Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación de la composición de un aceite esencial de bayas de Schinus Molle (aguaribay), cultivada en la Provincias de Buenos Aires y Córdoba

Bandinelli, Carlos Omar

1960

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. 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:
Bandinelli, Carlos Omar. (1960). Determinación de la composición de un aceite esencial de bayas de Schinus Molle (aguaribay), cultivada en la Provincias de Buenos Aires y Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1055_Bandinelli.pdf

Cita tipo Chicago:
Bandinelli, Carlos Omar. "Determinación de la composición de un aceite esencial de bayas de Schinus Molle (aguaribay), cultivada en la Provincias de Buenos Aires y Córdoba". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1055_Bandinelli.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Determinación de la composición de un aceite esencial de bayas de Schinus Molle (aguaribay) Cultivada en las Provincias de Buenos Aires y Córdoba

Carlos Omar Bandinelli

Tesis para optar al título de
Doctor en Química

TESIS: 105

AÑO 1960

Padrino de Tesis:

Doctor Adolfo Leandro Montes

A W. H. Thompson

Agradecimiento:

Debo profundo agradecimiento al Dr. Adolfo L. Montes, quién además de aceptar la dirección de esta tesis, fue un tenaz propulsor e instigador de todos mis actos, haciéndome posible sobrellevar desde el más insignificante hasta los realmente serios inconvenientes presentados.

INDICE

I	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	PAGINA
	Descripción botánica	1
	Descripción de la planta	2
	Distribución geográfica	3
	Descripción de la madera	4
	Algunos datos sobre la esencia	5
	Origen de la bayas analizadas	6
	Procedimientos utilizados para extraer el aceite esencial	6
	Antecedentes del aceite esencial de Schinus Molle	8
	Principales características del felandreno	10
II	PARTE EXPERIMENTAL	
	Características físicas de los aceites esenciales obtenidos	12
	Caracteres organolépticos	12
	Peso específico	12
	Indice de refracción	13
	Desviación polarimétrica	13
	Espectro fotometría	13
	Destilación analítica a presión reducida	17
III	PARTE EXPERIMENTAL	
	Determinaciones químicas	21
	Indice de ácido	21
	Indice de ester	21

		PAGINA
	Indice de saponificación (en frío)	22
	Alcoholes libres totales	22
	Fenoles	23
	Curva de absorción en el ultravioleta	25
IV	AISLAMIENTO E INVESTIGACION DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES	
	1.- Hidrocarburos	
	Pineno	28
	Cromatografía sobre placas	28
	Felandreno	29
	Derivados bromados	29
	Nitrocitos	29
	Aductos con anhidrido maleico	29
	2.- Esteres	30
	Indice de ester sobre las fracciones 1 y 8	31
	Investigación de ácidos y alcoholes sobre las fracciones 1 y 8	31
	Acidos	31
	Alcoholes	32
	3.- Componentes carbonílicos	33
	Resultados	35
	4.- Fenoles	35
	5.- Componentes alílicos	37
V	RESUMEN	38
VI	CONCLUSIONES	41
VII	BIBLIOGRAFIA	42

I ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Descripción botánica

La planta de Schinus Molle (aguaribay) corresponde a (1)

Tronco - Cormophyta

Comprende a organismos siempre pluricelulares. Las eélulas de los estados de desarrollo vegetativo con núcleo y membrana; las células asimiladoras del anhidrido carbónico contienen clorofila. Reproducción sexual constante; en las formas filogenéticas inferiores, diversos tipos de reproducción vegetativa

Clase - Dicotiledóneas; Grupo - Dilipétalas (2)

Flores polígamo-dioicas, pentámeras. Pétalos oblongos de prefloración imbricada. Estambres diplostémonos. Ovario súpero, unilocular, compuesto de 3 carpelos uniovulados. Estilo trífico. Fruto, drupa pequeña de epicarpio coriáceo y mesocarpio carnoso. Arboles o arbustos de hojas simples o compuestas, alternas, enteras o dentadas y flores pequeñas, amarillentas, dispuestas en panojas colgantes, racimos o glomérulos. Unas 13 a 14 especies principalmente sudamericanas. En la Argentina existen 9 especies distribuidas por todo el territorio

Orden - Terebinthales (3)

Predominan en este orden las plantas leñosas con hojas compuestas. Los órganos vegetativos muy a menudo poseen recipientes secretorios que contienen aceite, bálsamo o resina. En las flores existe siempre un disco aparente. El número de estambres por lo regular es doble del de pétalos. En muchas formas los rudimentos seminales están dispuestos lo mismo que en las gruinales (epítropos), en otras igual que en las quelastrales (apóstropos)

Familia - Anacardiaceae (4)

Plantas leñosas con hojas esparcidas, sin estípulas, simples

o compuestas. Flores actinomorfas, con tendencia al zigomorfismo, hermafroditas o unisexuales. Cáliz y corola pentámeros. Estambres de 5 a 10. Ovario de 1 a 5 carpelos y con otros tantos compartimientos, con un solo rudimento seminal en cada uno. Rudimentos seminales apótrofos, con la rafe dorsal. Fruto indehiscente, capsulaceo o drupáceo; semillas sin tejido nutricio. Poseen siempre canales resimíferos esquizolisígenos.

Schinus: con cáliz y corola y 10 estambres

Molle : América central y meridional; cultivado en las regiones tropicales y subtropicales como árbol de adorno

Descripción de la planta (5)

Se trata de un árbol de gran porte de hoja persistente, que suele superar facilmente los 10 metros. Se conoce con el nombre de aguaribay, terebinto o pimentero. Tronco derecho hasta tortuoso y corteza clara, hundida; copa amplia, tupida, redondeada semi péndula. Hojas compuestas alternas, con foliolas de borde dentado, lanceolados acuminados. Flores separadas en ambos sexos, pero en un mismo ejemplar. Las mismas son de tamaño pequeño agrupadas en racimos cortos. Los frutos son esféricos con sabor picante y tan grandes como una arveja. Su florución es irregular, poco intensa y se produce durante los últimos meses del año, desde el mes de octubre en adelante, adquiriendo su plena madurez en enero y marzo.

Los autores dan orígenes diversos para este vegetal. Generalmente coinciden en decir que se cultiva en nuestro país y paises limítrofes, fructificanto más o menos normalmente desde las provincias del norte argentino hasta el Río Negro. La reproducción se realiza por semillas, de crecimiento rápido y bastante resistente a bajas temperaturas, aunque sus tiernos brotes pueden helarse. Generalmente puede adaptarse a distintos suelos, variando desde los más compactos hasta los sueltos y salitrosos, siendo notable su resistencia a las

sequías prolongadas. Puede podarse y la siembra de las semillas tiene que realizarse en pequeñas macetas, replantando a medida que su crecimiento lo indique a otras más grandes, tratando de no perjudicar su sistema radicular, dada la sensibilidad del mismo.

Se conoce una variedad, llamada Areira (6) que posee hojas con peciólo de 2 a 3 cm. y raquis de 10 a 14 cm. de largo. Folíolos lanceolados-lineales de 3 a 4 cm. de longitud por 3 a 5 cm. de ancho, enteras o más o menos serrados en el margen.

Esta variedad se conoce con los mismos nombres vulgares de la anterior y su distribución puede ubicarse en América Central y el noroeste de la República Argentina.

En general la variedad Areira parece tener mayor número de folíolos y más cortos que la especie típica. Segrega una resina conocida en las farmacias europeas con el nombre de mastex americana con olor fuerte y agradable. Posee ciertas virtudes medicinales como purgante En el norte argentino la corteza y las hojas se usan para combatir la hinchazón de los pies y las úlceras. Tomada como infusión se utiliza para el tratamiento del cólera, para normalizar la menstruación y en los casos de jaqueca nerviosa y de bronquitis (7). Sus hojas sirven también para teñir de amarillo.

La variedad Areira tiene buenas condiciones ornamentales a pesar de lo cual es poco utilizada para estos fines (5). Su follaje es de color verde amarillento tenue y con sus ramas semi péndulas forma una atrayente copa, bastante parecida a la que presenta el sauce llorón. Sus flores son de color verde-cremosas, no teniendo mayor valor decorativo, pero los frutos que pasan del verde inmaduro al rojo intenso ofrecen una interesante nota de color, contrastando con el resto de su follaje.

Esta planta es indicada para sembrar en lugares de reposo, ya sea agrupadas o aisladamente. También es útil para alineaciones

aunque presenta un inconveniente un tanto grave, ya que sus ramas, sobre todo de los ejemplares adultos suelen ser quebradizas. En las plantas de cierta edad sus troncos se engrosan en forma desmedida en la base, reduciendo sus efectos ornamentales.

Distribución geográfica (8)

Tiene un area muy amplia, que abarca gran parte del norte de nuestro país, habiendo sido hallado en San Luis, Córdoba, Tucumán, Salta, Jujuy, Corrientes, Misiones y Entre Ríos, donde crece diseminada. Es bastante cultivada con fines ornamentales y por sus ramas péndulas, por su frugalidad y la densidad de su copa, habrá de ser una de las especies indígenas más utilizadas en las barreras rompevientos que se implantarán en toda la región central pampeana de suelos sueltos y tan expuestos a la erosión eólica (desde Bahía Blanca en diagonal hasta San Luis).

Descripción de la madera. Caracteres estílicos

La coloración del duramen es amarillo-pardusco o castaño-amarillento, siendo la albura algo más clara. Tiene veteado suave, insinuado por los elementos vasculares a pesar de sus medidas pequeñas; textura fina y homogenea y grano oblicuo.

Caracteres físicos

Es madera semi dura y moderadamente pesada ya que su densidad es 0,700 a 0,750 secada al aire. El aguaribay presenta leño de porosidad difusa, siendo los poros pequeños apenas perceptibles a simple vista; los demás elementos constitutivos (radios y parenquima leñoso) no se los distingue inclusive mirando con lupa.

Al microscopio manifiesta vasos dispuestos irregularmente con porosidad difusa. Fibras dispuestas radialmente. Radios leñosos de trayecto sinuoso debido a la gran cantidad de poros. Parénquima leñoso escasamente paratraqueal, poco abundante. Anillos de crecimiento muy poco demarcados. En muchas células constitutivas de los ra-

dios leñosos se ven cristales de oxalato de calcio.

Aplicaciones

Este especie no tiene hasta el presente más que usos locales, empleándosela para envases. Haciéndola objeto de un buen secado podría sin embargo ser utilizada en "parquets" y hasta en muebles artísticos. Puede proporcionar buen combustible.

En los Anales de la Sociedad Rural Argentina (9) del año 1868 ya se hacía referencia a esta planta, aguaribay; diciendo que de sus hojas puede extraerse un bálsamo, entre los meses de octubre y noviembre, muy eficaz y seguro para todo género de heridas.

Algunos datos sobre la esencia

La esencia de las bayas (8)ya fue examinada por Spica en 1884, después por Gildemeister y Stephan, Wallach y otros. Los datos principales consignados por estos autores son los siguientes

Densidad a 15°C : 0,832 a 0,866

Indice de refracción $\alpha\ ^{D}_{20°}$: 1,4789 a 1,4818

Desviación polarimétrica αD : + 26°55' hasta + 42°62'

El constituyente principal es el felandreno; además se comprobó la presencia de menores cantidades α pineno y carvacrol. Los caracteres de la esencia obtenida a partir de las hojas son muy parecidas, habiéndose encontrado así mismo una elevada ley en felandreno.

Durante la guerra pasada hubo cierto interés en Estados Unidos de Norte América en la esencia de aguaribay, por faltar la importación de la pimienta desde Indonesia. El aceite se elaboraba en parte en Centroamérica y México y en parte en N.York a partir de bayas importadas.

MUESTRAS ESTUDIADAS

Origen de las bayas analizadas

Para realizar este trabajo se procedió a recoger bayas de aguaribay de plantas que se encuentran ubicadas sobre la Avenida General Paz a la altura de la Ruta Panamericana y sobre esta misma ruta a la altura de Florida (Pcia. de Buenos Aires).

La recolección se efectuó cuando el fruto estaba maduro, dentro de los meses de abril y mayo de 1959. Paralelamente a este trabajo se analizó el aceite esencial proveniente de bayas recogidas en la Pcia. de Córdoba en el mes de marzo del mismo año, por el Dr. A. D. Fortunato, del que obtuvimos algunos datos analíticos que se consignarán más adelante.

Procedimientos utilizados para extraer el aceite esencial

Como primera medida se procedió a separar los frutos de todo resto de tallos y hojas, colocándolos luego sobre una superficie plana y expuestos al aire, para permitir que la cáscara que recubre a los mismos se secara e hiciera crocante. En esta forma se pudo eliminar con cierta facilidad esa cascarilla, con solo hacer una ligera presión con las manos sobre los frutos entre sí y arrastrar la fina corteza por medio de una suave corriente de aire.

Se intentó hacer una extracción etérea (eter sulfúrico) de las bayas enteras, pero después de 15 hs. de calentamiento y en vista de que la operación no se realizaba como era de desear se decidió someter a los frutos a un molido previo.

Para ello se utilizó una máquina común de picar carne con lo que se consiguió desmenuzar las esferitas y reducirlas a pequeñas partículas.

Sobre el material así preparado se procedió a hacer un arrastre con vapor de agua lo que dió un rendimiento del 4,8 al 5,1% p/v.

Sobre otra fracción de los frutos preparados como se indicara anteriormente se realizó una extracción etérea (eter sulfúrico) la que arrojó un rendimiento del 12 %.

Esta misma fracción se sometió a un arrastre de vapor de agua para separar la parte fija de la volátil.

Todas nuestras experiencias se hicieron sobre esta fracción volátil, a la que se agregó la proveniente de los arrastres directos con vapor de agua.

El líquido recogido por arrastre de vapor de agua sobre las bayas molidas, se compone de una capa superior de aceite y de una inferior de agua ligeramente turbia, debido a un pequeño porcentaje de aceite emulsionado.

Para conseguir la completa separación del aceite esencial y la recuperación del emulsionado se procedió de la siguiente forma; se agregó eter sulfúrico como primera medida para poder extraer el mayor porcentaje de aceite posible, se agitó la mezcla en un embudo de decantación de tamaño apropiado y luego de dejar reposar tiempo suficiente se separó la parte acuosa inferior. Esta se saturó de cloruro de sodio y se agregó nuevamente eter sulfúrico, repitiendo la operación indicada anteriormente 3 ó 4 veces y recogiendo todos los extractos etereos. Reunidos todos ellos se eliminó el pequeño porcentaje de agua remanente con sulfato de sodio anhidro, separándolo posteriormente por filtración. El eter se evaporó por suave calentamiento en B. M. bajo campana.

Los últimos vestigios de eter fueron extraidos al vacío y ligero calentamiento, con lo que el aceite esencial de bayas del Schinus Molle quedó listo para proceder a su análisis.

Antecedentes del aceite esencial de Schinus Molle

(Bayas)

Los siguientes datos analíticos fueron suministrados por Schimmel and Co. (10) provenientes de los siguientes paises.

Muestra 1 Origen no determinado

Muestra 2 y 3 Origen mejicano

Muestra 4 Origen español

Muestra	1	2	3	4
Peso específico a 15°C	0,8500	0,8600	0,8320	0,8561
Rotación óptica α_D^{17}	+46°4'	+42°30'	+60°40'	+62°42'
Indice de refracción a 20°C	—	—	—	1,47877
Indice de ácido	—	—	0,4	—
Indice de ester	—	25,2	9,3	—
Indice de ester después de acetilar	—	56,5	14,0	—
Solubilidad	Soluble en 3,3 ó mas vol.de alcohol de 90%	Al comienzo soluble en alcohol de 98%. Turbio por agregado de 2 vol.ó más de alcohol	Soluble de 0,5 ó mas vol. de alcohol al 95% Turbio con 5 vol. de alcohol de 90%	Soluble ha ta 4 vol.d alcohol de 90%. Para mayor vol. ligeri turbiedad

La muestra 3 tiene un olor que recuerda al aceite de hinoja, contiene un alto porcentaje de felandreno y trazas de fenoles sin que pueda determinarse con precisión si son carvacroles. La muestra 4 contiene también felandreno en buena proporción y trazas de fenoles.

Las muestras de aceite esencial destillados por Fritzsche Brothers Inc. New York de bayas importadas dieron un 7,2 y 5,5% de rendimiento en aceite de color pálido y olor que recuerda a la pimienta. Las propiedades físicas encontradas en estos aceites son las siguientes

Peso específico a 15/15°C	0,856	0,866
Rotación óptica	+41°17'	+26°55'
Indice de refracción a 20°C	1,4790	1,4818
Indice de ácido	2,4	2,5
Indice de ester	10,5	8,3
Indice de ester después de acetilar	32,3	66,3
Solubilidad	Turbiedad en 10 vol. de alcohol al 90%.	

Composición química

Su composición química fue investigada por Spica y Gildemeister y Stephan quienes informaron la presencia de los siguientes compuestos ∝Pineno. Pasando una corriente de ácido clorhídrico gaseoso a través de las fracciones de bajo punto de ebullición del aceite, Spica pudo obtener un monocloro derivado de punto de fusión 115°C que indica la presencia de ∝Pineno. En opinión de Gildemeister y Stephan, la cantidad de pineno presente en la fracción que destila a 170°C que él investigó podría ser más del 0,5% pues este autor solo pudo obtener una pequeña cantidad de nitrosocloruro.

Felandreno. La fracción del aceite que destila entre 170 y 174°C, con una rotación óptica de α_D +60°21' tiene una reacción fuertemente positiva con nitrito de sodio y ácido acético glacial. Observando los cristales de estos nitritos, parecería que el felandreno presente en el Schinus Molle es una mezcla de d y una pequeña cantidad de l felandreno. De acuerdo con Wallasch el felandreno presente sería d-∝- felandreno, pero posiblemente algo de β felandreno también se encontrari

Carvacrol. Extrayendo los fenoles del aceite con solución alcalina Spica obtuvo un fenol cuyo nitroso derivado dio un punto de fusión de

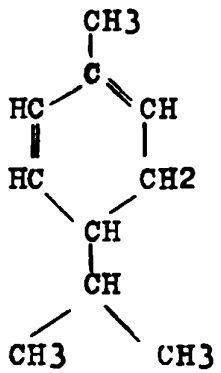
156°C. Spica consideró que este fenol era el Timol.

Por otra parte Gildemeister y Stephan no pudieron identificar fenol en el aceite, pero ellos establecieron la presencia de carvacrol por medio del derivado del isocianato con un punto de fusión igual a 140°C.

Sobrerol. En la fracción que destila entre 180 y 185°C que ha sido expuesta a la luz por un largo período de tiempo, Spica observó una sustancia que funde a 160°C y que él pensó que podría ser sobrerol, aunque en realidad el punto de fusión de este compuesto es 131°C.

Principales características del ∝Felandreno

1 Metil 4 isopropil 1-5 ciclohexadiene



Fórmula C10 H16 P.M. 136,23

Al d ∝ felandreno (22) se lo puede encontrar como constituyente de los siguientes aceites esenciales: "cinnamon", "Gingergrass", "Manila elemi", "bitter Fennel", "Schinus Molle", etc.

Aislamiento. Este aceite esencial puede ser aislado del aceite que lo contenga por medio de una destilación fraccionada al vacío. No obstante su obtención al estado puro no se consigue por este método,

pues generalmente destila acompañado por isómeros de punto de ebullición cercano.

Identificación. Una de las más usuales es la obtención de nitrositos, siguiendo la técnica de Wallasch y Gildemeister, usando solución acuosa de nitrito de sodio como reactivo, el medio eter de petróleo, y acido acetico glacial.

P.F = 119°C

Indice de refracción $[\alpha]_D^{20}$ = - 133°48'

Usos. Generalmente es utilizado como componente en esencias artificiales para enmascarar olores desagradables en productos técnicos o también en la imitación de ciertos aceites.

Propiedades. Es un aceite no muy viscoso, incoloro, poseyendo un olor sui generis, no desagradable.

Se puede encontrar con rotaciones ópticas dextro o levo y también en formas inactivas. Es mas bien algo inestable, pero puede ser conservado al abrigo de la luz y aire. Polimeriza y resinifica facilmente sobre todo cuando se lo calienta cerca de su punto de ebullición a la presión atmosférica.

II PARTE EXPERIMENTAL

Características físicas de los aceites esenciales obtenidos

Aplicando los métodos analíticos consignados en los textos especializados (14) (15) (16) (17) se determinaron las características físicas de los aceites esenciales obtenidos de bayas de los aledaños de Buenos Aires y de Córdoba procediéndose por duplicado

1.- Caracteres organolépticos

	Esencia de Buenos Aires	Esencia de Córdoba
Olor	Recuerda al pimiento	Recuerda al pimiento
Color	Amarillo pálido	Amarillo pálido
Aspecto	Oleoso, límpido y bri-	Oleoso, límpido y bri-
Sabor	Picante (llante	Picante (llante

2.- Peso específico

Se utilizó un matraz aforado de 10 ml. y se aplicó la siguiente fórmula general para peso específico de líquidos

$$\text{P. específico} \triangleq \frac{P}{V} = \frac{\text{Peso matraz con aceite} - \text{Peso matraz vacío}}{\text{Peso matraz con agua} - \text{Peso matraz vacío}}$$

Determinaciones a 20°C

	Esencia de Buenos Aires	Esencia de Córdoba
Peso matraz vacío	9,4920 ; 9,4920	9,4920 ; 9,4920
Peso matraz con agua	19,5098 ;19,5098	19,5098 ;19,5098
Peso matraz con esencia	18,0668 ;18,0670	18,6672 ;18,6675
P.específico promedio (aceite esencial)	0,8575	0,9175

3.- Indice de refracción (Refractómetro de Abbe)

El refractómetro de Abbe, permite utilizando luz blanca, hacer la lectura para la línea D del espectro, pues elimina la dispersión de la luz mediante un sistema compensador.

Aceite esencial de	Buenos Aires		Córdoba	
	Temperaturas	Lecturas	Temperaturas	Lecturas
	21,5	1,478	20	1,4895
	21,8	1,478	20,3	1,4895
	21,8	1,478	20,5	1,4896
	21,8	1,4785	20,5	1,4896
Promedio	$n_D^{21,7} = 1,4781$		$n_D^{20,3} = 1,4895$	

4.- Desviación polarimétrica (Polarímetro de Lippisch)

Tubo: 7,53 cm. Temperatura 20°C

Aceite esencial de	Buenos Aires	Córdoba
Lectura	+ 38	- 3,35

Reducción a tubo de 10 cm. Lectura / 7,53 X 10

$\alpha_D^{20} = +50,4$ $\alpha_D^{20} = -4,4$

5.- Espectro fotometría - Absorción en el ultravioleta

La intensidad de un rayo de luz monocromática al pasar a través de una solución, sufre una disminución de intensidad, que se debe a la absorción de intensidad causada por dicha solución.

Cuando la absorción se produce en determinadas regiones del espectro se denomina selectiva, siendo éste el caso de la mayor parte de los aceites esenciales, cuya selectividad se manifiesta en la re-

gión del espectro que va de 4.000 Å a 2.220 Å

Si se estudia la curva del poder de absorción se podrá determinar la pureza del aceite esencial y orientarse sobre su composición ya que cada compuesto presenta una absorción que lo caracteriza.

La forma de representar la curva es la siguiente; en las ordenadas se representa el coeficiente de extinción $E = \log \frac{Io}{I}$ y en las abscisas las longitudes de ondas en m μ (milimicras)

Las determinaciones fueron realizadas por el Dr. A.L. Montes y se obtuvieron 3 máximos para el aceite esencial de Buenos Aires, utilizándose una dilución al 5‰ en etanol.

Longitud de onda en m μ = 245	E = 2,8 máximo
" " " " " = 270	E = 4,0 máximo
" " " " " = 290	E = 0,81 máximo

La tabla completa de valores es la siguiente:

Longitud de onda en mμ (milimicras)	Extinciones $\log \frac{Io}{I} = E$
225	0,87
230	2,00
235	2,00
240	2,25
245	2,80
250	2,45
255	3,00
260	3,60
265	3,80
270	4,00
275	3,40
280	2,00
285	0,71
290	0,81
295	0,34
300	0,15
305	0,07
310	0,06

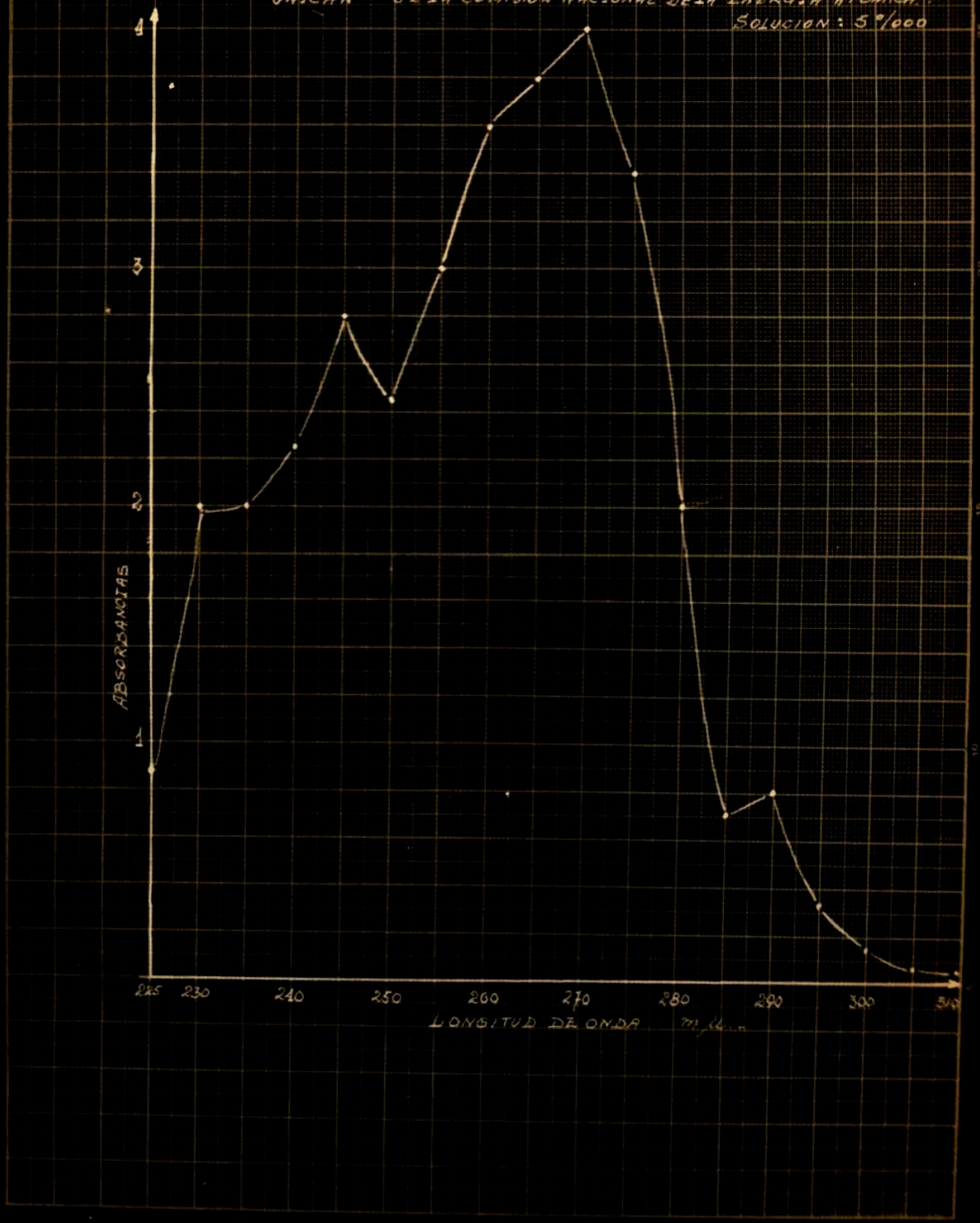
La curva completa se consigna a continuación.

INICIATIVA

ACEITE ESENCIAL DE BAYAS DE SCHINUS MOLLE :

ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA ESPECTROFOTOMERO "UNICAN" DE LA COMISION NACIONAL DE LA ENERGIA ATOMICA.

SOLUCION : 5 °/000



6.- Destilación analítica a presión reducida

Teniendo en cuenta que los aceites esenciales son mezclas comple; de numerosas sustancias orgánicas se procedió a realizar una destilación fraccionada a presión reducida para separar componentes de distinto punto de ebullición y tener así una orientación sobre los distintos integrantes posibles. Cada una de estas fracciones fue sometida posteriormente a un análisis físico y químico para poder determinar el o los compuestos que en ella se encontraran.

Se utilizó una columna fraccionadora de Longenecker calculada por el Dr. A.L. Montes cuyo dibujo y descripción se hace más adelante
Tiempo utilizado en la destilación: 7 hs.
Cantidad de esencia utilizada: 110 ml. equivalente a 94.32 gr.
Muestra de esencia de Schinus Molle provenientes de bayas recogidas en Buenos Aires.

Con el propósito de facilitar la destilación se agregó a dicha esencia 50 ml de aceite mineral blanco técnico.

Columna de Longenecker - Descripción

Construida en vidrio (Pyrex) permite que la operación pueda ser observada en cada uno de sus pasos, teniendo un calentamiento eléctrico por medio de una resistencia de alambre nicromo de 25 pies de largo y enroscado a lo largo de la parte empaquetada

Sus medidas son: altura 90 cm.
diámetro interno 17 mm.

Los controles de temperatura de destilación se realizan por medio de térmómetros colocados en lugares estratégicos. Así por ejemplo la temperatura de columna puede leerse en un termómetro colocado entre la camisa y la propia columna, siendo regulable con resistencias externas. En la cabeza de la columna se ha colocado otro termómetro para poder medir la temperatura de los vapores ascendentes

que llegan a la misma y pasan luego al condensador. Debajo de este se ha colocado una llave con el propósito de regular la recolección del destilado, con conexión separada para permitir el mantenimiento de bajas presiones, cuando las condiciones de operación así lo requieran.

Modo operativo

Es necesario regular el flujo de destilación en forma tal que la temperatura de vapor en la cabeza de columna sea aproximadamente igual al punto de ebullición de la fracción de la esencia que se recoge, haciendo excepción de lo que podría ocurrir al final de la destilación.

Para recoger el destilado se utilizan frascos Cordhos intercambiables y la eficiencia máxima de la destilación se obtiene teóricamente por una regulación de las temperaturas del baño y de la columna de manera que el líquido destilado no se acumule en la parte rellena de la columna.

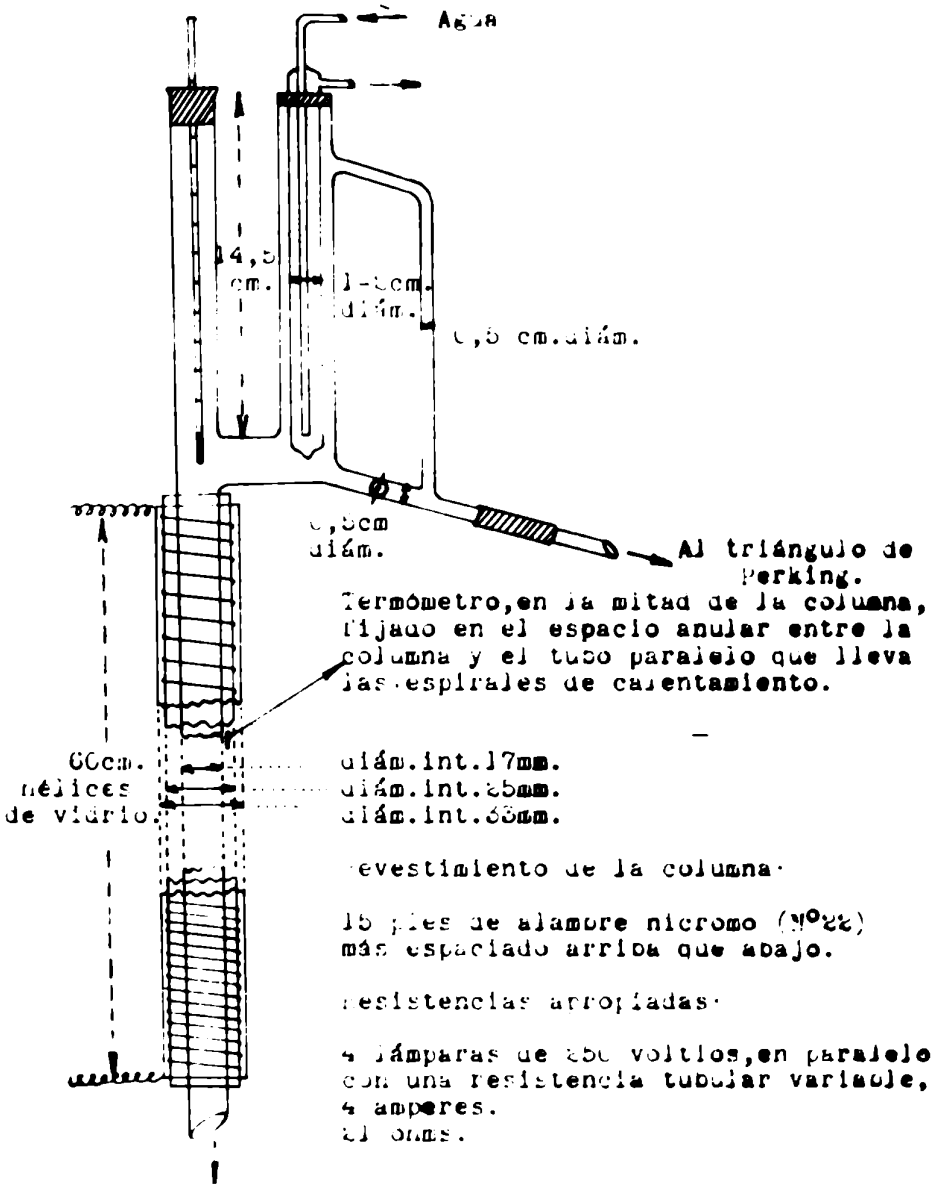
Por medio de una llave en la cabeza de la misma, la que debe permanecer cerrada al comienzo de la destilación y frecuentemente durante la recolección de las fracciones intermedias, se controla la velocidad de destilación, permitiéndose así la obtención de un equilibrio entre las fases vapor-líquido.

La esencia a destilar se coloca en un balón que se ajusta a la base de la columna. El balón va sumergido lo más profundamente posible en un baño de aceite, cuya temperatura se controla con un termómetro colocado en el fondo del mismo.

Esquema (ver página siguiente)

En la tabla adjunta se han consignado las distintas temperaturas de destilación, la temperatura de la columna, la temperatura del balón, la presión en mm de Hg, el peso de la fracción recogida, así como también el Indice de refracción y la Desviación polarimétrica de cada una de las fracciones obtenidas.

- COLUMNA RECTIFICADORA: TIPO LONGENECKER -



1	2	3	4	5	6	7		8	
							°C	a	b
1	37/45	42/60	100	29	1,3574	1,4695	19	-.3,08	-12,32
2	52/60	60	104	29	1,1750	1,4700	19,5	- 3,05	-12,20
3	60/63	62	104	29	1,1614	1,4718	19,5	- 1,75	- 7,0
4	63,5	64	106	29	12,7250	1,4722	20	+12,5	+50,0
5	63,5	64	108	29	13,0778	1,4727	20	+10,75	+43
6	63,5	64	114	29	12,5150	1,4731	20	+ 8,63	+34,52
7	63,5	66	115	29	7,2924	1,4738	20	+ 0,33	+ 1,32
8	63,5	68	115	29	1,1490	1,4726	20	- 5,10	-20,4
9	64/66	70	115	29	0,8760	1,4735	20,5	- 5,5	-22,0
10	66,5/70	76	126	29	0,9544	1,4742	21	- 5,25	-28,0
11	71/72	76	147/155	22	2,5750	1,4725	21	- 3,9	-15,6
12	72,5	80	165/182	18	2,5338	1,4703	21	- 0,37	+ 1,48
13	73	82	186	17	2,1174	1,4828	21,5	- 3,37	-13,48
14	Residuo de columna				9,2900	1,4890	21,5	+ 0,64	+ 2,54
	Residuo en el balón				13,5300				

1.- Fracción N°
2.- Temperatura de cabeza de destilación en °C
3.- Temperatura de la columna en °C
4.- Temperatura del balón en °C
5.- Presión en mm de Hg
6.- Peso de la fracción en gr.
7.- Indice de refracción $n_D^{°C}$.

8.- Desviación polarimétrica

a.- α_D^{20} 2,5 cm.

b.- α_D^{20} 1 dm.

III PARTE EXPERIMENTAL

Determinaciones Químicas

1.- Indice de ácido: es el número de miligramos de K.OH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de aceite esencial

	Esencia de Buenos Aires		Esencia de Córdoba	
	112,6030	102,2576	84,2174	117,4630
	110,5594	100,2504	82,2880	115,3110
Gramos de esencia pesados	2,0436	2,0072	1,9954	2,1520

ml de Na.OH 0,1N gastados en la titulación (f = 1,0309) indicador fenolftaleina

	0,1 ml	0,1 ml	0,05 ml	0,05 ml

Fórmula $IA = \frac{5,61 \times N^{o} \text{ ml Soluc. Na.OH } 0,1N \times f}{\text{Peso de la muestra en gramos}}$

IA =	0,282	0,288	0,144	0,134

2.- Indice de ester: es el número de mgr. de K.OH necesario para esterificar los esteres de un gr. de esencia.

a) en caliente

Utilizando las mismas pesadas de esencia y a continuación de determinar el índice de ácido se procedió a titular con HCl 0,5N (f=1) para hallar el índice de ester, previo agregado de un exceso de soluc. de K.OH alcohólica 0,5N

Esencia de Bs. As.		Esencia de Córdoba		Testigo
1) 22,05ml	2) 22ml	3) 22,8ml	4) 21,97ml	5) 23,5ml

Fórmula general aplicada $I\,E = \frac{28,05 \times \text{ml alcali } 0,5N}{\text{Peso del aceite en gramos}}$

Esencia de Buenos Aires

$$I\ E = \frac{28,05 \times 0,95}{2,0436} = 19,9 \qquad I\ E = \frac{28,05 \times 1,5}{2,0072} = 20,96$$

Esencia de Córdoba

$$I\ E = \frac{28,05 \times 1,42}{1,9954} = 19,5 \qquad I\ E = \frac{28,05 \times 1,53}{2,1520} = 20$$

Promedio I E = 20,4

Indice de saponificación

b) en frío

Los formiatos se esterifican en frío, razón por la cual se realizó una esterificación a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C)

Esencia de Buenos Aires

63,4520	Peso erlenmeyer mas aceite
61,6300	Tara erlenmeyer
1,8200	

Se agregaron 20 ml de alcohol etílico neutralizado a la fenolftaleina y se tituló con HCl 0,5 N (f = 1,01), sobre un exceso de sol. de K.OH

ml gastados: esencia = 6,5 ml Testigo = 7,05

$$I\ S = \frac{28,05 \times 0,55}{1,82} = 8,55$$

3.- Alcoholes libres totales: Método de Fiore

Esencia acetilada (Buenos Aires)

77,6840	Peso erlenmeyer mas aceite
75,8180	Tara erlenmeyer
1,8660	

Se colocó en B.M. durante 2 hs.

Titulación con HCl 0,5 N (f = 1)

ml gastados: esencia = 17,8 ml Testigo = 20,7 ml

$$\text{I E después de acetilar} = \frac{28,05 \times a}{S} = \frac{28,05 \times 2,9}{1,866} = 43,5$$

a = N° ml de alcali 0,5 N necesario para saponificar el aceite acetilado

S = Peso del aceite acetilado en la determinación en grs.

$$\text{\% de alcoholes libres totales expresados en Terpineol} = \frac{d \; M}{561,04-0,42.d} = \frac{(43,5-20,4).154,24}{561,04-(0,42x23,1} = 6,4$$

P M Terpineol = 154,24

d = Diferencia entre I E después de acetilar y I E sobre esencia tal cual

M = Peso molecular del alcohol en que desea expresarse el resultado.

$$\text{\% de alcoholes libres totales expresados en OH} = \frac{d \times 17}{561,04-0,42.d} = \frac{23,1 \times 17}{561,04-0,42x23,1}$$

% de alcoholes libres totales expresados en OH = 0,71

4.- Fenoles

Un método rápido y sencillo para su separación se basa en la transformación de los mismos en fenatos solubles en agua, tratando el aceite esencial con una solución de K.OH al 5%.

Técnica: en una bureta de 50 ml se colocaron aproximadamente 10 ml de esencia y 40 ml de solución acuosa de K.OH. Tapada convenientemente la bureta, se invirtió repetidas veces tratando de no agitar para evitar emulsiones, pero haciendo ir y venir el líquido con cuidado de manera de facilitar el contacto íntimo de la esencia con el

K.OH. Luego se dejó descansar hasta la separación completa de las 2 fases. Después se retiró de la bureta el K.OH reemplazándolo por una nueva cantidad, pero midiendo antes el volumen de aceite remanente. Esta operación se repitió tantas veces como fuera necesario, hasta notar que el volumen de aceite permanecía constante. El porcentaje de fenoles puede calcularse teniendo en cuenta la reducción del volumen inicial del aceite, o bien tratando los fenatos solubles con ácido con lo que se transforman en fenoles y extrayéndolos de la solución acuosa con eter en un embudo de decantación y luego separando este por evaporación, con lo que se pueden pesar los fenoles extraidos.

Resultados: Sobre 9,8 ml de muestra

	Esencia de Bs.As.		Esencia de Córdoba	
1a. extracción:	lectura	9,7 ml	lectura	9,6 ml
2a. "	"	9,6 "	"	9,5 "
3a. "	"	9,55 "	"	9,0 "
4a. "	"	9,50 "	"	9,0 "
5a. "	"	9,50 "	"	9,0 "
Diferencia de volumen	9,8-9,5=0,3 ml		9,8-9,0=0,8 ml	
	0,3mlx0,857(P.e)=0,2571 gr		0,8mlx0,917(P.e)=0,734 gr	

Peso de los fenoles separados por extracción

63,7650	60,4800
63,5394	59,7700
0,2256	0,71

Fenoles % : 2,68 $\frac{p}{v}/\frac{p}{v}$ 7,88 $\frac{p}{v}/\frac{p}{v}$

Indice de refracción (refractómetro de Abbe) determinado sobre estos fenoles: IR a 20°C = 1,5020.

5.- Curva de absorción en el ultra violeta

Para la caracterización del aceite esencial y de sus componentes se determinó la curva de absorción en el ultra violeta del aceite esencial entero y libre de fenoles, obteniéndose los datos siguientes para la proveniente de Buenos Aires, en solución al 3 °/oooo en etanol.

Se utilizó un espectro fotómetro de Beckman y las determinaciones fueron realizadas por la Dra. J. P. de Albinati, dando como resultado una curva con un máximo de extinción a 222 m u (E = 1,42) y una leve inflexión a 265 m u (E = 0,22)

Longitud de onda en m u (milimicras)	Extinciones $\log \frac{Io}{I} = E$
220	1,432
225	1,420
230	1,284
235	1,071
240	0,614
245	0,432
250	0,273
255	0,237
260	0,228
265	0,222
270	0,191
275	0,161
280	0,116
285	0,079
290	0,046
295	0,022
300	0,011
305	0,009
310	0,007
315	0,006
320	0,004
325	0,004
330	0,004
335	0,003
340	0,002
345	0,003
350	0,003

La curva completa se consigna a continuación.

INICIATIVA

ACEITE ESENCIAL DE BAYAS DE

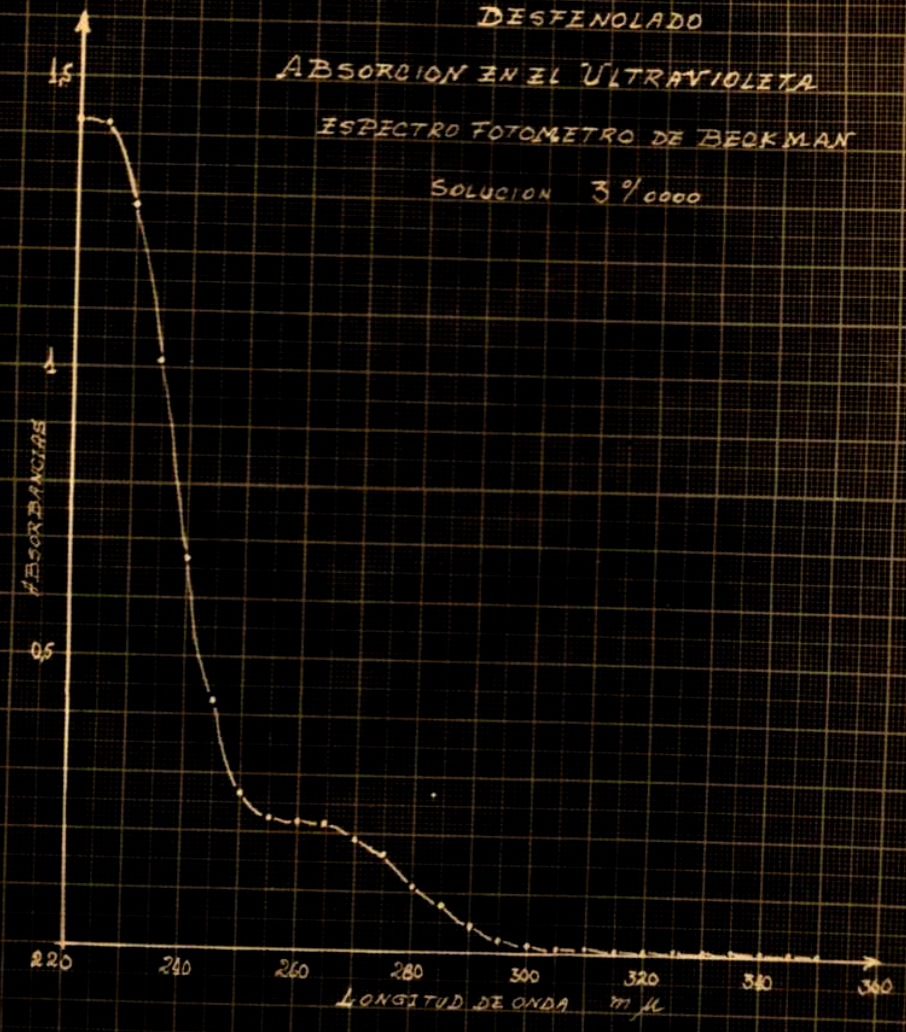
SCHINUS MOLLE

DESFENOLADO

ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

ESPECTRO FOTOMETRO DE BECKMAN

SOLUCION 3 %oooo



IV AISLAMIENTO E INVESTIGACION DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES

Este examen se realizó con la finalidad de identificar los componentes del aceite esencial de bayas de Schinus Molle de acuerdo con su función química,

1.- Hidrocarburos

a) Pineno

Conforme con los antecedentes bibliográficos (18) (19) se trató de caracterizar la presencia de pineno en aquellas fracciones que por su punto de destilación indicaran la probable presencia de este hidrocarburo. Para identificar el mismo se trató de preparar su derivado más característico, el nitroso cloruro, siguiendo la técnica de Wallasch, modificada por el Dr. A.L. Montes, (20) pero a pesar de haberse obtenido una coloración verdosa con las fracciones Nos. 3, 4, 5, 6, 7 y 11 no se llegó a la precipitación de cristales, razón por la cual se trató de identificar pineno por medio de placas cromatográficas.

Cromatografía sobre placas (Chromatoplates)

Se siguió la técnica aconsejada y ajustada por los Dres. A.L. Montes, Frydman y Troparevsky (21). Para el caso de hidrocarburos se usó como solvente saturador de ambiente una solución al 3% de acetato de etilo en eter de petróleo con un punto de ebullición entre 60 y 70°C de este último.
La fracción Nº 2, se diluyó con eter etílico (0,1 ml en 5 ml) lo que equivale al 2%, usándose como testigo una solución de β pineno en el mismo solvente y concentración.
Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

	Nº de manchas	Rf x 10	Componente identificado
Fracción Nº 2	1	50	βpineno
Testigo: βpineno	1	50	

b) Felandreno

Otro de los hidrocarburos indicados por la bibliografía (22) como componente de esta esencia es el felandreno. Su identificación se buscó en las primeras fracciones destiladas (23) recurriéndose a los siguientes derivados.

Derivados bromados. Se siguió la técnica indicada por Wallasch (24) y se intentó obtener estos derivados en las fracciones Nos. 4, 5, 6, 7, 12, 13 y 14, pero solamente con resultados positivos en la fracción Nº 7 donde los cristales obtenidos dieron un punto de fusión igual a 118/119°C, lo que indicaría la presencia de l o d βfelandreno (25)

Nitrositos. Estos derivados se trataron de obtener en las fracciones Nos. 3, 4, 6 y 14, siguiendo la técnica de Bournot, con ligeras variantes (26) llegando a feliz término con la fracción Nº 4, donde los cristales obtenidos después de 5 recristalizaciones arrojaron el siguiente punto de fusión.

P.F = 112/116°C

Este punto de fusión indicaría la presencia de α felandreno (27)

Aductos con anhidrido maleico. Finalmente se trató de comprobar la presencia de felandreno mediante la preparación de un derivado obtenido por adición de anhidrido maleico, siguiendo el método de Goodway y West en las fracciones 5, 6, y 7.

No se pudieron separar cristales puros de las fracciones 6 y 7, pero sí se pudo hacerlo con la fracción 5, cuyos cristales después de varias recristalizaciones dieron el siguiente punto de fusión

P.F = 123,5°C

lo que correspondería al α o β felandreno, Teniendo en cuenta la desviación polarimétrica de la fracción Nº 5 nos inclinamos a pensar de que se trata de dαfelandreno

2.- Esteres

Para ubicar las fracciones en que los esteres se encuentran en mayor proporción se procedió de la siguiente forma: en un tubo pequeño de ensayo de 5 ml de capacidad seco y limpio se colocaron 2 ml de alcohol desnaturalizado a la fenolftaleina, 2 gotas de la fracción de la esencia en ensayo y por último se fue agregando gota a gota y calentando a B.M. suavemente, solución de K.OH alcohólica N/2. Este agregado se hizo hasta persistencia de color rojo violáceo. Aquel tubo que requiriera mayor cantidad de gotas de K.OH para denotar su viraje sería el que contenga mayor porcentaje de esteres.

Fracciones	Nº de gotas de sol. de K.OH agregadas	Blanco
1	4	
2	4	
3	3	Vira
8	3 1/2	con
9	4	una
10	4	sola
11	2	gota
12	3	
13	3	
14	1	

Decacuerdo con los resultados obtenidos los esteres podrían estar concentrados en las fracciones Nos. 1, 2, 9 y 10. Por lo tanto y de acuerdo al volumen disponible de cada fracción para realizar ensayos se eligió a las fracciones Nos. 1 y 8.

Indice de ester sobre las fracciones 1 y 8

Fracción 1	Fracción 8	Testigo
72,43	62,11	
72,04	61,73	
0,39	0,28	

Se agregaron 5 ml. de alcohol neutralizado a la fenolftaleína, titulando la acidez libre, para la que se consumieron los siguientes ml. de K.OH 0,5N

0,3 ml	0,3 ml
Indice de ácido = 21	I A = 30

Se agregaron luego 10 ml. más de solución alcohólica de K.OH 0,5 N, se saponificó 4 hs. a B.M. y se tituló la alcalinidad remanente con HCl 0,5 N (f = 1,01), consumiéndose las siguientes cantidades.

3,6 ml	4 ml	5,9 ml
I E = 164	I E = 190	

Investigación de ácidos y alcoholes sobre las fracciones 1 y 8

Después de terminada la saponificación anterior, se llevó a franca alcalinidad con solución de Na.OH N/1, se extrajeron los alcoholes por 3 veces consecutivas con eter de petróleo en una ampolla de decantación, reservándose los mismos para su estudio posterior, procediéndose primero a investigar los ácidos.

Acidos. Los ácidos, transformados en sus sales de Na correspondientes se llevaron a sequedad a B.M. Luego se trató con SO_4H_2 1N hasta franca acidez, calentando suavemente para disolver la mayor cantidad posible de residuo y liberar los ácidos correspondientes. A pesar de ello quedó un insoluble que se separó por filtración. El filtrado se extrajo con e-

ter sulfúrico, luego se evaporó este a B.M. casi a sequedad, agregando en este momento una pequeña cantidad de agua, y evaporando después el eter a B.M.en su totalidad.

Se trató de identificar la presencia de ácido acético siguiendo el método de Deniges (29), y haciendo paralelamente un patrón positivo con una solución al 5% de ácido acético con el que se obtuvieron cristales planos y alargados característicos al microscopio.

En la fracción 1 y 8 no fue posible observar este tipo de cristales, observándose solamente al microscopio pequeños cristales similares a los que podría producir el ácido fórmico por lo que se decidió dirigir la investigación en ese sentido.

Acido fórmico. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto se trató de investigar la presencia de este ácido siguiendo el método de la A.O.A.C. (30) obteniéndose resultados positivos para ambas fracciones estudiadas, previo calentamiento a B.M.

Fracción 1 : ácido fórmico positivo

Fracción 8 : ácido fórmico positivo

Para comprobar definitivamente la presencia de estos ácidos se llevó a cabo un blanco utilizando todos los reactivos en cantidades proporcionales al ensayo, dando resultado negativo

Blanco = negativo

Alcoholes. En la fracción reservada anteriormente para el estudio de los alcoholes, se trató de identificar a estos por medio de los derivados del cloruro de 3-5 Dinitro benzoilo siguiendo la técnica de Reichstein (31) con ligeras modificaciones introducidas por el Dr. Clavet (32)

Se obtuvieron cristales los que después de varias recristalizaciones dieron los siguientes puntos de fusión:

Fracción 1 : derivado del 3-5 D.N.B P F=95°C
corresponde a 3 metil pentanol

Fracción 8 : derivado del 3-5 D.N.B. P F=78°C
corresponde a α Terpineol

En estas reacciones se sustituyó la piridina anhidra por dimetil anilina pura.

3.- Componentes carbonílicos

Estos componentes se trataron de ubicar dentro de las distintas fracciones de la destilación al vacío por medio de su reacción de precipitación con una solución hidro alcohólica de sulfato de 2-4 dinitro fenil hidracina.

Los resultados obtenidos en las fracciones estudiadas fueron los siguientes

Fracción Nº	Resultado
1	Se obtuvo precipitado aparentemente de 2 clases
2	Se obtuvo precipitado color amarillo anaranjado
3	No se obtuvo precipitado
4	" " " "
5	" " " "
6	" " " "
7	" " " "
8	Se obtuvo precipitado color amarillo anaranjado
9	No se obtuvo precipitado
10	" " " "
11	" " " "
12	" " " "
13	Se obtuvo precipitado color anaranjado
14 (Residuo de columna	" " " " "
Residuo de balón	" " " " "

En las fracciones que acusaron reacción más intensa se procedió a la investigación de aldehidos y cetonas mediante el Reactivo de Girart T que permite la separación entre si de estos carbonílicos.

Fórmula del reactivo: $(CH_3)_3 - N(Cl) - CH_2 - CO - NH - NH_2$

Separación de compuestos carbonílicos

Derivados de cetonas se hidrolizan con acidez mineral

Derivados de aldehidos no se hidrolizan con acidez mineral

Técnica. Disolver la muestra en alcohol absoluto y agregar 10% de éste (en peso) de acético glacial y luego ligero exceso de reactivo T. Reflujar 1 1/2 hs., enfriar. Volcar sobre hielo más agua que contenga algunos ml de CO_3Na_2 para neutralizar las 9/10 del ácido acético. La concentración final del alcohol será no mayor del 10 %. Extraer los compuestos no carbonílicos con disolventes no polar como por ejemplo eter.

Para regenerar luego las cetonas, se lleva la solución a normalidad con ácido mineral. Después de 1 a 4 hs. a temperatura ambiente se pueden recuperar las cetonas por extracción con eter. A veces debido a que algunas cetonas dan emulsiones al extraer, conviene al formar el derivado agregar igual volumen de glicol y luego eliminar éste por destilación al vacío (el derivado de las cetonas es soluble en glicol). Las hidrazonas obtenidas con reactivo T forman compuestos muy insolubles con algunos reactivos inorgánicos tales como I_2Hg (se agrega a la solución de hidrazona solubión al 1 % de I_2Hg que contenga 2 % de I K. Los derivados solubles pueden dar precipitados por adición (eliminando el eter) de reactivos yodomercuriato

de potasio (1 gr de I_2K + 2 gr de IK en 100 ml de agua)

Obtenido el derivado conjunto con Girard T, se procedió a la hidrólisis o separación de la cetona por acción del ácido mineral diluido y el ulterior reconocimiento de este mediante la preparación del 2-4 dinitrofenil hidrazona.

En cuanto al aldehido que permanece combinado con el Reactivo de Girard T se precipitó con I_2Hg en solución acuosa determinando su punto de fusión para su caracterización.

Resultados

Fracción N° 1

Se obtuvo una acetona cuyo 2-4 dinitro fenil hidracina derivado tiene color rojo anaranjado de P.F=82°C. Este punto de fusión podría corresponder a la metil heptenona.

Se obtuvo un aldehido cuyo complejo con reactivo de Girard T y I_2Hg da color pardusco claro de P.F = 152/153°C

Fracción N° 8

Se obtuvo una acetona cuyo derivado del 2-4 dinitro fenil hidracina tiene un color rojo amarillento de P.F = 152/153°C

Se obtuvo un aldehido cuyo complejo con el Reactivo de Girard T da un color rosado y un punto de fusión = 113/115°C

Fracción 14

La cetona obtenida dió un derivado con la 2-4 dinitro fenil hidracina de color rojo y P.F = 105/107°C

El aldehido con el reactivo de Girard T da un complejo de color amarillo y P.F = 128/130°C

4.- Fenoles

En la parte experimental, determinaciones químicas, se dijo que en la esencia total se había encontrado un porcentaje de 2,68 p/p en la esencia proveniente de las cercanías de la Capital Federal y 7,88 p/p en la proveniente de la provincia de Córdoba.

Teniendo en cuenta este antecedente se trató de identificar esos fenoles en las fracciones 12, 13 y 14 (residuo de columna), previo aislamiento del mismo mediante solución acuosa de K.OH N. Los fenatos solubles separados se trataron con ácido mineral para liberar los fenoles y estos fueron identificados como 3-5 Dinitrobenzoatos. Se usó como reactivo cloruro de 3-5 Dinitrobenzoilo B.D.H., purificado con benzol en caliente. En la obtención de los derivados correspondientes se siguió el método de Reichstein (31) modificado por Clavet (32), usando dimetil anilina pura en lugar de piridina y la recristalización se hizo por disolución en pequeño volumen de benzol y dilución con 10 ó más volumenes de eter de petróleo liviano.

Cada uno de los precipitados alcalinos obtenidos se recristalizó el número de veces necesario como para obtener cristales suficientemente puros que dieran un punto de fusión constante.

Fracción Nº	P.F del 3-5 dinitro benzoilo
12	108ºC correspondería a orto etil fenol
13	94/95ºC
14	85ºC

En esta última fracción investigada, la 14, se sospechó la existencia de mezcla de alcoholes y fenoles, por lo que se procedió a una segunda separación siguiendo la técnica que se detalla.

Se trató la fracción con solución acuosa de K.OH al 5% con lo que los fenoles pasaron a fenatos solubles.

Se extrajo la fracción que no había reaccionado con eter de petróleo. Se acidificó con SO_4H_2 al 5% para transformar los fenatos en fenoles.

Se extrajeron los fenoles con eter de petróleo y luego se eliminó este por evaporación a B.M.

Se procedió a obtener los 3-5 dinitro benzo derivados siguiendo la técnica de Reichstein.

P.F obtenido = 121/122°C

Por recristalizaciones sucesivas se llegó a un punto de fusión algo superior, 130°C

5.- Componentes alílicos

En la fracción 14 (residuo de columna) se investigaron componentes alílicos por formación de un complejo oxicloruro mercúrico de acuerdo a la técnica general aplicada principalmente a la separación de safrol del aceite esencial, método de Ikeda Takeda (33). Se obtuvo un precipitado que se redisolvió en gran volumen de agua a ebullición, se filtró en caliente y dejó enfriar agregando solución de cloruro de sodio para favorecer la recristalización del complejo. Este tiene un punto de fusión alto próximo a 157°C. Se destruyó el complejo con HCl diluido, recuperó el componente alílico por extracción con eter sulfúrico y usó esa solución para preparar un derivado bromado con fines de identificación de aquel. El derivado bromado obtenido funde a 105/108°C.

Los componentes alílicos son en su mayor parte fenoles o eteres de fenoles. En este caso se trata posiblemente de un eter de fenol ya que es insoluble en ácido. El eter de fenol cuyo derivado bromado tiene un punto de fusión más próximo al hallado (108°C) es la croweacina ("croweacin") (34)

V RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Resumen

Antecedentes

Lugar de cultivo	Provincias de Bs.As. y Córdoba
Método de obtención	Destilación por arrastre con vapor de agua. Extracción con eter sulfúrico
Rendimiento	4,8 % p/v

Características físicas

Caracteres organolépticos

Olor	Recuerda al pimiento
Color	Amarillo pálido
Aspecto	Oleoso límpido y brillante
Sabor	Picante

Peso específico a 20°C = 0,8572

Indice de refracción (Abbe) $n_D^{21,7}$ 1,4781

Desviación polarimétrica (polarim.Lippisch) α_D^{20} = + 50,4

Absorción en el ultravioleta (sol. al 5°/ooo en etanol) — Presenta 3 máximos de extinción

245 m u : E = 2,8
270 m u : E = 4,0
290 m u : E = 0,81

Absorción en el ultravioleta (sol. al 3°/oooo en etanol sobre esencia desfenolada) — Presenta 1 máximo de extinción

225 m u : E = 1,42

Leve extinción

265 m u : E = 0,22

Destilación analítica a presión reducida: Se obtuvieron 13 fracciones un residuo de columna (fracción Nº 14) y un residuo de balón operando entre 37 y 73°C de temperatura y una presión entre 29 y 17 mm de Hg.

Determinaciones químicas

Indice de ácido = 0,28

Indice de ester = 20,96

Indice de saponificación (en frío) = 8,55

Alcoholes libres totales expresados en Terpineol = 6,4 %

Alcoholes libres totales expresados en Oxhidrilo alcohólico = 0,71 %

Fenoles = 2,68 p/p

Indice de refracción de los fenoles totales (Abbe)

I E a 20°C = 1,5020

Componentes identificados

Hidrocarburos

β Pineno

d-Felandreno

Posible presencia de β felandreno

Esteres

Formiatos de 3 metil pentanol

Formiatos de terpineol

Alcohol libre

Terpineol

Compuestos carbonílicos

Cetonas: Posible presencia de metil heptenona en fracción 1

Posible presencia de metil nonil cetona en fracción 8

Posible presencia de otra cetona en fracción 14

Aldehidos: Presentes en fracciones Nos. 1, 8 y 14

Fenoles

Orto etil fenol (como fenol principal)

Otro fenol no identificado en menor proporción

Compuestos alílicos

Podría tratarse, por el derivado bromado obtenido, de croweacina (en fracción Nº 14)

No se ha podido identificar la presencia de carvacrol que se menciona en estudios anteriores de esencia de bayas.

VI CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre el aceite esencial de bayas de Schinus Molle cultivado en los aledaños de la Capital Federal confirma la existencia de componentes identificados anteriormente por otros autores, en especial el felandreno.

En cambio no se ha encontrado carvacrol pero se ha podido identificar la presencia de otro componente fenólico principal, el orto etil fenol. Además contiene otro fenol en menor proporción no identificado.

Se han identificado esteres y terpineol, así como también demostrada la presencia de varios componentes carbonílicos y un componente alílico que otros autores no mencionan

---oooOooo---

Adolfo Fuentes C. Baudinel

VII BIBLIOGRAFIA

(1) - Wettstein Richard - Tratado de Botánica Sistemática (página 269) 1944

(2) - Parodi Lorenzo R. - Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería (pág. 552) 1959

(3) - Wettstein Richard - Tratado de Botánica Sistemática (pág.768) 1944

(4) - Wettstein Richard - Tratado de Botánica Sistématica (pág.775) 1944

(5) - Cozzo Domingo - Arboles para parques y jardines (pág.206) 195

(6) - Cabrera Angel L. - Revisión de las anacardiaceas austroamericanas - Universidad Nacional de La Plata (pág.7) 1938

(7) - Fester Gustavo A y Martinuzzi Enzo A - Esencias volátiles Argentinas (pág. 129) 1955

(8) - Tortorelli y Lucas A - Maderas y Bosques argentinos (pág.524) 1956

(9) - Anales de la Sociedad Rural Argentina (pág.9) marzo 30 de 1868

(10) - Guenther E. The Essential Oils (pág. 166-Vol.5) 1952

(11) - Gazzeta chim. ital. 14 (pág.204) 1884

(12) - Arch. Pharm 235 (pág. 589) 1897

(13) - Nachr. K. Ges. Wiss Göttingen 1905

(14) - Guenther Ernest - The essential oils (pág. 236 y siguientes vol. 1) 1948

(15) - Montes Adolfo L - Productos aromáticos (pág. 65 y siguientes) 1952

(16) - Glasstone - Textbook of Physical Chemistry 1946

(17) - Huntress E H y Mulliken S.P. Identification of Pure Organic Compounds 1941

(18) - Guenther E - The Essential Oils (volII pág.54) 1949

(19) - Guenther E - The Essential Oils (vol. V pág.165) 1952

(20) - Wallasch O. Annalen 245, 251 (1888)

(21) - Frydman B., Montes A.L., Troparevsky A. Anal. de la Asociación Química Argentina (45 - 218) 1957 -

(22) - Guenther E. The Essential Oils (vol. 5 pág. 667) 1952

(23) - Guenther E. The Essential Oils (vol.II pág. 162) 1949

(24) - Guenther E. The Essential Oils (vol.II pág. 768) 1949

(25) - Guenther E. The Essential Oils (vol.II pág. 46) 1949)

(26) - Guenther E. The Essential Oils (vol.II pág.785) 1949

(27) - Guenther E. The Essential Oils (vol.II pág. 42) 1949

(28) - Goodway N.F. y West T.F. J.Soc. Chem. Ind. 56, 472 T 1937

(29) - Grignard V, Dupont G, Locquin R - Traité de Chimie Organique (Tomo IX pág. 14) 1939

(30) - A.O.A.C. 6a. Edición (pág. 535) 1945

(31) - Reichstein T. Helv. Chem. Acta 9, 800 1926

(32) - Clavet E.E. Tesis doctoral F.C.E.F. y N. Nº 679 1951

(33) - Guenther E. - The Essential Oils (vol. II pág. 527) 1949

(34) - Guenther E. - The Essential Oils (vol. II pág. 533 1949