 12 horas con KOH alcohólico. El iso-dill apíol, se encuentra naturalmente, en pequeña cantidad en el aceite esencial de Piper-antifolium. Sus propiedades son:

	apíol	dill apíol
punto de fusión	70°	

punto de ebullición	294°	235°
densidad a 15,5°	1,1788 (sobref.)	1,1644 a 13/14°
índice refracc. a 200°	1,5380	1,5278 a 25°

Identificación:

1) por su punto de fusión y por el punto de fusión del isocapíol en el cual se convierte fácilmente (25)

2) por oxidación: Para convertir el apíol en su aléehido y ácido con miras a la identificación se debe usar el siguiente método:

4 g. de apíol se disuelvan en 40 cc. de acético y se agregan 50. de ácido crómico disuelto en 100 cc. de acético. Después de 2 horas se agrega 1 litro de agua; la solución se neutraliza con Na.OH y filtra. Dejándolo reposar en un lugar frío, se depositan largas agujas de aléehido que recristalizadas a partir de alcohol funden a 108°. Para convertir el apíol o isocapíol en ácido, se disuelven 8 g. en 800 cc. de Na.OH al 5% y se mezcla con 30 g. de KMnO₄ disueltos en 1.600 cc. de agua. La mezcla se calienta en baño de agua durante 1 hora y se filtra. La porción de apíol o isocapíol se transforma, se extrae con éter. La mezcla se acidifica entonces con H₂SO₄ y el precipitado se disuelve en agua caliente y filtra a través de O animal. Se separa ácido apíólico de punto de fusión 178°C.

Fabinyi y Széki (26), hallaron que el apíol aléehido se obtiene más fácilmente por oxidación del isocapíol con nitrato de etilo (27). El apíol aléehido forma una p-nitrofenilhidrazona característica de punto de fusión 238-239° según Wilcox y Prexi (28).

3) Por preparación del apíol tribromado. (bromo apíol dibromado) $(C_{15}H_{11}O)_2 C_2Br (O_2CH_2) \cdot C_{15}H_{11}Br_2$. Punto de fusión: 80-80,5°, según la técnica de Baker y Savage (29), con la reacción de exceso de Br₂ sobre el apíol natural en C₂O.

4) Vignoli (30) sugirió un método apropiado para la determinación

cuantitativa de apíol, por medio de la bromuración y titulación el exceso de halógeno con bisulfito.

5) Ionaseso, Latia y Popesco (31), recomiendan la siguiente prueba colorimétrica:

A 1 cc. de solución alcohólica, agregar 5 gotas de solución 2,5% de ácido fosfomolibdico en alcohol diluido. Añadir 0,5 cc de sulfúrico concentrado y agitar fuertemente. Color verde azulado que vira al rojo naranja al calentar, indica la presencia de apíol. Si antes de calentar se agregan 5 gotas de agua oxigenada al 3%, el color verde vira al amarillo y luego al rojo cereza al calentar. Puede determinarse así hasta 1 mg. de apíol.

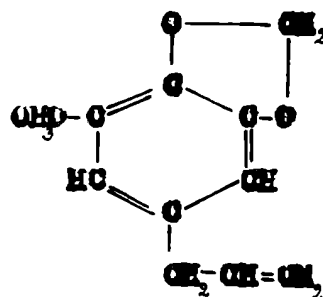
6) El apíol con ácido gúlico, en presencia de sulfúrico, da una coloración azul verdosa característica, con una banda bien marcada de absorción en el rojo. Debe emplearse una solución alcohólica al 1%. Esta reacción es característica del grupo éter metilénico en la serie aromática y por lo tanto se presenta también con el safrol, isosafrol, heliotropina, mircina, etc. (32)

Usos: No se usa en la industria. A pesar de que se le reconoce un considerable poder fisiológico, su valor terapéutico es discutido.

MYRISTICINA



P.M: 198,31



Se lo encuentra en los aceites de mas moscata y en el de perejil francés.

Aislamiento: Por destilación fraccionada.

Propiedades: Es un aceite de olor ligeramente aromático. No se endurece a bajas temperaturas.

P. eb.₄₀ : 171-173°

P. eb.₁₅ : 149,5°

P. eb._{0,2} : 95-97°

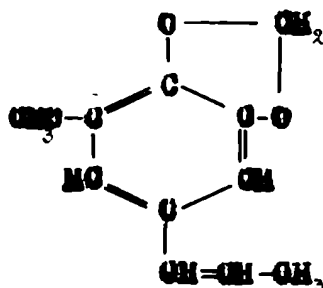
dens.₂₀ : 1,1437

dens.₁₉ : 1,1425

$n_D^{14,5}$: 1,53927

n_D^{20} : 1,54038

Por ebullición con E.OH alcohólico o por tratamiento con Na metálico la miristicina líquida se convierte en isomiristicina sólida, transformándose el grupo alilo en propenilo. Las propiedades de esta son



r. fusión: 44°0

r. ebullición (15 mm.): 166°0

$n_D^{45,5}$: 1,56531

Este puede ser caracterizado por la preparación de un derivado dibromado (P.F. 109°) y de dibromomiristicina dibromada (P.F. 156°)

Identificación:

1) tratado con Br₂ de acuerdo con Gildemeister y Hoffmann, se obtiene la dibromomiristicina dibromada:

$(C_7H_9Br_2)_2C_6Br_2(O_2CH_2).OCH_3$ Punto de fusión 130°C.

2) De acuerdo con Thoms, por oxidación con MnO_4^- , la miristicina da miristicinaldehído, P.F. 130° y el ácido P.F. 208-210°. Los mismos productos se obtienen por oxidación de la isomiristicina.

ACIDO PALMITICO



P. M.: 256,48



Propiedades:

P. fusión : 52,62

P. ebullición: 351,5 (obtenido por extrapolación)

P. ebullición₁₂₈: 278,7

P. ebullición₁₆: 321,5

P. ebullición₄: 197,2

Forma agujas insolubles en agua. Puede ser recristalizado en alcohol, benceno o acetona; 100g. de alcohol absoluto disuelven 7,21 g. de ácido palmítico a 20,0°C y 2.500 g. a 60°C. El ácido puede ser valorado en el alcohol, pero no en agua.

Identificación: por preparación de derivados.

1) p-clorofenil palmitato. P.F.: 82°C según Mann, Heid y Jackson. (33).

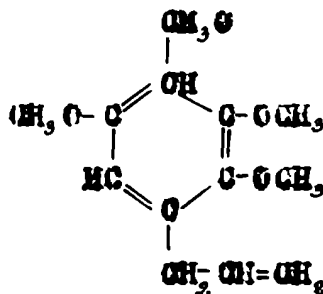
2) palmitamida: P.F.: 105,3°C. Guy y Smith (34).

3) p-bromanilida. P.F.: 113,2°C. Houston (35)

ANILINIL-3,4,5-TETRAOXIBENZOATO:



P.M. : 278,27



1-2-3-6-tetraoxo-4-ail benzene

Thom (36) lo aisló del aceite de semillas de perejil francés.

Aislamiento: por destilación fraccionada y enfriando la fracción

correspondiente a baja temperatura y recristalización.

Identificación:

Por oxidación. Con este propósito Mignani y Testoni (37) usan $KMnO_4$ y obtienen el ácido tetrametaxibenzóico que cristaliza bajo la forma de largas agujas de P. F.: $87^{\circ}C$.

Propiedades: Thoms did: (36)

P. fusión : $85^{\circ}C$.

d_{25}^{25} : 1,087

n_D^{25} : 1,51462

2) USOS DEL ACEITE ESENCIAL DE PEREJIL EN HORTENRE

Solo el aceite de la planta de perejil, tiene el verdadero olor y gusto del aderezo empleado tan ampliamente en preparaciones culinarias. El aceite de semillas es solo un sustituto más barato del aceite de planta.

Ambos son empleados para aderezar toda clase de productos alimenticios, particularmente, carnes, salchichas, y condimentos de mesa en general. (27)

El aceite de perejil es usado también, como materia prima para la obtención de apiol medicinal o como especie química. (28)

2) ANTECEDENTES DEL ACEITE ESTUDIADO Y CONSIDERACIONES SOBRE SU EXTRACCIÓN

El aceite puede ser obtenido por destilación de cualquier parte del perejil común. (39), (40). Generalmente se destila la semilla, aunque los aceites más finos se obtienen de la hierba verde.

Los procesos de destilación, ya sea acuosa o por vapor, se fundan en el hecho de que todo compuesto químico orgánico forma con el vapor de agua, mezclas de vapores eutecticas, que destilan a una temperatura mucho más baja que la correspondiente al punto de ebullición del compuesto. En la destilación por vapor, el material vegetal se encuentra seco sobre un fondo perforado, o cuando se trata de grandes cantidades se distribuye en varios fondos y es puesto así en contacto con el vapor desarrollado en la caldera, con la tensión correspondiente. Es este el sistema de destilación más ventajoso, industrialmente, aunque no es aplicable a todos los materiales. El vapor debe ser introducido lo más seco posible y conservarse también seco durante la destilación; se trabaja por lo tanto con vapor a tensión. Al final de la destilación se encuentra en el alambique tan solo una pequeña cantidad de agua de condensación. (41)

La destilación requiere considerable experiencia y atención.

La producción y calidad del aceite están influenciadas por la madurez de las semillas. Las semillas completamente maduras dan los mayores rendimientos; las semillas cobrantes de las ventas dan resultados más bajos. Gilchrist y Hoffmann encontraron que los rendimientos para semillas normales están entre 2 y 7%. Destilando

semillas de perejil en el sur de Francia. Guenther obtuvo rendimientos entre 1,5 y 3,5%.

El rendimiento y gusto del aceite dependen en gran parte del método de destilación; así factores pequeños, como ser: comienzo lento de la destilación, duración, velocidad, y otras variaciones del procedimiento, afectan grandemente el rendimiento y calidad del aceite.

La muestra fue obtenida por destilación con vapor de agua por O Y D E A, a partir de semillas recogidas en la provincia de Buenos Aires, zona de Balsares. La destilación se realizó en 1.949, iniciándose el estudio recién en 1.952. El rendimiento de la operación fue aproximadamente del 2%.

Se realizó la destilación fraccionada a presión reducida, sobre 133 g. de esencia, obteniéndose 19 fracciones y un residuo; el resto se usó para las determinaciones físicas y químicas.

II-PART: EXPERIMENTAL

pag.

A). Determinaciones físicas

Caracteres organolépticos	24
Peso específico	24
Índice de refracción	25
Poder rotatorio	26
Residuo de evaporación	26
solubilidad	28
Destilación fraccionada	30
Espectrofotometría	35

A) DETERMINACIONES FISICAS

1) Caracteres organolépticos

Líquido fluido a la temperatura ambiente, de color amarillo observado en pequeños espesores y amarillo pardusco en espesores mayores. Fuerte olor a perejil, olor que aparece también en las distintas fracciones obtenidas por destilación.

2) Peso específico(42)

Es un criterio importante para determinar la pureza de un aceite esencial, ya que para cada aceite en particular, los límites entre los cuales está comprendido son relativamente próximos. El peso específico de un aceite esencial a 15°/15°, puede definirse como la relación entre el peso de un determinado volumen de aceite a 15° y el peso de un volumen igual de agua a 15°. Para la determinación de esta propiedad es preciso asegurar la tercera cifra decimal, razón por la cual los densímetros no son apropiados. Por otra parte la balanza de Mohr-Westphal requiere un volumen relativamente grande de muestra, por lo que el picnómetro ofrece el método más conveniente y rápido para la determinación del peso específico.

Para la mayoría de los aceites esenciales la Farmacopea Norteamericana, determina el peso específico a 25°/25°, mientras que la británica establece la temperatura de 15°/15°.

Se han propuesto factores de corrección por grado de temperatura para determinaciones hechas a temperatura ambiente, factores que oscilan entre 0,00042 y 0,00084 para algunos aceites y 0,00070 y

0,00099 para otros. La corrección correspondiente debe ser suada, si la temperatura a la que se hace la determinación es superior a 15° e restada en caso contrario.

Las determinaciones fueron hechas usando un picnómetro de 25 ml. y a la temperatura ambiente 16° y 15° respectivamente.

1°)	peso del picnómetro + agua-----	46,3596
t.: 16°0	peso del picnómetro vacío-----	<u>18,4932</u>
	peso del agua-----	27,8664
	peso del picnómetro + esencia-----	44,2370
	peso del picnómetro vacío-----	<u>18,4932</u>
	peso de la esencia-----	25,7438

$$\text{Peso específico} = \frac{25,7438}{27,8664} = 0,925$$

2°)	peso del picnómetro + agua-----	46,3567
t.: 15°0	peso del picnómetro vacío-----	<u>18,4925</u>
	peso del agua-----	27,8642
	peso del picnómetro + esencia-----	44,2320
	peso del picnómetro vacío-----	<u>18,4925</u>
	peso de la esencia-----	25,7395

$$\text{Peso específico} = \frac{25,7395}{27,8642} = 0,925$$

3) Índice de refracción

Es un dato que guarda estrecha relación con la composición del

producto. Depende de la temperatura y de la longitud de onda de la luz. Se emplea en general refractómetro tipo Abbe que permite hacer determinaciones con aproximación de la cuarta cifra decimal y usar luz blanca (43).

La determinación fué efectuada por el Dr. Montes, obteniéndose a 25°C. un valor de 1,5178.

Este valor alto del índice de refracción es un indicio de que en la muestra predominan los componentes bencénicos sobre los terpénicos y alifáticos, lo que por otra parte se confirma con los altos puntos de fusión de algunos derivados de los compuestos presentes, como en las 2-4-dinitrofenil hidrazonas.

4) Poder rotatorio

Es una propiedad útil para la caracterización, ya que la mayor parte de los aceites esenciales y de sus componentes son ópticamente activos. Se usa principalmente el polarímetro Lippich y las de Na a 25°C., empleando tubos de longitud adecuada según el color del aceite esencial y su poder rotatorio.(44)

La determinación fué efectuada por el Dr. Montes, obteniéndose a 25°C/ el valor: 3,40

5) Residuo de evaporación (45)

Es el porcentaje de componentes no volátiles a la temperatura de 100°C. existentes en el aceite esencial.

Un valor bajo en aceites extraídos por expresión, hace suponer la mezcla de adulterantes como terpenos u otros constituyentes

volátiles; un valor alto puede indicar la adición de aceites fijos o sesquiterpenos de alto punto de ebullición. Es importante estudiar el olor durante la evaporación y el del residuo final. El hecho de que los aceites esenciales son mezclas complejas, hace que la determinación sea difícil, ya que la cera y material no volátil de alto punto de ebullición tiende a retener e fijar algunos de los componentes volátiles que pueden desprenderse a su vez por un calentamiento más prolongado. Resulta así difícil establecer la constancia de peso que de acuerdo con la Farmacopea Norteamericana se consigue cuando dos pesadas sucesivas no difieran en más de 0,1%, efectuando la última pesada después de una hora más de calentamiento.

Técnica: Se pesa el mg. un cristalizador Pyrex que se ha mantenido en el desecador durante 30 minutos. Se pesa en él una cantidad conveniente de aceite, (5 g.) el mg. y se calienta a baño maría el tiempo necesario, generalmente alrededor de 5 horas; se enfría el cristalizador a la temperatura ambiente en un desecador y se pesa. En la técnica se recomienda el uso de cristalizadores de 3 en. de diámetro por 4,5 en. de alto.

El cristalizador usado no respondía a estas medidas.

peso del cristalizador + esencia-----	62,921 g.
peso del cristalizador-----	<u>58,800 g.</u>
peso de la esencia-----	4, 821 g.
peso después de 4 horas de calentamiento-----	59,844 g.

peso después de 1 hora más de calent.----- 59,795g.
peso después de 1 hora más de calent.----- 59,788 g.
diferencia entre las dos últimas pesadas----- 0,007 g: 0.11%
peso de sustancias volátiles+----- 62,921- 59,788 = 3,133 g.
peso del residuo----- 4,821-3,133 = 1,688g.

% de residuo $\frac{1,688 \times 100}{4,821} = 35\%$

6) Solubilidad

Los aceites volátiles son fácilmente solubles en los disolventes orgánicos, como alcohol absoluto, éter, bencol, cloroformo, H_2O , acético glacial. Según su composición, son más o menos solubles en alcohol diluido; así por ejemplo: los aceites ricos en compuestos oxigenados son más solubles que aquellos que poseen gran cantidad de hidrocarburos. Con el tiempo disminuye la solubilidad y lo mismo ocurre por efecto de la luz, aire, calor, etc... En general se determina la solubilidad en alcohol 50%, 60, 70, 80, 90, 95%.

La solubilidad se expresa como el volumen de alcohol de una determinada dilución necesario para disolver un volumen dado de esencia, a una temperatura determinada.

Práctica: (46). En una probeta de 10ml. graduada al 0,1cc. se coloca 1cc. del aceite y se agrega el alcohol poco a poco, agitando fuertemente después de cada adición. Cuando se obtiene una solución clara, lo que indica solubilidad completa, se anota el volumen de alcohol requerido. Continúese agregando alcohol hasta llegar a 10cc. Si se produce una opalescencia durante esta segunda adición, anotar

el volumen correspondiente. En el caso de que nunca se llegase a una solución clara, repítase la determinación usando un alcohol de mayor grado. Como la solubilidad depende de la temperatura, las determinaciones deben hacerse a 20°C.

Como no se contaba con la probeta necesaria, se colocó en un tubo 1 cc. de aceite y se fué agregando el alcohol, por medio de una bureta, en porciones de 0,1 ml.; agitando fuertemente después de cada adición.

Alcohol 50%: agregado de 0,1 ml. formación de una emulsión; turbidez que persiste hasta el agregado de 10 ml. A las 24 horas, tiende a romperse la emulsión; el aceite queda arriba.

Alcohol 60%: agregado de 0,1 ml. formación de emulsión; turbidez que persiste hasta el agregado de 10ml. A las 24 horas conserva el aspecto lechoso.

Alcohol 70%: agregado de 0,1 ml., formación de emulsión, hasta el agregado de 0,7ml. Con 0,8 ml. aspecto lechoso que persiste hasta el agregado de 10ml. A las 24 horas se observa la separación de un producto aceitoso en el fondo; el líquido sobrenadante sigue lechoso.

Alcohol 80%: agregado de 0,1 ml., formación de emulsión, hasta agregado de 0,8 ml. Luego aspecto lechoso hasta el agregado de 10 ml. A las 24 horas se ha separado una porción aceitosa en el fondo, siendo lechoso el líquido sobrenadante.

Alcohol 95%: agregado de 0,1 ml. hasta 0,6 ml. , solución límpida. Con 0,7 ml. opalescencia que persiste hasta el agregado de 2,6 ml. Con 2,8 ml. aparición de un precipitado de aspecto resinoso que queda pegado al fondo al agitar el tubo, quedando el líquido sobre-

mediante turbio; lo mismo hasta el agregado de 10 ml. A las 24 horas se mantiene en la misma forma.

7) Destilación fraccionada

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

Las condiciones en que debe efectuarse dependen no solo de la composición química de la esencia sino también de la proporción relativa de los componentes. Este método presenta el inconveniente de que se forman azeótropos, imposibles de separar en componentes puros.

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

Se destilaron 128 g. de aceite esencial y se fraccionó en 19 porciones y 1 residuo en la forma en que se detalla más adelante.

En la operación se usó una columna de Longenecker. (47). La columna es totalmente de vidrio Pyrex, siendo por lo tanto visible la totalidad de la operación. Tiene 90 cm. de altura; el diámetro inter-

de 17mm. En el interior hay 60 cm. rellenos con hálitos de vidrio para reducir la pérdida de calor y mantener el control en las operaciones de destilación, la columna es calentada eléctricamente con 15 pies de alambre de nichrome enrollados en un tubo Pyrex de 25 mm. de diámetro y a lo largo de toda la zona rellena con las espirales de vidrio. Esta camisa caliente está protegida y aislada por un tubo Pyrex de 33 mm. de diámetro. La temperatura de la columna, registrada en un termómetro colocado entre la columna y la camisa eléctrica, se regula por medio de resistencias externas variables. En la parte superior de la columna o cabeza, hay también un termómetro, cuyo bulbo rozan los vapores ascendentes en su camino hacia el condensador. La recolección del destilado es regulada por una llave colocada debajo del condensador mientras que una conexión aparte, mantiene la baja presión cuando la llave está cerrada.

La temperatura del vapor en la parte superior de la columna, debería ser en todo momento, excepto hacia el final de la destilación aproximadamente igual al punto de ebullición del material que se recoge. En condiciones de funcionamiento ideal de la columna, esta temperatura es un índice seguro de la eficiencia del fraccionamiento.

La máxima eficiencia se obtiene regulando la temperatura del baño y columna de manera tal que el líquido no se acumule en forma visible en la zona de máxima congestión de la columna.

La velocidad de destilación y por lo tanto la de recolección del producto condensado, se controla por la llave que lleva la cabeza de la columna. La llave está cerrada al comenzar la destilación, y frecuentemente durante la recolección de fracciones intermedias, p

ra permitir la existencia del equilibrio: fase vapor - fase líquida.

Las fracciones se recogen a través de un receptor tipo Perkin, de manera de poder retirar las fracciones sin romper el vacío del aparato.

La esencia comenzó a destilarse a 20 mm. de Hg, obteniéndose:

- 3 fracciones a 30 mm. de Hg, desde 50° a 93,5°C/
- 2 fracciones a 20 mm. de Hg, desde 85,5° a 95°C.
- 2 fracciones a 10 mm. de Hg, desde 100° a 112,5°C.
- 1 fracción a 5 mm. de Hg, desde 99,8 a 101°C.
- 1 fracción entre 1-2 mm. de Hg, desde 83 a 90°C.
- 2 fracciones entre 0,1 mm. de Hg, desde 90 a 115°C.
- 3 fracciones entre 0-0,5 mm. de Hg, desde 110 a 125°C.

Gráficamente hemos representado las temperaturas de destilación e índices de refracción de las distintas fracciones, en función de los pesos obtenidos.

Los resultados están consignados en el cuadro siguiente:

CHEMICAL CONSTITUTION OF NATURAL FATS

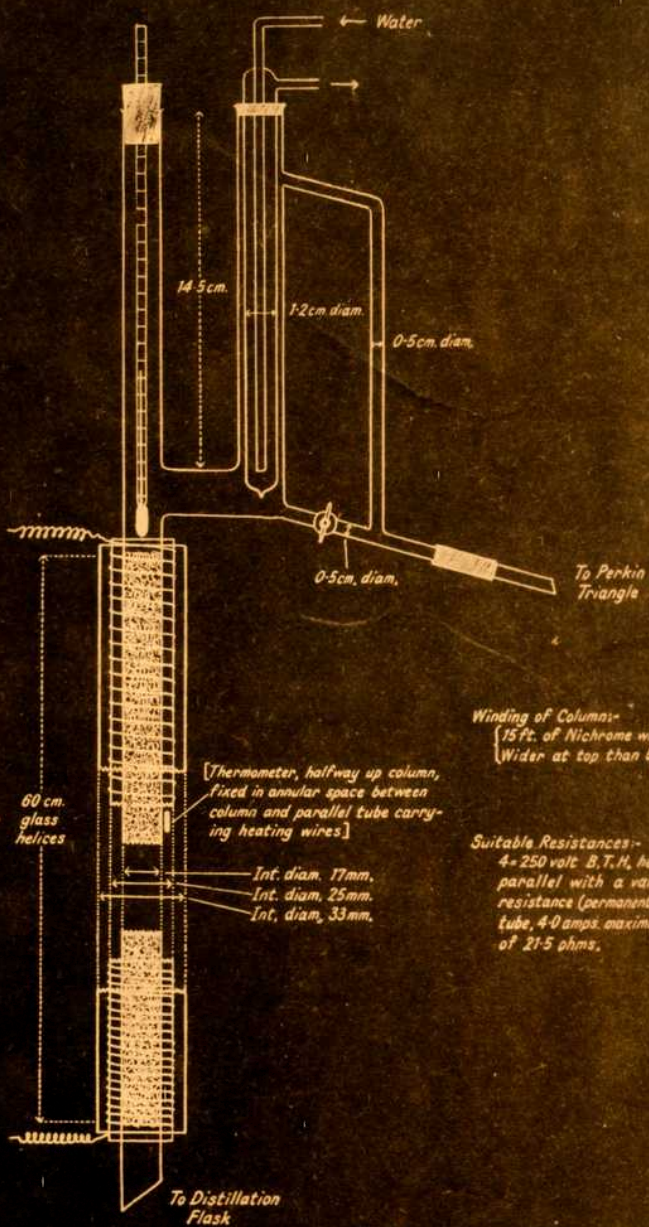
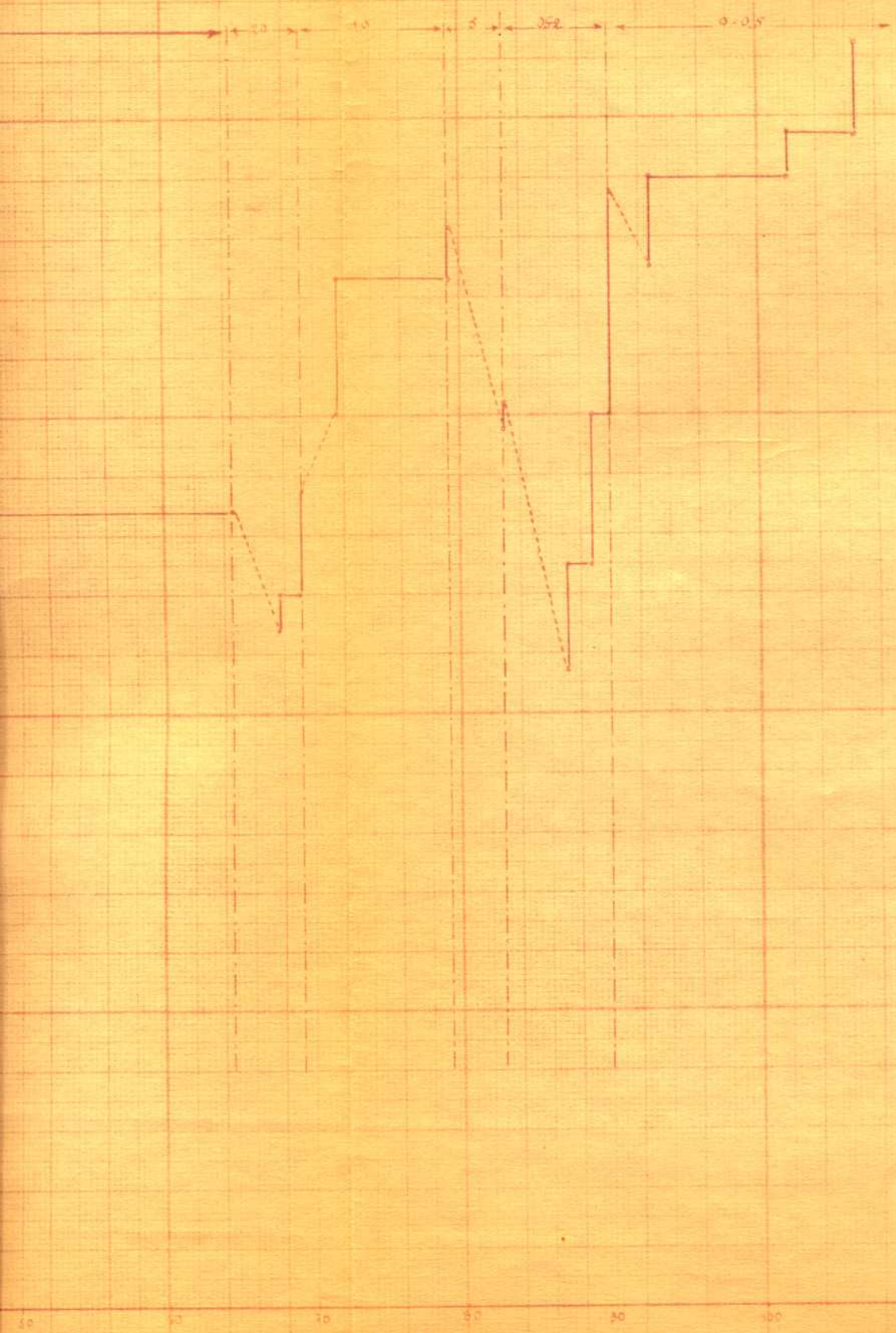


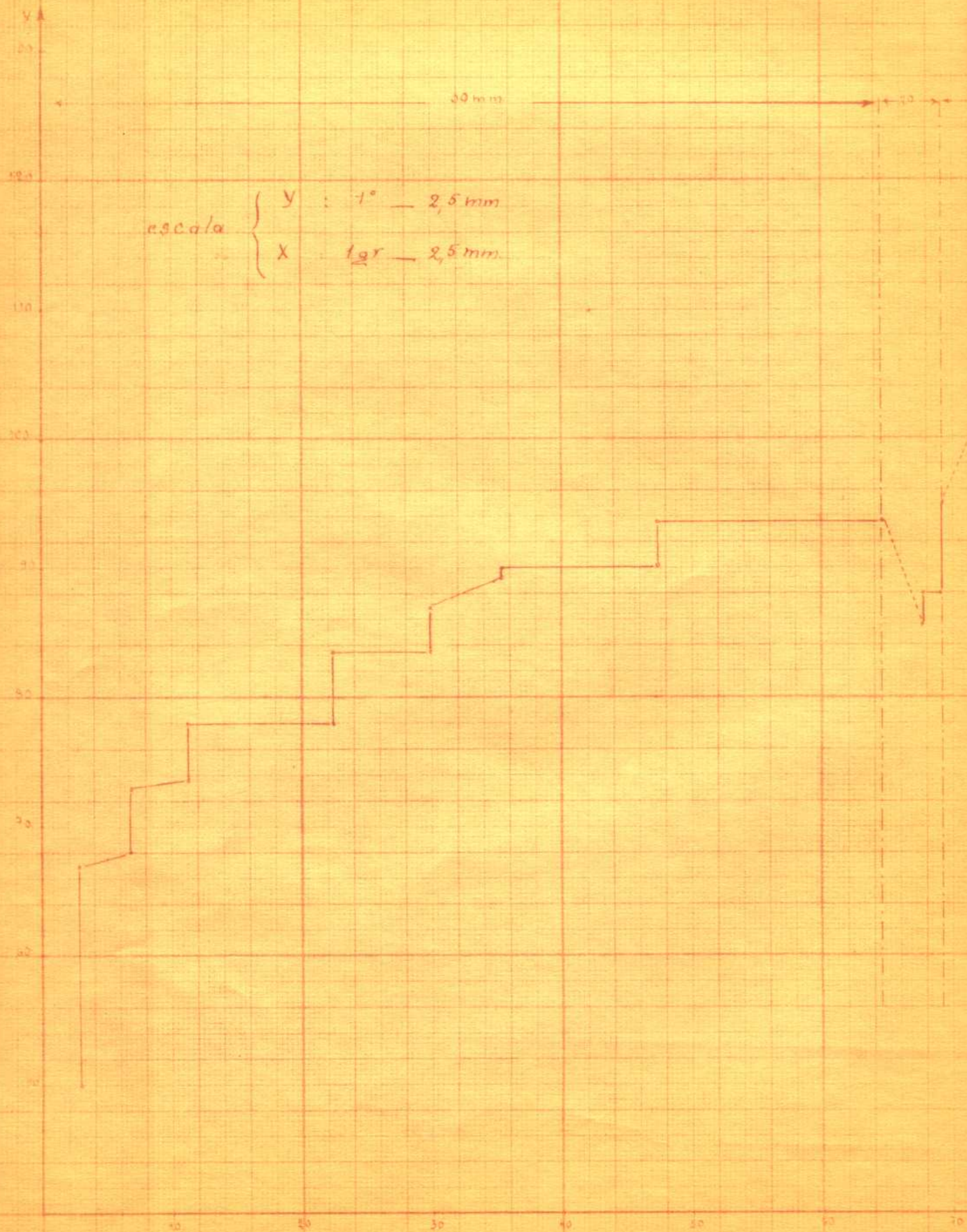
FIG. 8.

Fracción	Peso	Presión	Temp. destilación	Temp. balón	Temp. columna	Índice refracc. (
Nº	g.	mm/Hg.	°C.	°C.	°C.	
1	8,9550	20	50-55-60-67	125	74	1,4690 ¹⁹
2	2,8400	20	68-73	125	76-79	1,4720 ¹⁹
3	5,9080	20	73,5-78	127	80	1,4765 ¹⁹
4	10,9120	20	78-83,5	120	81	1,4832 ¹⁹
5	7,2900	20	83,5-87	120	87-104	1,4870 ¹⁹
6	5,6260	20	89-91	124	105	1,5040 ¹⁹
7	11,9350	20	91-93,5	125-140	106-108	1,5125 ¹⁹
8	17,1270	20	95,5	140-153	110-127	1,5191 ¹⁹
9	3,5180	20	85,5-88	126	127	1,5224 ¹⁹
10	1,8880	20	88-95	160	128	1,5221 ¹⁹
11	2,8170	10	100-106-109	122	128	1,5090 ¹⁹
12	2,0270	10	109-111,5-112,5	166-170	128-130	1,5120 ¹⁹
13	2,6610	5	99,5-101	172	134	1,5198 ¹⁹
14	2,8400	1-2	85-84,5-90	174	140	1,5145 ¹⁹
15	1,6900	0-1	99-100	181-183	160-167	1,5110 ¹⁹
16	1,2110	0-1	100-106-115	183-186	167	1,5146 ¹⁹
17	2,8950	0-0,5	110-116	187-188	170-171	1,5245 ¹⁹
18	2,4630	0-0,5	116-119	188-208	171-176	1,5308 ¹⁹
19	4,4000	0-0,5	119-125	210-220	177	1,5290 ¹⁹
Resi- duo						1,5335 ²⁰

EDUCIDA

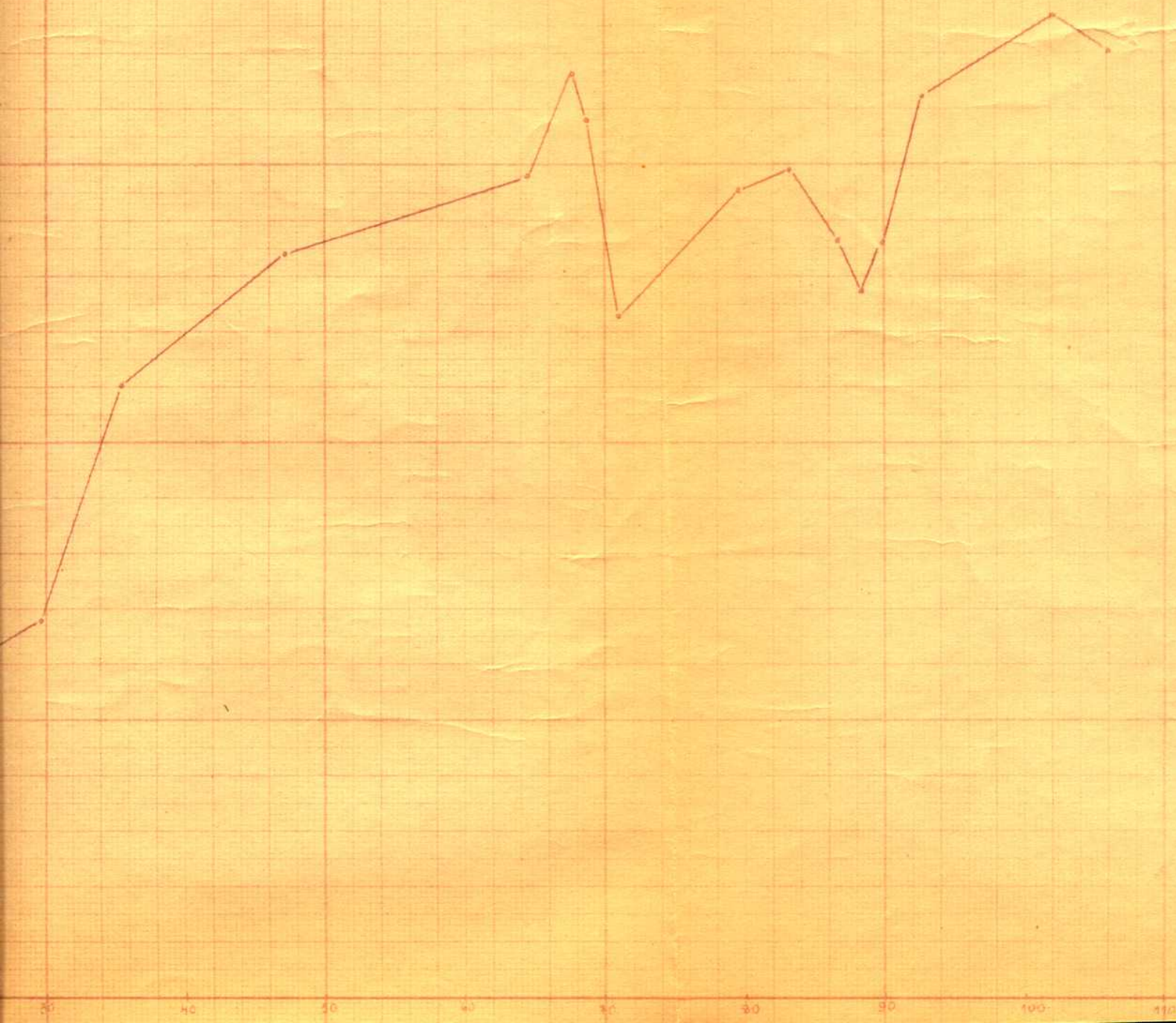


A PRESIÓN REDUCIDA

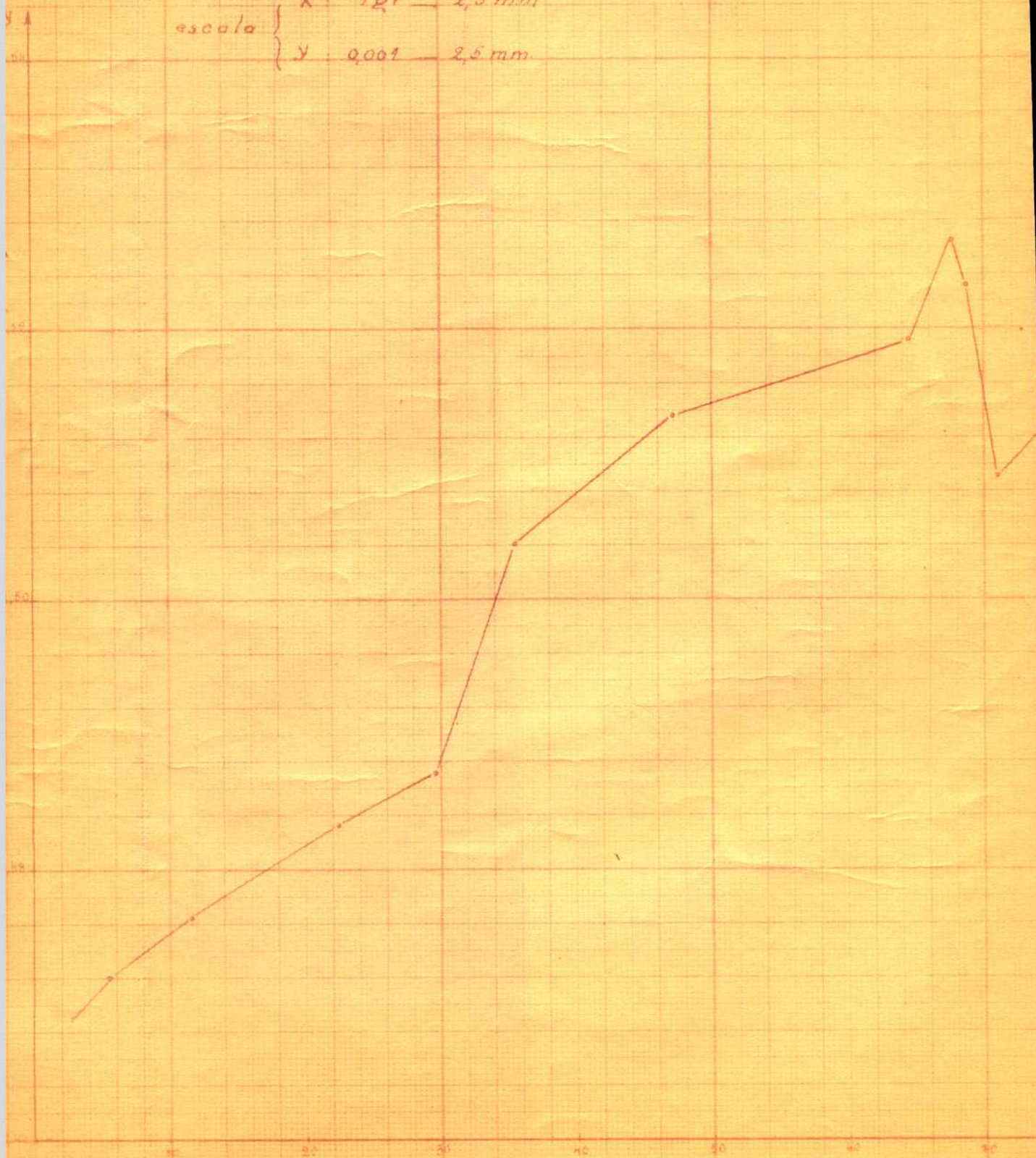


ES DE REFRACCION de las fracciones obtenidas en la
destilación analítica de la esencia

r — 2,5 mm
l — 2,5 mm



escala } X : 1gr — 2,5 mm
 } Y : 0,001 — 2,5 mm



8) Espectrofotometría: (absorción en el ultravioleta)

La espectrofotometría de absorción está basada en la disminución de intensidad de un rayo de luz monocromática al pasar a través de una solución. Dicha disminución es debida a la absorción de la luz por la solución, por poseer esta moléculas con grupos cromóforos. La absorción se llama selectiva cuando se produce en forma más intensa en ciertas regiones del espectro. La mayoría de los aceites esenciales presentan absorción selectiva de luz ultravioleta, por lo cual se los estudia en la región del espectro que abarca desde 4.000 Å. a 2.200 Å. El primero es el límite arbitrario que se confunde con la región visible; el segundo está fijado por los aparatos utilizados y la transparencia de los disolventes usados.

Cada aceite esencial presenta una absorción característica, de modo que el estudio de la curva dada por el poder de absorción, en función de las diferentes longitudes de onda, permite su identificación. (48).(49).

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

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

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

Como los valores de las extinciones dependen de la longitud de onda, para obtener el espectro de absorción, se construye un gráfico, en el que figuran como ordenadas los valores del coeficiente de extinción y como abscisas las correspondientes longitudes de onda. En la curva obtenida, los máximos indican las longitudes de onda en las cuales la sustancia presenta absorción selectiva. Una de las condiciones requeridas para la exactitud de las determinaciones es la elección del disolvente, que debe presentar absorción mínima en la región estudiada. Las determinaciones se efectúan con espectrofotómetros, que constan esencialmente de:

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

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

Las determinaciones fueron efectuadas por los Dres. Montes y Paladini, en el Instituto de Investigaciones Bioquímicas de la Fundación Comonar.

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

El aceite se disolvió en alcohol etílico en la proporción de 1:10000.

Se obtuvieron los siguientes valores:

Longitudes de onda m (milimicras)	Extinciones E
230	1,70
235	-
240	1,50
245	1,38
250	1,25
255	1,24
260	1,27
265	1,18
270	1,24
275	-
280	1,30
285	-
290	1,25
300	1,27
310	0,985
320	0,660
330	0,065
340	0

La curva obtenida presenta dos máximos, a 260 m μ y a 290 m μ .

Según Morton:

el apicol tiene un máximo a 282 m μ y

el isopicol uno a 270 m μ

Los máximos pueden correrse debido a la influencia de otros componentes de la esencia total.

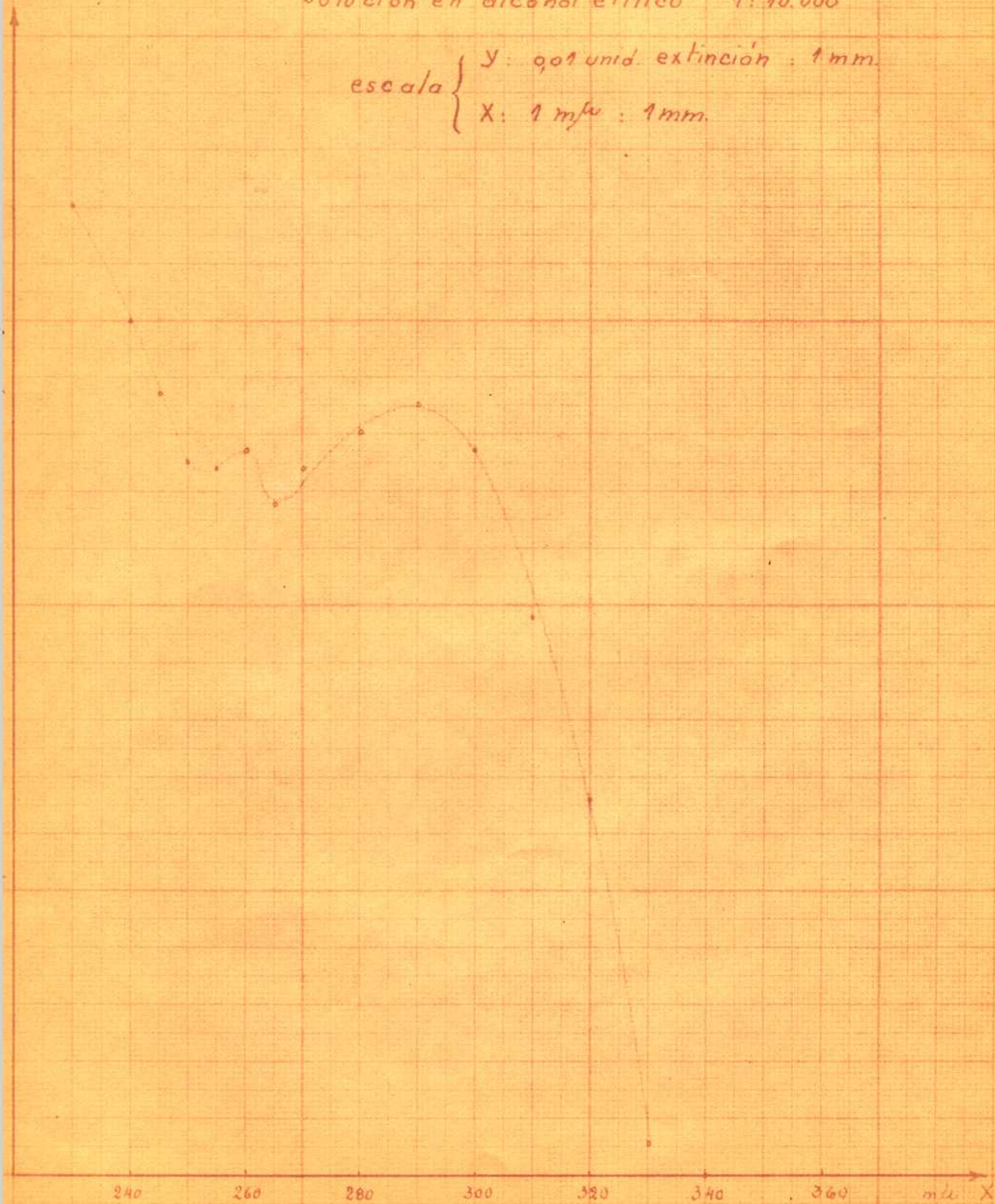
El alcohol β fenil etílico tiene un máximo a 260m .

CURVA DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

de la esencia de PETROSELINUM HORTENSE

solucion en alcohol etilico 1:10.000

escala { Y: 901 unid. extinción : 1 mm.
X: 1 m μ : 1 mm.



II. PARTE EXPERIMENTAL

pag.

B). Determinaciones químicas

Índice de ácido	38
Índice de éster	40
Índice de saponificación	42
Determinación de alcoholes	
a) alcoholes totales	42
b) alcoholes libres	
b-1) primarios	46
b-2) secundarios	48
Determinación de productos carbonílicos	51
Determinación de grupos COH_2	54

B) DETERMINACIONES QUÍMICAS

1) Índice de ácido:

La mayoría de los aceites esenciales contienen solo pequeñas cantidades de ácidos libres; por lo tanto tal contenido se expresa mejor como "índice de ácido" que como porcentaje de un determinado ácido.

El índice de ácido se define (50) como el número de mg. de K.OH, necesarios para neutralizar los ácidos libres de 1 g. de aceite.

En la determinación debe emplearse aceite diluido ya que muchos de los ésteres normalmente presentes pueden ser saponificados aún en frío en presencia de álcalis concentrados. Más aún, los fenoles reaccionarían con el K.OH, siendo necesario el uso de indicadores, (rojo fenol) para aceites que contengan gran cantidad de cuerpos fenólicos. El índice de saponificación aumenta en general con la edad del aceite, especialmente cuando ha sido mal almacenado. La oxidación de aléhdos o hidrólisis de ésteres, aumentan el índice de ácidos. Los aceites que han sido bien secados y que se conservan al abrigo del aire y luz, no experimentan gran variación en la cantidad de ácidos libres.

Técnica: (51)

Se pesa exactamente alrededor de 2 gramos del aceite esencial en un erlenmeyer o en un matraz de saponificación (si es va luego a seguir con la determinación de índice de éster) y se disuelve en 15 a 20 ml. de alcohol de 95° neutralizado a la fenolftaleína y se agregan unas gotas de solución alcohólica al 1% de fenolftaleína.

íma. Agitando continuamente se valora con solución amosa 0,1 N. de Na.OH, desde bureta, hasta aparición de color rosado persistente. Si se gasta más de 10 ml. de la solución alcalina conviene repetir la determinación pesando solo 1 gramo de aceite o bien usar solución 0,5 N. de álcali.

El índice de ácido se calcula así:

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

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

$$\% \text{ ácido libre} = \frac{M \times \text{ml. Na-OH } 0,1 \text{ N.}}{100 \times \text{peso aceite}} = \frac{M \times \text{ml. Na-OH } 0,5 \text{ N.}}{20 \times \text{peso aceite}}$$

Para los ácidos dibásicos se divide el resultado por dos, para los tribásicos por tres.

En la práctica se prefirió pesar el aceite en un vasito de vidrio tarado e introducirlo luego en el orímetro dejándolo allí durante la titulación.

1ª determinación:

Peso aceite empleado: 6,984 - 4,982 = 2,032

Na.OH 0,1 N. (f 1,048) empleado: 0,3 ml.

$$I.A. = \frac{5,61 \times 0,3 \times 1,048}{2,032} = 0,867$$

2ª determinación:

Peso aceite empleado: 5,4224 - 4,0624 = 1,3600

Na.OH 0,1 N. (f 1,048) empleado: 0,2 ml.

$$I.A. = \frac{5,61 \times 0,2 \times 1,048}{1,36} = 0,865$$

3) Índice de éster: (52)

Siendo la mayoría de las veces ésteres de ácidos monobásicos los que se encuentran presentes normalmente en los aceites esenciales, el proceso de saponificación, puede representarse así:



El índice de éster se define como el número de mg. de K.OH necesarios para saponificar los ésteres de 1. gramo de esencia.

Técnica :

En un matraz áscali resistente para saponificación, de 100 ml. se pesan unos 1,5 gramos de aceite. Se agrega 5 a 10 ml. de alcohol neutro de 95° y tres gotas de solución alcohólica al 1% de fenilftaleína y se neutralizan los ácidos libres con solución acuosa 0,1N de Na.OH. Agrégense entonces 10 ml. de solución alcohólica 0,5 N de Na.OH medidos exactamente con pipeta o bureta. Adáptese un tubo de 1 metro de longitud y 1 cm. de diámetro como condensador y caliéntese a reflujó sobre baño maría durante 1 hora. Se retira, deja enfriar por 15 minutos y se titula el exceso de álcali con solución 0,5 N. de HCl. Puede ser necesario el agregado de algunas gotas de fenilftaleína. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco, bajo las mismas condiciones, pero sin el aceite. La diferencia entre las cantidades de ácido usadas para titular el ensayo en blanco y el aceite en cuestión, da la cantidad de álcali usada para la saponificación.

El porcentaje de éster puede ser calculado cuando se conoce el éster, así:

$$\% \text{ éster} = \frac{M \times a}{20 \times s}$$

donde M: peso molecular del éster predominante

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

s: peso del aceite en gramos.

Cuando el éster es desconocido, es más conveniente expresar los resultados mediante el índice de éster

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

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

s: peso del aceite en gramos.

En el caso de tratarse de ácido bórico se divide por dos, trisico por tres, etc.

Algunos ésteres necesitan más de una hora de calentamiento para que se produzca la saponificación; por ejemplo, los silicatos necesitan dos horas; el acetato de metilo, dos; el acetato de estrilo, cuatro; los isovalerianatos, seis horas;

1ª determinación:

peso de aceite empleado: 5,4224 - 4,0624 = 1,3600

titulación ensayo blanco: 13,6 ml. N.OH 0,5 N.

titulación muestra: $\frac{118,5}{0,1}$ ml. K.OH 0,5 N. empleados en

la saponificación.

$$I.E. = \frac{28,05 \times 0,1}{1,36} = 2,06$$

2ª determinación

peso de aceite empleado : 6,7773 - 6,2543 = 2,5230

titulación ensayo blanco: 14,2 ml. N.OH 0,5 N.

titulación muestra $\frac{13,9}{0,1}$

$$I.E. = \frac{28,05 \times 0,1}{2,5230} = 1,1$$

3) Índice de saponificación :

Es el número de mg. de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres y saponificar los ésteres de 1 gramo de aceite esencial.

Índice de ácido	Índice de éster	Índice de saponificac.
0,566	2,68	3,546

4) Determinación de alcoholes:

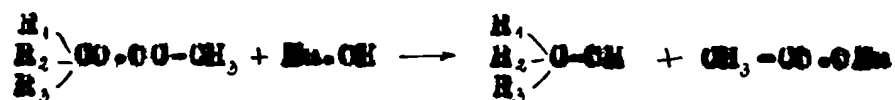
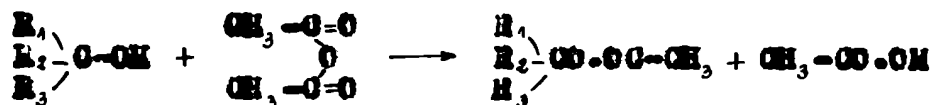
En los aceites esenciales pueden hallarse presentes alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Los métodos de valoración se fundan en la esterificación mediante distintos radicales ácidos o sus derivados (anhídridos e cloruros), variando las condiciones y el catalizador usado. Los aceites pueden tener los alcoholes libres o combinados como ésteres.

a) Determinación de alcoholes totales

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

La determinación se basa en la acilación de los alcoholes libres mediante anhídrido acético o cloruro de acetilo y determinación de la cantidad de éster resultante. De este valor puede deducirse el porcentaje de alcohol en el aceite original. El proceso químico básico es:



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

Técnica: (23)

"En un erlenmeyer de 125 ml. con tapa esmeril, se coloca, enfriado con hielo, 10 ml. del aceite esencial (secado previamente con SO_4Mg_2 anhidro), y una vez bien frío se agrega 20 ml. de dietilammina, (libre de monoetilammina susceptible de acetilarse), se mezcla bien y agrega 8 ml. de cloruro de acetilo y 5 ml. de anhídrido acético (sirve como disolvente para evitar la cristalización de la masa reacccionante). Se enfría unos minutos y deja luego a la temperatura ambiente por media hora. Luego se calienta en baño de agua a $45^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ por tres horas. El aceite acetilado se lava después con 75 ml. de agua helada por tres veces y luego con porciones de 25 ml. de SO_4Mg_2 al 5% para eliminar la dietilammina, y con solución de CO_3Na_2 al 10% para eliminar el ácido y finalmente con agua destilada. El aceite se seca con SO_4Mg_2 anhidro y se determina en índices de éster como en casos anteriores.

Se aplica la siguiente fórmula para calcular el porcentaje de alcoholes totales; si el aceite original tenía cantidad apreciable de ésteres, se calcula el porcentaje de alcoholes libres, expresándolo en el predominante, con la fórmula:

$$\% \text{ en alcohol } M = \frac{a \times M}{25(a - 0,021 \times a)} \quad \text{siendo:}$$

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

M: peso molecular del alcohol predominante

s: peso de aceite acetilado empleado en la determinación.

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

Cuando sea varios los alcoholes presentes, el resultado se expresa como índice de éster después de acetilar.

$$I.A. \text{ (desp. de acetilar)} = \frac{28,05 \times s}{s}$$
 o como porcentaje

de -OH alcohólico

$$\text{-OH } \% = \frac{28,05 \times 17}{20(s - 0,021a)}$$

Cuando el aceite original contiene una cantidad grande de éster se aplica otra fórmula para calcular el porcentaje de alcoholes libres:

$$\% \text{ alcohol M libre} = \frac{d \times M}{281,04 - 0,42 d}$$

donde:

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

0,42: corrección por el grupo $\text{CH}_2\text{-COO-}$, es decir, la fórmula es válida cuando los ésteres son acetatos.

Para el mismo caso, cuando se desea calcular el porcentaje de alcoholes totales será:

$$\% \text{ alcoholes totales} = \frac{s \times M}{20(s - 0,021a)} \cdot (1 - 0,00021)$$

donde:

0,0021 x e es simplificación de la expresión

$$\frac{42,04 \times e}{100(1 - 42,04)} \quad \text{y e el contenido \% de éster (linalol)}$$

1ª determinación:

peso muestra: 90,189-86,273 = 3,916 g.

Titulación con NOL 0,5 N (f 2,01)

ensayo en blanco: 19,5 ml.

muestra: $\frac{13,4 \text{ ml.}}{6,1 \text{ ml.}}$ de álcali necesarios para saponi-

ficar el aceite acetilado

$$\text{I.E. desp. acetilación} = \frac{22,05 \times 6,1 \times 1,01}{3,916} = 44,1$$

$$\% \text{ OH-} = \frac{6,1 \times 17}{20(3,916 - 0,021 \cdot 6,1)} = 1,3\%$$

% de alcohol libre calculado como geraniol o borneol P.M. 154

$$\% \text{ alcoh.} = \frac{6,1 \times 1,01 \times 154}{20(3,916 - 0,021 \cdot 6,1 \cdot 1,01)} = 15,5$$

2ª determinación:

peso muestra: 92,615-88,372 = 4,243g.

Titulación con NOL 0,5 N (f 1,01)

ensayo en blanco: 20,1 ml.

muestra: $\frac{11,1 \text{ ml.}}{9,0 \text{ ml.}}$ de álcali necesarios para saponi-

ficar el aceite acetilado.

$$\text{I.E. desp. acetilación} = \frac{22,05 \times 9 \times 1,01}{4,243} = 60,0$$

$$\% \text{ OH-} = \frac{9,0 \times 17}{20(4,243 - 0,021 \cdot 9)} = 1,8$$

% de alcohol libre calculado como geraniol o borneol P.M. 154

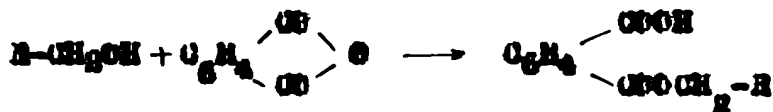
$$\% \text{ alcohol} = \frac{9 \times 1,01 \times 184}{1004,513 - (0,081 \cdot 9 \cdot 1,01)} = 16,0\%$$

% alcohol libre como bornanol o geraniol		
1° éster.	2° éster.	promedio
13,5	16,0	14,75

b) Determinación de alcoholes libres:

Para determinar alcoholes primarios y secundarios libres, por separado, se aplica la ftalizacion conocida en distintas condiciones.

La reacción de ftalizacion puede representarse así:



Los alcoholes primarios reaccionan a 100°C; los secundarios a mayor temperatura y los terciarios no reaccionan.

El anhídrido ftálico no debe contener ácido libre: agitando 1 g. de anhídrido ftálico con 10 ml. de benceno y calentando a 40°C, si la solución permanece límpida, no hay cantidad apreciable de ácido libre.

b-1) Alcoholes primarios libres:

Técnica: (54)

En un baloncito adecuado, con buena empuñadura y refrigerante a reflajo, se calientan 2 g. del aceite esencial, previamente secado con 3 g. H_2SO_4 anhídrido, con 2 g. de anhídrido ftálico puro, bien pulverizado y 2 ml. de disolvente adecuado, (bencol). Se calienta sobre baño de agua, a 100°C, por 2 horas, agitando frecuentemente. Se dejó

enfriar a la temperatura ambiente por media hora. Se agregan 60 ml. de solución acuosa de KOH 0,5 N, exactamente medidos. Se tapa y agita por 10 minutos, para llevar el anhídrido ftálico no combinado a ftalato de potasio, (debe disolverse todo el anhídrido ftálico en exceso; en caso de que no ocurra, seguir agitando, agudándose con una varilla de vidrio). Se titula el exceso de álcali con HCl 0,5 N. empleando como indicador la fenolftaleína. Se lleva un ensayo en blanco, paralelamente, con anhídrido ftálico, para determinar su título."

El cálculo se hace así:

$$\text{alcohol primario } \% = \frac{M(b-a)}{20.8} \quad \text{como}$$

M: peso molecular del alcohol primario.

x: peso de la muestra en gramos.

b: número de ml. de KOH 0,5 N. requeridos para la cantidad de anhídrido ftálico agregado.

a: número de ml. de KOH 0,5 N. usados en la titulación.

1.ª determinación

peso de la muestra: 6,867 - 6,868 = 2,015

Ka.OH agregado: 60 ml. Ka.OH 0,5 N (f 0,934) = 56,04 ml. Ka.OH 0,

Titulación con HCl 0,5 N. (f 1,01)

ensayo en blanco: 2,5 ml. = 2,525 ml. HCl 0,5 N.

muestra: 4,9 ml. = 4,949 ml. HCl 0,5 N.

56,040 - 2,525 = 53,515 Ka.OH que reaccionó con anh. ftálico ens. b)

56,040 - 4,949 = 51,091 Ka.OH que reaccionaron la muestra

2,424 Ka.OH 0,5 N. correspondiente al anhídrido

ftálico consumido

% de alcohol calculado como geraniol P.M.:154

$$\% = \frac{154 \times 2,424}{20 \times 2,015} = 9,2$$

2ª determinación:

peso de la muestra: 88,408 - 86,280 = 2,128

Na.OH agregado: 60 ml. Na.OH 0,5 N. (f 0,934) = 56,040 ml.

Na.OH 0,5 N.

Titulación con HCl 0,5 N. (f 1,01)

ensayo en blanco: 2,5 ml = 2,525 ml. HCl 0,5 N.

muestra: 4,924 ml. HCl 0,5 N.

56,040 - 2,525 = 53,515 Na.OH que reaccionó con el anh. ftálico del ensayo en blanco.

56,040 - 4,924 = 51,116 Na.OH que reaccionó con la muestra.

2,399 Na.OH 0,5 N. correspondiente al anhídrido ftálico consumido.

% de alcohol calculado como geraniol. P.M.: 154

$$\% = \frac{2,399 \times 154}{20 \times 2,128} = 8,6$$

% de alcoholes primarios libres como geraniol		
1ª determin.	2ª determin.	promedio
9,2	8,6	8,9

b-2) Alcoholes secundarios libres.

Técnica : (55)

*Para alcoholes secundarios se comienza la ftalización sin disol.

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

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

1.º determinación:

peso de la muestra: 82,834 - 80,504 = 2,330

Na-OH agregado: 60 ml. Na-OH 0,5 N. (f 0,934) = 56,04 ml. 0,5 N.

Titulación con HCl 0,5 N. (f 1,01)

ensayo en blanco: 2,5 ml. = 2,525 ml. HCl. 0,5 N.

muestra: 6,2 ml. = 6,262 ml. HCl 0,5 N.

56,040 - 2,525 = 53,515 Na-OH que reaccionó con el anh. ftálico del ensayo en blanco

56,040 - 6,262 = 49,778 Na-OH que reaccionó con la muestra

3,737 ml. Na-OH correspondientes al anh. ftálico

consumido.

§ de alcoholes (primarios y secundarios) calculados como barmol P.M. 154

$$\% \text{alcoh.} = \frac{154 \times 3,737}{20 \times 2,330} = 12,1$$

2.º determinación

peso de la muestra: 82,7130 - 80,4594 = 2,2536

Na.OH agregado: 60 ml. Na.OH 0,5 N. (f 0,934) = 56,040 ml. 0,5 N.

Titulación con HCl 0,5 N. (f 1,01)

ensayo en blanco: 2,5 ml. = 2,525 ml. 0,5 N.

muestra: 5,522 ml. 0,5 N.

56,040 - 2,525 = 53,515 Na.OH que reaccionó con el anhídrido ftálico del ensayo en blanco

56,040 - 5,522 = 50,518 Na.OH que reaccionó con la muestra

2,997 ml. Na.OH correspondientes al anhídrido ftálico consumido.

% de alcoholes (primarios y secundarios) calculados como bormedl. P.M. 154

$$\% \text{ alcoh.} = \frac{154 \times 2,997}{2 \times 2,2506} = 10,2 \%$$

% de alcoholes primarios y secundarios libres		
1ª determin.	2ª determin.	promedio
12,1	10,2	11,15

Alcoholes primarios y secundarios	Alcoholes primarios	Alcoholes secundarios
%	%	%
11,15	8,9	8,25

5) Determinación de productos carbonílicos

Esta determinación se hizo siguiendo el método de Bryant Smith

Técnica : (50)

Reactivos:

a) solución 0,5 N. de clorhidrato de hidroxilamina puro, en alcohol de 80° neutralizado al azul de bromo fenol, a color verde azul.

b) solución 0,5 N. de Na.OH en alcohol de 90° libre de aléhdos, que se titulará en el momento de uso.

c) solución de indicador, preparada con 20 ml. de piridina y 10 ml. de solución al 1 % de azul de bromo fenol, a 1 litro, con alcohol de 95° libre de aléhdos.

Procedimiento:

En un Erlenmeyer de boca cubierta, se coloca una cantidad adecuada (0,5 a 1 g.) del aceite esencial con 100 ml. de solución indicadora, ajustando el pH al del blanco paralelo; luego se agrega a cada uno 35 ml. del reactivo (a) y se calienta a reflajo dos horas. Se deja enfriar y se titula a la temperatura ambiente el HCl liberado, con la solución alcohólica 0,5 N. de Na.OH hasta obtener el color del blanco. Se debe calcular de modo que el reactivo esté en fuerte exceso, preferiblemente el doble de lo necesario y la valoración es necesario hacerla con las natural.

Es conveniente, luego, volver a calentar una hora, pues el tiempo de oxidación es diferente para los distintos aléhdos, llegando en algunos casos, como en el de la fenhona a 18 horas.

El cálculo se hace así:

$$\% \text{ producto carbonílico } = \frac{a \times M}{20 \times b} \quad \text{donde:}$$

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

M:

M: peso molecular del producto carbonílico

m: peso de la muestra en gramos.

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

$$\% \text{ de } >CO = \frac{\text{ml. álcali } 0,5 \text{ N.} \times 28}{20 \times m}$$

Por los puntos de fusión de las 2-4 dinitrofenilhidrazonas y de carbasomas, respectivamente obtenidos, parece que están presentes varios productos carbonílicos, por lo que el valor hallado se ha expresado solamente en porcentaje de grupo carbonílico.

1° determinación

peso de la muestra: 4,9572 - 4,0144 = 0,9428

titulación con Na.OH 0,5 N. (f 0,904)

después de 2 horas de calentamiento:	2,05 ml.
" " 1 " más:	0,7 ml.
" " 1 " " :	<u>0,8</u>
total Na.OH gastado:	3,45 ml.

$$\% >CO = \frac{3,45 \times 0,904 \times 28}{20 \times 0,9428} = 4,6$$

2° determinación

peso de muestra: 101,5926 - 100,397 = 1,195

titulación con Na.OH 0,5 N. (f 0,888)

después de 2 horas de calentamiento:	4,8 ml.
" " 1 " más:	0,7 ml.
" " 1 " " :	<u>0,2 ml.</u>
total de Na.OH gastado	5,7 ml.

$$\% >CO = \frac{5,7 \times 0,888 \times 28}{20 \times 1,195} = 5,7$$

% de grupos carbonílicos		
1ª determin.	2ª determin.	promedio
4,6	5,7	5,1

5) Determinación de grupos oximílicos (57)

La técnica está basada en el tratamiento con IH para obtener IOH_2 que se destila y recoge con HO_2Ag , formándose IAg que se pesa como tal.

Procedimiento:

En un balón de 50 ml. se colocan unos 15 ml. de IH , unos trocitos de fósforo rojo y se conecta con trampa de seguridad a otro balón (destilación fraccionada (2)) en el que se colocan 0,5 g. de P. rojo y unos ml. de agua caliente. El segundo balón se une por su tubo de destilación con una prolongación acídica, a un erlenmeyer que se cierra por un tapón por el que pasa también un tubo que llega a otro que servirá de tubo de seguridad. En los dos últimos recipientes se colocan 20 y 20 ml. de solución de HO_2Ag alcohólica. Se hace un ensayo en blanco haciendo pasar una corriente de CO_2 y burbujear en el líquido del erlenmeyer y tubo de seguridad, para observar si se produce enturbiamiento. Si esto no ocurre, se está en condiciones adecuadas. Se enfría y agrega al balón (1) una cantidad de esencia exactamente pesada (0,1 a 0,2 g.) y se calienta a reflujó en corriente de CO_2 . El IOH_2 que se forma destila y queda en su mayor parte, en el erlenmeyer; si algo pasa, queda en el tubo de seguridad.

Quando se da por terminada la reaccion, se desconecta y se diluye el contenido de los recipientes 3° y 4° con agua acidulada con H_2SO_4 y calienta a ebullición por unos minutos. Se filtra el precipitado de I_2 de ambos recipientes por embudo filtrante tarado, lava con agua acidulada con H_2SO_4 , seca y pesa.

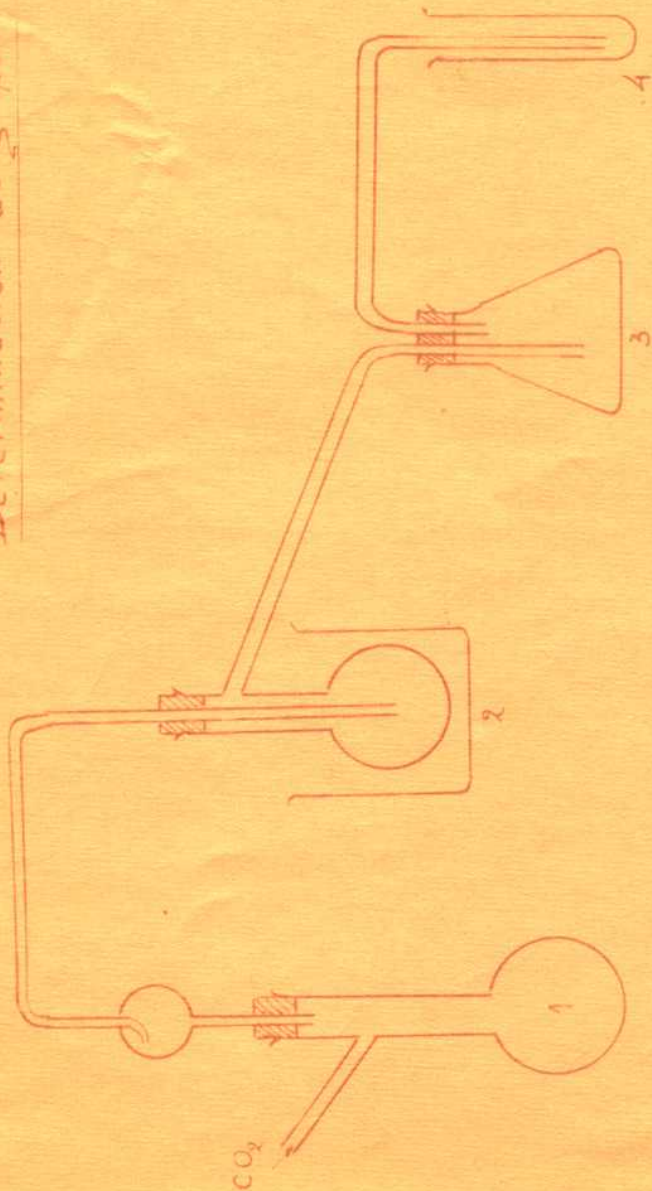
Los cálculos se efectúan así:

$$\% \text{ grupos } - OCH_3 = \text{peso } I_2 \times 0,1322$$

Las determinaciones fueron efectuadas por el Dr. Montes sobre la esencia total y sobre las fracciones 17, 18 y 19, obteniéndose los siguientes datos:

Fracción N°	% OCH_3	% en miristicina
esen. total	0,87	2,7
17	12,6	38
18	31,3	96
19	23,1	69,5

Determinación de grupos metálicos



II-PARTE EXPERIMENTAL

pag.

0). Aislamiento e investigación de los componentes principales

Investigación de pinos	56
Investigación de productos carbonílicos	
a) formación de semicarbasomas	57
b) formación de 2-4-dinitrofenilhidrazonas	63
Investigación de alcoholes primarios y secundarios	66
Investigación de fenoles	70
Investigación de epiol, isoepiol y miristicina	72
Investigación de ácido palmítico	74
Modo de destilación	75

G) ANÁLISIS E INVESTIGACIÓN DE LOS COMPONENTES

PRINCIPALES

1) Investigación de alfa-pineno

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

Se investigó la presencia de alfa-pineno, por formación de su nitrosocloruro. La reacción tiene lugar por acción del ClNO nascente sobre el terpeno disuelto en un medio adecuado: acético o alcohol.

Se trabajó según la técnica aconsejada por el Dr. Montes, modificación del método de Wallach(56).

Técnica: (59)

"Se mezcla 1 ml. de hidrocarburo y 2 - 3 ml. de acético glacial; se enfría con hielo y se deja que la masa solidifique. Se agrega, gota a gota, agitando y enfriando, nitrato de amilo, en cantidad igual a la de ácido acético; en esta última operación emplear 10 a 15 minutos. Se deja 10 minutos en hielo y se agrega agitando, 0,5 ml. de HCl concentrado, hasta que aparezca precipitado y luego, un ligero exceso (0,2 ml. más). Dejar en frío 15 minutos y filtrar. Se reprecipita disolviendo el precipitado en pequeño volumen de CH_2Cl_2 frío y precipitando con algunas gotas de metanol. Puede también reprecipitarse de acetona o de acetato de etilo.

La determinación se efectuó sobre la fracción 1, utilizándose 1,5 ml de muestra, obteniéndose un precipitado.

fracción sin reprecipitar P.F. 92-94°C.

Se disolvió en acetona y reprecipitó con alcohol y por enfriamiento,.... P.F. 95-97°C

Se disolvió en acetona, calentó a baño maría y filtró para separar la parte no soluble. El filtrado se reprecipitó con alcohol...

....

P.F. 99°C.

Se disolvió en acetato de etilo caliente y reprecipitó con alcohol.....

P.F. 105-106°C.

Se disolvió en cloroformo caliente y reprecipitó con alcohol...

....

P.F. 110-110,5°C

Nueva disolución en cloroformo y reprecipitación con alcohol...

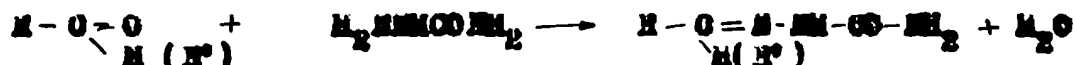
....

P.F. 110½°C.

B) Investigación de productos carbonílicos

a) Formación de semicarbazonas.

El reactivo para la preparación de estos derivados es el clorhidrato de semicarbazona, producto cristalino de P.F. 175-175°C, soluble en agua y prácticamente insoluble en alcohol. La reacción es la siguiente:



Se aplicó la siguiente técnica recomendada por el Dr. Montes:

"Disolver el acetato de sodio y el clorhidrato de semicarbazona en la menor cantidad posible de agua. Agregar la esencia y alcohol de 95° hasta disolución. Calentar a baño maría. Enfriar con mesela frigorífica y filtrar. Recristalizar de alcohol de 70°."

Se trabajó tomando cantidades iguales de acetato de sodio y el hidrato de semicarbazona; por ejemplo: 0,5 g. de uno y otro y agregando 0,5 ml. de aceite.

Una de las mayores dificultades con que se tropesó fué que el aceite y la mayoríame las fracciones eraa poco solubles en alcohol, por lo que al precipitar la semicarbazona, se la obtenía insolida en un producto gaseoso, consecuencia del calentamiento del aceite, siendo por lo tanto necesarios varios tratamientos con alcohol para obtener un producto cristalinable.

Otra de las dificultades, consistió en la pequeña cantidad de muestra con que se contó, ya que en casi todas las fracciones se trabajó con 0,5 ml.

Fracción F¹

Se trabajó sobre 0,5 ml. de muestra. No se disolvió del todo el aceite con el alcohol, dando al calentar un producto gaseoso. Se trató ante tres veces con alcohol caliente, apareciendo finalmente un precipitado cuya fusión no fué nota, pero estaba ya fundido a los 220°C.

Recristalización en alcohol de 80°: no se disolvió del todo. Por enfriamiento dió un precipitado de P.F. 225°C

Nueva recristalización.... P.F. 232°C.

Nueva recristalización.... P.F. 250-251°C.

Nueva recristalización.... P.F. 251°C.

Fracción F⁶

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. Al determinar el punto de fusión, la muestra pasaba al marrón claro y al punto pero sin fundir, se trató con alcohol caliente y filtró en caliente. En el filtrado apareció un precipitado cuya fusión no fué nota....

P.F. 147°C.

Nueva recristalización...	P.F. 155°C.
Nueva recristalización...	P.F. 162°C.
Nueva recristalización...	P.F. 160°C.

Fración N°7

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. No se disolvió en alcohol y por lo tanto al calentar se formó una goma. Fueron necesarios 5 tratamientos con alcohol caliente para obtener un producto aparentemente cristalisable, pero cuya fusión no fué nota.

P.F. 130°C.

Nueva recristalización en alcohol de 80°: no se disolvió del todo....

P.F. 152°C

Nueva recristalización... P.F. 163°C.

Nueva recristalización... P.F. 165°C.

Nueva recristalización... P.F. 163°C.

Fración N°8

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. No se disolvió en alcohol y al calentar se formó una goma. Para separarla se trató con alcohol y filtró en caliente. Al enfriar volvió a aparecer una goma. Se trató dos veces con alcohol de 70° en caliente, con la que se obtuvo un producto aparentemente cristalisable, pero cuya fusión no fué nota, pero a los 115°C comenzó a ponerse amarillento y a los 138°C. había fundido una parte y otra no.

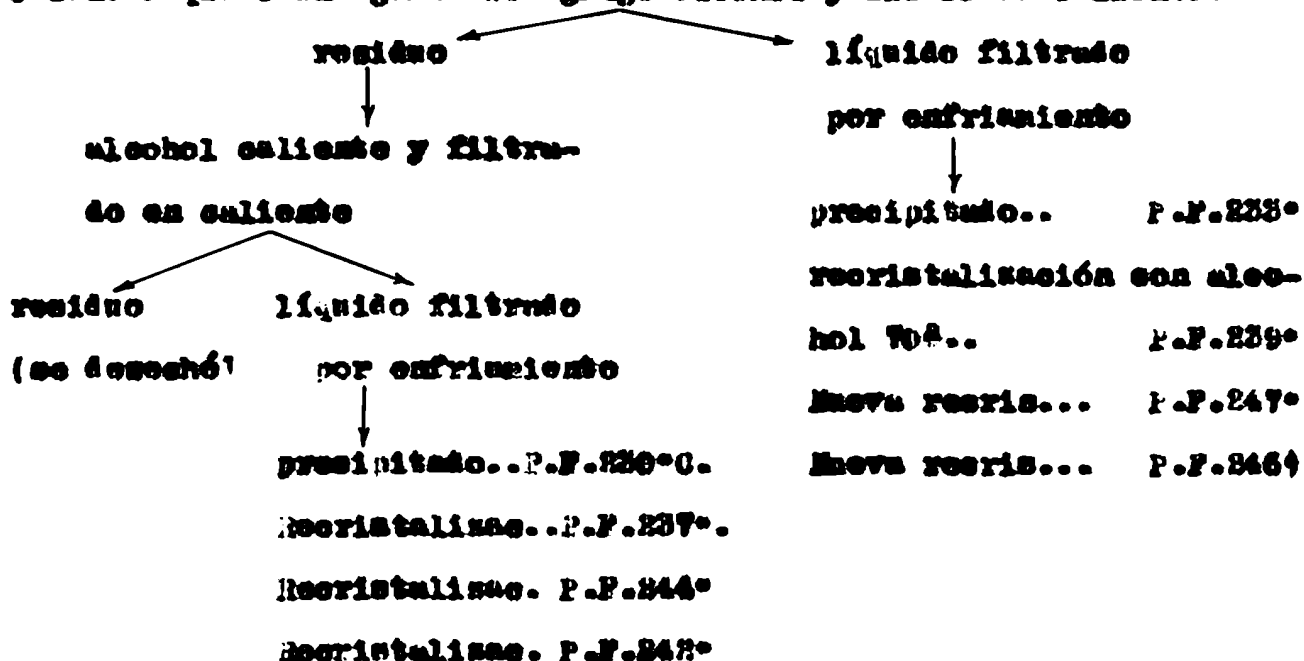
Nueva recristalización en alcohol de 70°... P.F. 140-145°C

Nueva recristalización en alcohol de 70°... P.F. 165-167°C.

Nueva recristalización en alcohol de 70°...	P.F. 170°C.
Nueva recristalización...	P.F. 175°C.
Nueva recristalización...	P.F. 175°C.
Nueva recristalización...	P.F. 175°C.

Fracción N°9

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. No se disolvió en alcohol y al calentar quedó una goma. Se agregó alcohol y filtró en caliente.



Fracción N°11

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. No se disolvió del todo en el alcohol caliente, y al enfriar apareció una goma. Se trató con alcohol caliente y se filtró también en caliente. Al enfriar apareció un precipitado que se recristalizó en alcohol de 80°.. P.F. 215°C.

Nueva recristalización en alcohol (no se disolvió del todo)...

....

P.F. 180°C

Nueva recristalización... P.F. 220-223°C.
 Nueva recristalización... P.F. 225-228°C.

Fración N°12

Se trabajó sobre 1 ml. de muestra. Se recristalizó dos veces en alcohol de 70°... P.F. 220°C.

Nueva recristalización... P.F. 218°C.

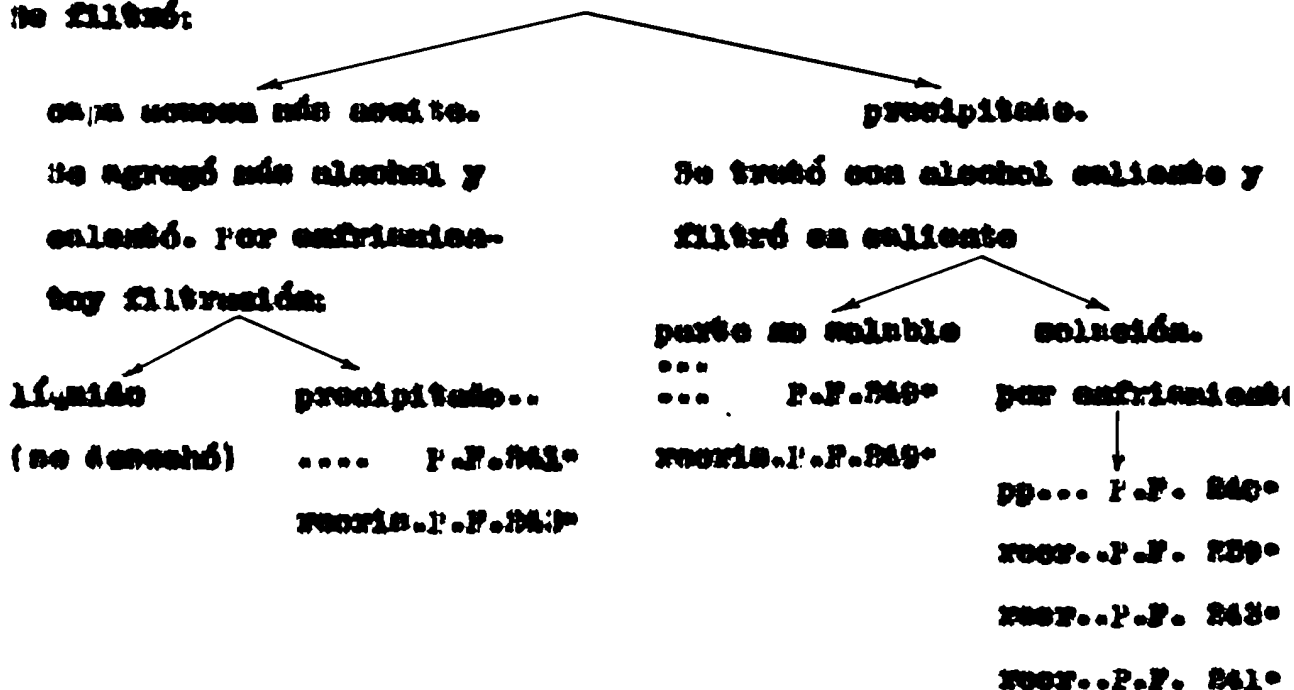
Nueva recristalización... P.F. 220°C.

Nueva recristalización... P.F. 216-218°C.

Fración N°13

Se trabajó con 1 ml. de muestra. Al enfriar apareció una capa de aceite arriba y abajo un precipitado en el seno de un líquido.

Se filtró:



Fración N°14

Se trabajó sobre 0,5 ml. de muestra. Esta no se disolvió en el alcohol caliente y al enfriar apareció aceite. Se trató tres veces con alcohol de 70° caliente, hasta obtener un precipitado. Se la recrystalizó con alcohol de 70°, pero no se disolvió del todo. Se filtró en caliente. Al evaporarse el alcohol, aparecieron dos tipos de cristales: unos aciculares, transparentes, incoloros y otros como puntos, ligeramente amarillentos. Se separaron los aciculares con una piana y se determinó un punto de fusión, que resultó superior a 250°C., lo que llevó a la conclusión de que no constituían la semicarbasoma buscada. (en general los puntos de fusión de las semicarbasomas son inferiores a los 250°C.). Por otra parte se solubilizaron al tratar con agua, quedando los otros cristales cuyo punto de fusión fué...

P.F. 224-225°C.

Recrystalización en alcohol de 70°...

P.F. 220°C.

Nueva recrystalización....

P.F. 227-228°C.

Nueva recrystalización....

P.F. 225-226°C.

Nueva recrystalización....

P.F. 228-230°C.

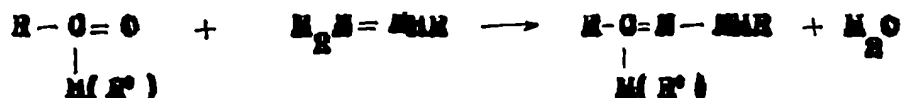
Resúmp:

Como este es solo ligeramente soluble en alcohol frío, una vez producida la reacción, se filtró en caliente para separar la parte no soluble. Al enfriar volvió a separarse una goma, que tenía un precipitado incluido, bajo la forma de puntos blancos. Se repitió 5 veces el tratamiento con alcohol de 80° caliente y al enfriar, se obtenía siempre una goma. Se trató con alcohol absoluto en caliente con lo que la goma se solubilizó, y al enfriar apareció un precipi-

todo....	P.F. 83-87°C.
Nueva recristalización....	P.F. 83-86°C.
Nueva recristalización....	P.F. 93-95°C.
Nueva recristalización....	P.F. 96°C.
Nueva recristalización....	P.F. 98°C.
Nueva recristalización....	P.F. 97°C.

b) Formación de 2-4-dinitrofenilhidrazonas.

La hidrazina o hidrazinas sustituidas reaccionan bien con los aldehídos y cetonas, para formar derivados útiles para su identificación. La reacción puede representarse así:



Técnica: (60)

Método de Shriner y Fuson.

se prepara una solución del reactivo, agregando a 0,4 g. de 2-4-dinitrofenilhidrazona pura, en un erlenmeyer pequeño, 2 ml. de SO_2H_2 concentrado, y luego gota a gota y agitando, 3 ml. de agua hasta solución completa, y a esta solución que estará caliente, se agrega 10 ml. de alcohol de 95°.

se disuelve el producto carbonílico en etanol (se usa 0,5 g. de primero para 20 ml. del segundo) y se le agrega la solución del reactivo, dejando la mezcla a la temperatura ambiente. Por lo general, a los 5 o 10 minutos comienza la cristalización; si no, se deja durante una noche. Los cristales colorados del amarillo claro

al rojo, según el compuesto, son separados y lavados con alcohol absoluto. Se recrystaliza de alcohol, ácido acético glacial, acetato de etilo, xileno o nitrobenzeno.

Las fracciones fueron estudiadas por el Dr. Montan, con los siguientes resultados:

Fracción N° 1

Derivado color amarillo claro. P.F. 245-246°C.

Fracción N° 7

Derivado pardusco. P.F. 220-221°C.

Fracción N° 8

Derivado color amarillo pardo. P.F. 240-250°C.

Fracción N° 9

Derivado marrón rojizo. P.F. 125°C. (con descompos.)

Fracción N° 11

Derivado rojizo. P.F. 250-251°C.

Fracción N° 12

Derivado rojizo. P.F. 252-254°C.

Fracción N° 13

Derivado rojo oscuro. P.F. 225-227°C.

Fracción N° 14

Derivado rojizo. P.F. 234- 235°C.

Fracción

Derivado amarillo amaranjado. P.F. 95-96°C.

Cuadro comparativo de los derivados de productos carbonílicos,
para su identificación.

Fracc.	Semicarbas.	2-4-dinitrofenilhidros.	Posible compuesto(s)	
Nº	P.F.	P.F.	color	P.F.
1	231	243-244	amarillo claro	
6	160-162			m. p. decanal no. 162
7	183-185	220-221	pardusco	p. metoxiacetofenona no. 197
8	175	249-250	amarillo pardo	acetofenona ? no. 190-19
9	242-246	dec. 125	naranja rojizo	pinacolona ? no. 156
11	228-230	250-251	rojizo	salicilaláchido. (65) 2-4DNP: 251-252 no. 231
12	216-218	252-254	rojizo	p. metoxisalicilaláchido no. 220
13	241-243	225-227	rojo os- curo	
14	238-240	224-225	rojizo	
Res.	97-98	95-96	amarillo marrujado	

En muchos casos no se ha podido identificar el compuesto, debido en parte a que las tablas con puntos de fusión de derivados de productos carbonílicos con que se contó, no son lo suficientemente com-
pletas.

3) Investigación de alcoholes primarios y secundarios.

Para la determinación de alcoholes primarios libres se procedió a la ftalización, según la técnica ya descrita, prosiguiendo después en la siguiente forma. (64)

Hecha la ftalización y la titulación, agregar KOH 0,5 N. ó N. hasta alcalinidad neta. En una ampolla de decantación extraer varias veces con éter de petróleo liviano:

a) parte soluble en éter (superior), esencia residual. Lavar con agua, secar con sulfato de sodio anhidro y guardar para hacer allí la determinación de alcoholes secundarios. (solución a_1)

b) parte soluble en agua (inferior), ftalato de alcohol y K , ftalato de potasio, o KOH en exceso. Se agrega solución diluida de HCl (aproximadamente N.) hasta ligera acidez al tornasol, con lo que se libera solo el ftalato ácido de alcohol que es extraído con éter de petróleo liviano. (si se acidifica exageradamente, se obtendría también el ácido ftálico, el cual impurificaría el producto a obtener, C_6H_4 no es poco soluble en éter de petróleo). Lavar los extractos etéreos con agua hasta reacción neutra al tornasol; secar con MgSO_4 anhidro durante varias horas, filtrar, concentrar a pequeño volumen y enfriar con mezcla frigorífica. El derivado precipita en forma voluminosa. Puede recristalizarse de éter de petróleo liviano. Se destruye al punto de fusión.

Sobre la solución a_1 se procedió a la ftalización para alcoholes secundarios. El calentamiento para evaporar el éter se realizó en el mismo erlenmeyer en que se iba a hacer la ftalización y en presen-

cia del anhídrido ftálico, para evitar posibles pérdidas de alcoholes. Al mismo tiempo se procedió al calentamiento en igualdad de condiciones del anhídrido ftálico que constituiría el ensayo en blanco. Una vez evaporado el éter, se siguió con la ftalización en la forma ya descrita.

Fración N. 12

Alcoholes primarios

Peso de muestra empleada en la determinación: 2,52g.

Titulación del ensayo en blanco: 2,5 ml.

Titulación de la muestra: 8,67 ml.

Na-OH agregado: 60 ml.

$60 - 2,5 = 57,50$ Na-OH que reaccionó con ensayo en blanco

$60 - 8,67 = 51,33$ Na-OH que reaccionó con anh. ftálico de la muestra
6,23

Porcentaje de alcohol calculado como geraniol P.M. 154

$$\% \text{ alcohol} = \frac{6,23 \times 154}{20 \times 2,52} = 29,4 \%$$

Se concentró la solución etérea y al evaporarse el éter se obtuvieron cristales de P.F. 155°C. (fusión neta).

Se recrystalizó con éter de petróleo, disolviendo los cristales por calentamiento y reprecipitándolos por enfriamiento con mezcla frigorífica....

Nueva recrystalización....

P.F. 167°C.

Nueva recrystalización....

P.F. 176°C.

Nueva recrystalización....

P.F. 183°C.

P.F. 185°C.

Nueva recristalización....

P.F. 187°C.

Puede tratarse en este caso del alcohol D- fenilético cuyo ftalato ácido tiene un punto de fusión de 188-189 °C. y que por otra parte presenta un máximo de absorción (λ max.) en el ultravioleta a 269 . (Véase curva de absorción).

Alcoholes secundarios

Na.OH agregado (teniendo en cuenta un factor): 52,80 ml.

Titulación del ensayo en blanco: 2,49 ml.

Titulación de la muestra: 3,07 ml.

$52,80 - 2,49 = 50,31$ Na.OH que reaccionó con ash. del ensayo en blanco

$52,80 - 3,07 = \underline{49,73}$ Na.OH que reaccionó con ash. de la muestra.

0,58

Porcentaje de alcohol calculado, como mentol P.M. 156

$$\% \text{ alcohol} = \frac{0,58 \times 156}{20 \times 2,52} = 1,8\%$$

Debido a la pequeña cantidad de muestra con que se trabajó y al bajo contenido en alcoholes secundarios, no se pudieron obtener los cristales.

Fración N° 7

Alcoholes primarios

Peso de la muestra: 3,802mg.

Titulación del ensayo en blanco: 2,5 ml.

Titulación de la muestra: 2,58 ml.

Na.OH agregado: 51,78 ml. Na.OH 0,5 N.

$51,78 - 2,5 = 49,28$ Na.OH que reaccionó con ash. del ensayo en blanco

$51,78 - 2,58 = 49,20$ Na.OH que reaccionó con ash. ftálico de la muestra

0,08

Porcentaje de alcohol calculado como geraniol. P.M. 154

$$\% \text{ alcohol } = \frac{0,08 \times 154}{3,8 \times 10} = 0,16 \%$$

Siendo el porcentaje de alcohol prácticamente nulo, no se trató de aislarlo y una vez extraída la esencia residual se procedió a la ftalizacion para los alcoholes secundarios.

Alcoholes secundarios

Titulación del ensayo en blanco: 2,5 ml. NOL 0,5 N.

Titulación de la muestra: 3,4 ml. NOL-0,5 N.

3,4 - 2,5 = 0,9 ml. Na-OH 0,5 N. correspondientes al anhídrido ftálico consumido.

Porcentaje de alcohol calculado como bornesol P.M. 154

$$\% \text{ alcohol } = \frac{0,9 \times 154}{3,8 \times 3,8} = 1,8 \%$$

Se trató de separar el ftalato, pero no se pudo obtener cristales posiblemente debido a la pequeña cantidad de muestra con que se trabajó.

Fración N° 11

Alcoholes primarios

Peso de la muestra: 0,598

Titulación ensayo en blanco: 2,3 ml. NOL 0,5 N.

Titulación muestra: 3,8 ml. NOL 0,5 N.

3,8 - 2,3 = 1,5 ml. Na-OH 0,5 N. correspondientes al anhídrido ftálico consumido.

Porcentaje de alcohol calculado como geraniol. P.M. 154

$$\% \text{ alcohol} = \frac{1,5 \times 154}{20 \times 0,593} = 19\%$$

Por enfriamiento no se obtuvo precipitado. Al evaporarse el éter quedó un residuo aceitoso. Se disolvió en éter de petróleo caliente pero no precipitó por enfriamiento. No pudieron obtenerse cristales.

Alcoholes secundarios

Titulación del ensayo en blanco: 2,4 ml. HCl 0,5 N.

Titulación de la muestra: 4,6 ml. HCl 0,5 N.

4,6 - 2,4 = 2,2 ml. Na-OH correspondientes al anhídrido ftálico consumido.

Porcentaje de alcohol calculado como borsol, P.M. 154

$$\% \text{ alcohol} = \frac{2,2 \times 154}{20 \times 0,593} = 28\%$$

Por concentración de la solución etérea y enfriamiento se obtuvo un precipitado... P.F. 143°C.

Por recristalización en éter de petróleo... P.F. 152°C.

Nueva recristalización... P.F. 155°C.

Nueva recristalización... P.F. 160°C.

Nueva recristalización... P.F. 162-164°C.

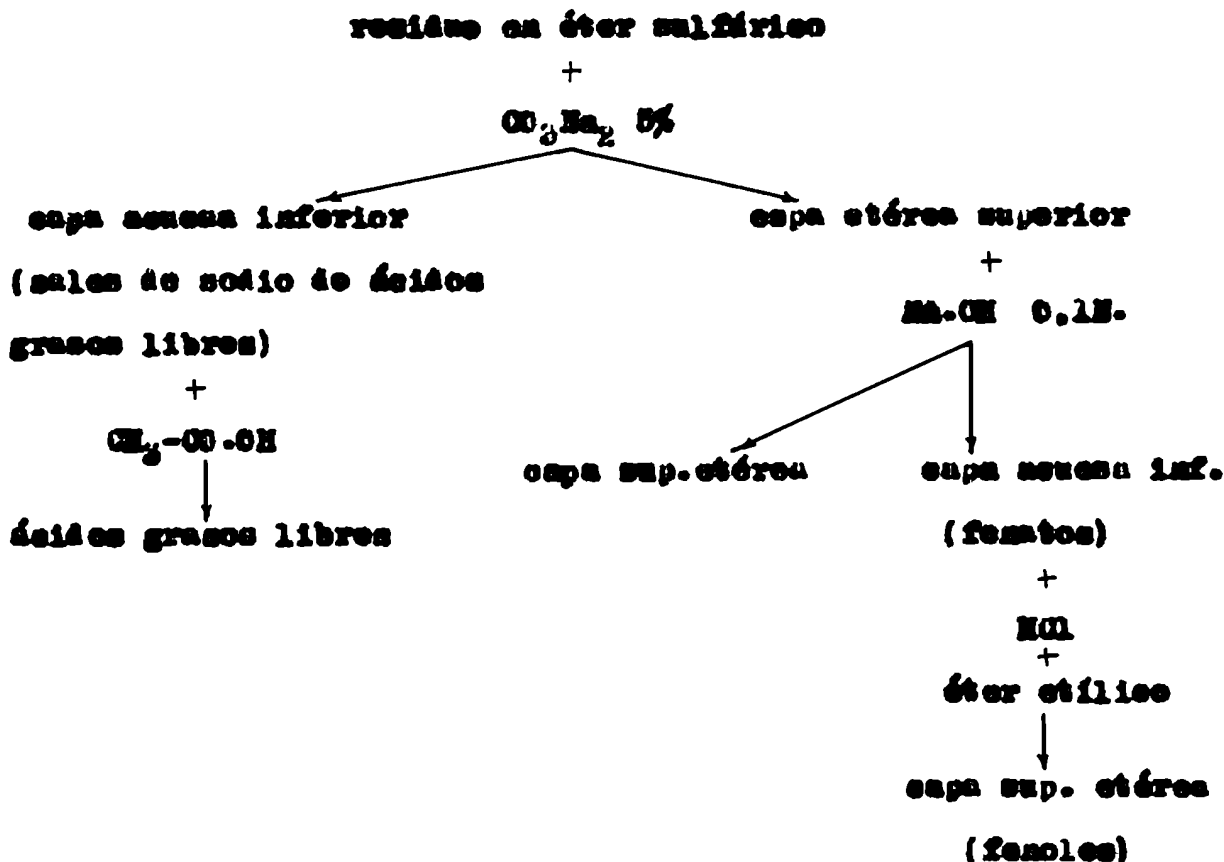
Nueva recristalización... P.F. 163°C.

Debe tratarse posiblemente de borsol.

4) Investigación de fenoles

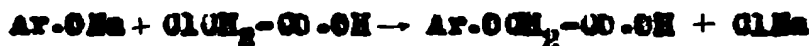
Se trabajó sobre el residuo, en la fracción etérea que quedó después de extraer con carbonato de sodio el ácido palmítico, pro-

separándose según el siguiente esquema:



La identificación del fenol se hizo por formación del ácido aril-oxi-acético, con ácido monocloroacético. (66)

La reacción procede según la ecuación siguiente:



Técnica:

"A una mezcla de 1 g. de fenol y 3,5 ml. de $\text{Na}-\text{OH}$ 55%, se agregan 2,5 ml. de una solución al 50 % de ácido monocloroacético. Si hace falta se agrega un poco de agua para disolver el fenolato sódico. Se tapa el recipiente y se calienta suavemente una hora sobre baño de agua. Se enfría, acidifica con HCl y extrae con éter;

la capa etérea se lava con agua y luego se separa el ácido aril-oxi-
acético mediante solución de CO_3Na_2 al 5%, (con porciones de 25
ml.). Esta solución alcalina se acidifica con ácido mineral y se
obtiene por recristalización de agua el ácido puro."

Una vez extraído el compuesto con solución de CO_3Na_2 al 5% y
acidifiendo, se concentró la solución. Al evaporarse el disolvente
quedaron unos cristales a simple vista cúbicos, cuyo punto de fu-
sión era superior a 240°C . Se disolvieron en agua caliente y repre-
cipitaron por enfriamiento. La solución tiene gran tendencia a que-
dar sobrecaturada y al agitarla, precipita bajo la forma de finas
aguja cuyo punto de fusión es también superior a los 240°C .

En las tablas que se consultaron, la mayor parte de los compues-
tos tienen sus puntos de fusión por debajo de los 250°C . salvo la
hidroquinona (p.p. 751) y 4-4' dihidroxidifenilo (p.p. 274).

5) Investigación de apíol, isopíol y miristicina.

Se prepararon los derivados bromados siguiendo la técnica in-
dicada por Guenher para el isosafrol. (67)

"Agréguese 2.03 g. de Br. por gotas en 15 minutos, a 0.41 g.
de isosafrol disueltos en 2 ml. de S_2O , y déjese 24 horas. Tri-
túrese la masa sólida en un mortero con 3 ml. de alcohol frío, y
recrístalícese de 5 ml. de éter de petróleo".

Se trabajó sobre las fracciones 15-16-17-18-19, en la siguien-
te forma:

De 0,5 a 1 ml. de esencia se disolvieron en un volumen aproximadamente igual de H_2O y se agregó lentamente 0,5 ml. de bromo. A las 24 horas se obtuvo en todos los casos un líquido espeso, casi pastoso, de color marrón. Se trató con alcohol frío (15 ml. en varias porciones) para eliminar el exceso de bromo. Se trató de recristalizarlo a partir de éter de petróleo, pero la solubilización no fué total. Se disolvió en cambio en acetato de etilo caliente; se reprecipitó con alcohol frío, obteniéndose un producto ligeramente oscuro, cuyo punto de fusión está más cerca del del derivado bromado del la miristicina que del del apíol. En el alcohol separado por filtración, se separaron al cabo de varios días cristales blancos cuyo punto de fusión coincide con el del derivado bromado del apíol. Estos últimos se recristalizaron a partir de éter de petróleo, notándose que tienen gran tendencia a formar soluciones sobresaturadas.

Fracción N°15: no se obtuvo precipitado al tratar de reprecipitar con alcohol, la solución de acetato de etilo.

<u>Fracción N°16</u> : precipitado oscuro...	P.F. 140°C.
precipitado claro...	P.F. 78-79°C.
<u>Fracción N°17</u> : precipitado oscuro...	P.F. 135°C.
precipitado claro...	P.F. 81-81,5°C.
<u>Fracción N°18</u> : precipitado claro...	P.F. 79°C.
<u>Fracción N°19</u> : precipitado oscuro...	P.F. 139°C. (no nota)
precipitado claro...	P.F. 81-82°C.

No pudo hacerse una diferenciación entre los derivados bromados

del apio y miristicum, ya que ambos productos destilan aproximadamente en las mismas condiciones, por los que se encontraban presentes en las mismas fracciones. Por otra parte sus derivados bromados en las mismas condiciones. La diferenciación podría ensayarse por cromatografía, pero no hubo oportunidad para realizarla.

6) Investigación de ácido palmítico.

Se trabajó sobre el residuo. Se disolvió este en éter sulfúrico y de la solución se extrajo el ácido palmítico tratando con sucesivas fracciones de O_2S_2 al 5%. Para la caracterización, se recurrió a la formación de la sal de plomo, según la técnica indicada por Jamieson (55) aunque realizada en forma cualitativa.

Reactivos: solución de acetato de plomo al 20 %

K.OH al disolver 20 g. en 50 ml. de agua.

b) disolver 20 g. en 200 ml. de agua.

ácido acético: disolver 25 ml. de acético glacial en 500 ml. de agua.

alcohol 95°

éter.

Técnica:

Pésense 10 a 20 g. de muestra en un erlenmeyer de 200 ml. de capacidad. Agréguese 20 ml. de alcohol y 8 ml. de K.OH concentrado. Mézclase y caliéntese a baño maría durante 30 minutos. Agréguese un ligero exceso de acético usando fenolftaleína como indicador y solución diluida de K.OH hasta color rosado. Caliéntese una vez

ela de 60 ml. (120 ml. por cada 20 g. de muestra) de acetato de plomo y 60 ml. de agua hasta ebullición. Agréguese la solución de jabón neutro tratando de evitar pérdidas, lavando el erlenmeyer de saponificación con 5 ml. de alcohol y luego con pequeños volúmenes de agua caliente. Hiérvase la mezcla 5 minutos agitando y enfríese bajo corriente de agua, haciendo girar el vaso para que las sales de plomo precipitadas se adhieran a las paredes y fondo del vaso. Cuando está frío viértase la solución acuosa cuidando no perder sales de plomo. Generalmente la solución es ligeramente turbia, debido a algo de acetato básico de plomo.....

En este caso se omitió la saponificación inicial y se trabajó sobre la solución de CO_2Na_2 con que se extraje el palmítico, acidificando con acético y precipitando con acetato de plomo en caliente. Se obtuvo muy poco precipitado, cuyo punto de fusión no fue bien definido pues fue variando el color del producto al calentarlo. Se trató de recrystalizarlo a partir de éter sulfúrico, pero se obtuvo un producto gomaso. Se recrystalizó de alcohol caliente, obteniéndose...

P.F. 98-99°C.

Nueva recrystalización...

P.F. 105-108°C.

Nueva recrystalización...

P.F. 109-120°C.

Nueva recrystalización...

P.F. 110-111°C.

Según las tablas P.F. palmitato de plomo: 112,3°C.

7) Residuo de destilación

Disolviendo con acetona y por tratamiento con alcohol, se sepa-

es un sólido amarillo claro que funde a 65-66°C, cuyo análisis elemental es el siguiente:

O.....81,64%
H..... 9,06%
C..... 9,3% (por diferencia)

III.-RESUMEN Y CONCLUSIONES

pag.

A). Resumen de las características y composición del aceite esencial	77
B). Conclusiones.	80

D) RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL ACEITE
ESENCIAL DE PHTHOSMILINUM HORTENSE/

Antecedentes

Lugar de origen:	Baleares (Prov. de Ba.An.)
Época de recolección:	año 1.949
Método de obtención:	destilación por arrastre con vapor de agua.

Caracteres físicos:

Caracteres organolépticos:

Aspecto: oleoso

Color: amarillo pardusco

Olor: a perejil

Peso específico a 20°/20°C:	0,925
Residuo de evaporación:	35%
Índice de refracción:	1,5178
Poder rotatorio:	8,40°

Destilación fraccionada a presión reducida de 125 g. de esencia:

3 fracciones a 30 mm. de Hg	de 80 a 92,5°C.
2 fracciones a 20 mm. de Hg	de 85,5 a 95°C.
2 fracciones a 10 mm. de Hg	de 100 a 112,5°C.
1 fracción a 5 mm. de Hg	de 99,5 a 121°C.
1 fracción a 1-2 mm. de Hg.	de 83 a 90°C.
2 fracciones a 0-1 mm. de Hg.	de 100 a 115°C.
3 fracciones a 0-0,5 mm. de Hg.	de 110 a 125°C.

residuo.

Absorción en el ultravioleta:

solución en alcohol etílico 1:10.000 se observan 2 máximos a 260 y 290

Caracteres químicos:

Índice de ácido: 0,866

Índice de éster: 2,68

Índice de saponificación: 3,846

Alcoholes totales (Flore)

alcohol libre como geraniol 14,75%

alcoholes primarios libres como geraniol 8,9%

alcoholes secundarios libres como bernal 2,25%

Aldehídos y estomas (Bryant Smith)

como grupo >CO 5,2%

Grupos metoxilos:

fracción 17 12,6%

fracción 18 31,3%

fracción 19 23,1%

Componentes:

Hidrocarburos:

α -pineno en la fracción 1

Productos carbonílicos:

En la esencia se halló un 5,2% de grupos $>CO$, pero los productos presentes son varios:

- a) en la fracción 6 se obtuvo una semicarbazona de P.F. $162^{\circ}C$ correspondiente al α - β decanal.
- b) en la fracción 8 se obtuvo una 2-4-dinitrofenilhidrazona cuyo P.F. es de $249-250^{\circ}C$ y una semicarbazona de P.F. $175^{\circ}C$. que corresponde a la acetofenona.
- c) en la fracción 11 una 2-4-dinitrofenilhidrazona de P.F. $251^{\circ}C$ y semicarbazona de P.F. $229^{\circ}C$, correspondiente al salicilaldehído.
- d) en la fracción 12 una 2-4-dinitrofenilhidrazona de P.F. $252-254^{\circ}C$ y semicarbazona de P.F. 218 correspondiente al p-metoxiacetaldehído.

Alcoholes:

- a) en la fracción 12 se aisló el alcohol β fenil etílico bajo la forma de su ftalato ácido de P.F. $168-169^{\circ}C$., cuya presencia se vió corroborada por el máximo de absorción en el ultravioleta a los 260
- b) en la fracción 11 se encontraron también alcoholes aunque no fué posible su caracterización por no poder cristalizarse los ftalatos correspondientes.

Ácidos:

En el residuo se determinó la presencia de ácido palmítico por formación de su sal de plomo P.F. $111^{\circ}C$.

Apiol. isopiol y nristicinas:

Se determinó su presencia en las fracciones 15,16,17,18,19 por formación de sus derivados bromados.

B) CONCLUSIONES

Nuestro trabajo ha tenido por objeto efectuar un estudio del aceite esencial de *Petroselinum hortense*, no solo desde el punto de vista científico sino también como contribución al conocimiento de los aceites esenciales provenientes de vegetales del país.

Hemos tratado de determinar las constantes físicas y químicas de este aceite, aplicando los métodos ya clásicos en este tipo de análisis complementados con técnicas más modernas como la obtención del espectro de absorción en el ultravioleta y al mismo tiempo hemos tratado de establecer su composición. Las técnicas seguidas para la identificación de los distintos componentes son en su mayor parte aplicables cuando los productos son puros o se encuentran en cantidades apreciables, por lo que se nos han presentado muchas dificultades debido a la poca cantidad de muestra con que debimos trabajar.

Hemos constatado la presencia de α -pineno, productos carbonílicos no individualizados por lo menos en la bibliografía consultada, tales como acetofenona, salicilaldehído, p-metoxicinnaldehído; alcoholes tampoco especificados en trabajos anteriores como el β Senil etílico.

La presencia de anisol, isocaprol y miristicina se estableció por la formación de derivados bromados, pero no se pudo hacer la separación de los productos formados, (técnica cromatográfica).

IV- BIBLIOGRAFIA

- (1) Enciclopedia universal. t.XLIII p.624
- (2) Enciclopedia universal. t.XLIII p.625
- (3) Drug Plants under Cultivation. U.S.Dept. Agr. Farmer's Bull. No 663. (1.935) 28.
- (4) Guenther & "The Essential Oils". T.IV
- (5) A. Bäniger. "Investigations of the influence of Mountain Climates on the Content of Active Components of Pharmaceutical Plants." Ber. Schweiz. botan. Ges. 49 (1,939) 239. Ch. A. (1941) 6735.
- (6) Wettstein. "Tratado de botánica sistemática".
- (7) Allen's Commercial Organic Analysis. T. IV.
- (8) G. Craveri. "Le Essenze naturali"
- (9) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 36, (1.903) 3453.
- (10) Ber. deut. pharm. Ges. 19, (1909), 325. Gildemeister and Hoffmann: "Die Atherischen Ole", 3 M. Vol.III -478.
- (11) Compt. rend. 114,365.
- (12) Constitución del insaponificable del aceite de perejil." M. Matthes y W. Moins. Ber. Pharm. Ges. 19,325-3. Ch. A. 1473-9-1910.
- (13) "Contenido en vitamina U de las semillas". Gabriel Ahlberg. Nord. Myg. Tid. 16,98-102. (1935) Ch.A. 7950-9-1937.
- (14) Guenther & "The Essential Oils". p 54.
- (15) Mastress & and Mulliken &. "Identification of Pure Organic Compounds" Order I p.573 (1941)

- (16) Tilden: J. Chem. Soc. 28, (1875), 514; 33 (1904) 760.
- (17) Wallach: Liebigs Ann. 352(1869),182; 238,(1899),343.
- (18) Tharber y Thielke: J.Am.Chem.Soc. 51,(1921),1030.
- (19) J. Chem. Soc. 85,(1904),761
- (20) Ber. 35 (1900) 2664.
- (21) Ind. Eng. 19,(1927),739
- (22) Ber. 39,(1906),1445
- (23) Agnew y Grand: Kalyet.37,(1912) ,295.
- (24) Atti. acad. Lincei. 5- 18,I,(1909), 375.
- (25) Allen's Commercial Organic Analysis. V. IV
- (26) Ber. 50,(1917),1235. Cf. Baker and Savage. J.Chem.Soc. (1928),1606.
- (27) Guenther E. "The Essential Oils" V.IV
- (28) Gazz. chim.ital. 53,(1923),380.
- (29) J.Chem.Soc. (1928),1607.
- (30) Bull. sci. pharmacol. 40,(1935),344. Ch.A.27,(1935),4628.
- (31) "Determinación cualitativa del apiol". A.Lomasso- Matia y G. Popesco. Bull. soc. chim.biol. 17,671-7,(1935) Ch.A. 5222-2-1935.
- (32) "Reacción del grupo éter metilánico en la serie aromática" A.Labat. Bull.soc.chim. 5,745. Ch.A.2354-6,(1909).
- (33) J.Am.Chem.Soc. 52,(1930),819.
- (34) J. Chem. Soc. (1939) 617.
- (35) J. Am. Chem. Soc. 62,(1940),1303.
- (36) Ber. 41,(1908),2761.

- (37) Gazz. chin. ital. 30,I,(1900),246.
- (38) Allen's Commercial Organic Analysis. T. IV.
- (39) Idem.
- (40) Ullmann. Enciclopedia de química industrial. T.V.
- (41) Ullmann. Obra citada. T. V p. 134.
- (42) Guenther E. "The Essential Oils". T I .
- (43) A.Montes. "productos aromáticos." p. 65.
- (44) A. Montes . Obra citada.
- (45) Guenther E. Obra citada T.I.
- (46) A. Montes. Obra citada.
- (47) Hilditch. P.378.
- (48) Van Os. D. y Dykstra E. : J. Pharm. Chin. 25,(1937),437-54 y 485-501.
- (49) Morton R.A. Perf. Ess. Rec. 20, 358 y siguientes,(1919)
- (50) Guenther E. "The Essential Oils" T.I
- (51) Montes A. Obra citada.
- (52) Guenther E. Obra citada.
- (53) Guenther E. Obra citada.
- (54) Montes A. Obra citada.
- (55) Montes A. Obra citada.
- (56) Montes A. Obra citada.
- (57) Montes A. Obra citada.
- (58) Wallach C. Liebigs Ann. 245,(1888),251
- (59) Montes A. Obra citada.
- (60) Guenther E. Obra citada T II, p.812.

- (61) Hantress y Mulliken: "Identification of Pure Organic Compounds"
- (62) B. Richard. Tesis.
- (64) Brown J. Tesis.
- (65) Brown J. Tesis.
- (66) Koelsch: J. Am. Chem. Soc. 53, 304, (1931).
- (67) Guenther E. Obra citada.
- (68) G. Jamieson. "Vegetable Fats and Oils" p. 405.

Adolfo Sprout

Nidia Buzzalino