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

# Composición del aceite esencial de Laurus nobilis de la Provincia de Buenos Aires

Mañé, Pedro Alberto Francisco

1949

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:
Mañé, Pedro Alberto Francisco. (1949). Composición del aceite esencial de Laurus nobilis de la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0594_Mane.pdf

Cita tipo Chicago:
Mañé, Pedro Alberto Francisco. "Composición del aceite esencial de Laurus nobilis de la Provincia de Buenos Aires". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0594_Mane.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, FISICAS Y NATURALES

Escuela del Doctorado en Química

T.
47

# COMPOSICION
# del
# ACEITE ESENCIAL DE LAURUS NOBILIS
# de la
# PROVINCIA DE BUENOS AIRES

PEDRO ALBERTO Fco. MAÑé

Tesis: 004

TESIS DE DOCTORADO

1949

PADRINO DE TESIS: Doctor Adolfo L. Montes

A MIS PADRES

Constituye este trabajo un nuevo aporte al conocimiento de las propiedades y composición de los aceites esenciales provenientes de plantas cultivadas en nuestro país, y lo he realizado bajo la dirección del Dr. Adolfo L. Montes, Prof. Adj. Asist., en el Laboratorio de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales a cargo del Profesor Dr. Pedro Cattáneo.

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. Montes por la distinción con que me ha honrado al padrinar mi tesis, y reconocer el valioso asesoramiento que en todo momento me dispensó, como así también destacar que he consultado, con gran provecho, sus manuscritos -que sobre aceites esenciales- preparó con motivo de las clases que dictara en su condición de Prof. Adj. Asist., y que gentilmente puso a mi disposición.

Finalmente, debo expresar mi reconocimiento a todas aquellas personas que de una u otra manera han hecho posible la realización de este modesto trabajo.

## TEMARIO


Pág.

I.- Descripción botánica..... 1

II.- Características y composición de los aceites esenciales de Laurus nobilis..... 3

III.- Propiedades físicas y características de las especies químicas constituyentes de la esencia..... 7

IV.- Métodos de extracción de los aceites esenciales..... 15

V.- Antecedentes del material usado y método de extracción empleado..... 18

VI.- Determinaciones físicas..... 20

VII.- Determinaciones químicas..... 26

VIII.- Determinaciones especiales. Aislamiento, caracterización y dosaje de los componentes principales..... 34

IX.- Resúmen de las propiedades físico-químicas y composición del aceite esencial estudiado..... 41

X.- Comparación de la esencia estudiada con la de otros países registrada en la bibliografía..... 42

XI.- Conclusiones..... 46

XII.- Bibliografía..... 48


-o-o-o-o-o-o-

## ESTUDIO BOTANICO

**Laurus nobilis, L.**, Laurel común, Laurel noble

**Clasificación:**

Según R. Wettstein (1):

**Ramo:** Cormophyta

**División:** Anthophyta (Fanerógamas)

**Subdivisión:** Angiospermae

**Clase:** Dicotyledóneas

**Subclase:** Choripetaleae

**Orden:** Polycarpicae

**Familia:** Lauraceae

**Descripción.-**

Es una planta originaria de Siria, Palestina, Mesopotamia, Turquía asiática, etc., y desde muy antiguo difundida y cultivada en la región mediterránea. Arbusto o árbol hasta de 8 m. de altura, de hojas perennes, coriáceas, esparcidas, con inflorescencias axilares de pedúnculos cortos; las flores son hermafroditas o masculinas y femeninas. El perigonio tiene el tubo corto y cuatro lóbulos. En las flores masculinas y las hermafroditas hay 12 estambres en tres verticilos, llevando generalmente los filamentos una glándula. En las flores femeninas hay cuatro estaminoideos. El estilo es corto y las antenas tienen tres aristas. El fruto es una drupa(2).-

Las hojas de laurel (3) tienen hasta 10 cm. de largo por 5 cm. de ancho, son lanceoladas o lanceolado-alargadas, estiradas en punta roma, y en la base estrecahdas en un pecíolo corto, enteras en el borde que es engrosado y ondulado, coriáceas, lampi-

ñas y quebradizas. El nervio medio y los laterales sobresalen mucho en ambas caras; tienen color verde amarillanto claro y en las dos caras forman una red fina manifiesta. La cara superior es verde oscura, lustrosa, a menudo pardusca; la inferior es mate y de color más claro. Debido a las numerosas celdas oleíferas, la hoja, examinada a la lente o por transparencia aparece finamente puntillada. Tiene olor y sabor a especias.

Caracteres microscópicos (Corte transversal): la epidermis tiene la cutícula recia; solo existen estomas en la cara inferior. En el mesofilo, junto a la cara superior, hay dos-tres filas de células en empalizada y debajo tejido esponjoso fofo. Se observan grandes celdas oleíferas esféricas, con pared suberificada, y que contienen una esencia incolora; son sobre todo abundantes en el tejido en empalizada, en su límite inferior con el tejido esponjoso y en el parénquima de paredes gruesas del nervio principal. Por encima ypor debajo del haz vascular colateral del nervio medio hay una capa de fibras esclerenquimatosas muy lignificadas. En las dos caras, entre la epidermis y la capa de refuerzo, hay tejido colenquimatoso que interrumpe el mesofilo. No hay cristales. Las células del mesofilo contienen tanino junto con clorófila.

-o-o-o-o-o-o-

## CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS Y COMPOSICION DE LOS ACEITES ESENCIALES DE HOJAS DE LAUREL.

El aceite esencial de laurel se obtiene de las hojas del Laurus nobilis, L. y no debe confundirse con el aceite de laurel cerezo. Se lo extrae principalmente en el Sur de Europa, en la zona mediterránea donde se cultiva la planta.

Es un líquido incoloro o ligeramente amarillento que tiene un olor agradable, parecido al olor del eucaliptol, y se asemeja-en su sabor- al del aceite de cajeput, siendo además dulzaíno( 4 ).

Wallach fué de los primeros investigadores del aceite y en 1889 encontró l-pineno y cineol( 5 ). Tambien se constató la presencia del felandreno( 6 ).

Thoms y Molle( 7 ) identificaron los ácidos acético, isobutírico e isovalérico en estado libre, agitando la solución etérea del aceite con $CO_3Na_2$. Los ácidos combinados son el acético, valérico y caprónico. Contiene alrededor de 1,7 % de eugenol libre y 0,4 % de ésteres de eugenol( 4 ). El cineol está contenido en un 50 %.

Se identificaron el geraniol, el terpineol y el linalol. Este último se identificó( 4 ) sobre 21 gr. de la fracción que destila a 67-85º a 4 mmHg, con Na y Anhídrido ftálico. Removidas las impurezas se regeneró el linalol, oxidó a citral y determinaron sus constantes.

El metileugenol se encontró en la fracción 240-250º por oxidación a ácido verátrico.

A continuación se transcribe un cuadro comparativo que ilustra sobre las propiedades y composición del aceite:

CUADRO DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS Y COMPOSICION DE LOS ACEITES ESENCIALES DE HOJAS DE LAUREL:-

| | Ullmann (8) | Finnemore (4) | P.H.v.Itallie (9) |
|---|---|---|---|
| Rendimiento(%) | 1-3 | | |
| Densidad($d_4^{15}$) | 0,915-0,932 | 0,915-0,940 | 0,910-0,944 |
| Rotación óptica($a_D$) | -15 a -18 | -5º40'-21º40' | -4º40'-21º40' |
| Indice refracción($n_D^{20}$) | 1,467-1,477 | 1,4652-1477 | 1,460-1,477 |
| Solubilidad alcohol: | | | |
| de 80º | 1-3 | 2 | 1-3 |
| de 70º | - | 10 | |
| Indice acidez | hasta 3 | hasta 2,2 | hasta 3 |
| Indice éster | 28-50 | 21-49 | 21-55 |
| I.éster desp.acet. | 58-78 | 36,2-95,6 | 36-96 |
| Esteres (%) $C_{10}H_{17}O,OC.CH_3$ | | | |
| Alcohol total (%) $C_{10}H_{18}O$ | | | |
| Alcohol libre (%) | | | |
| Cineol(%) | sí | aprx.50 | sí |
| Eugenol libre(%) | sí | 1,7 | sí |
| Acetileugenol(%) | | | |
| Metileugenol(%) | sí | sí | |
| Pineno | l-a | l- | a- |
| Felandreno | ? | | no |
| Geraniol | sí | sí | |
| Linalol | l- | sí | |
| Terpineol | | | |
| Esteres | a,v,c, l,g,e. | a,v,c l,g,e. | |
| Acidos | a,i,is. | a,i,is. | |

Cont. del CUADRO

| | Redgrove(10) | de Crimea(11) | de Cáucaso(12) |
|---|---|---|---|
| Rendimiento (%) | | 0,67 | 0,56 |
| Densidad($d_4^{15}$) | | $d^{20}$0,9136 | 0,9332 |
| Rotación óptica($a_D$) | | -16,37 | -18º06' |
| Indice refracción($n_D^{20}$) | | 1,4705 | 1,4682 |
| Solubilidad alcohol: | | | |
| de 80º | | | |
| de 70º | | | |
| Indice de acidez | | 1,65 | 0,44 |
| Indice de éster | | 30,57 | 42,90 |
| I.éster desp.acet. | | 51,86 | 63,37 |
| Esteres(%) $CH_3CO.OC_{10}H_{17}$ | | | |
| Alcohol total(%) $C_{10}H_{18}O$ | | | |
| Alcohol libre(%) | | | |
| Cineol(%) | 50 | | |
| Eugenol libre(%) | sí | | |
| Acetileugenol | | | |
| Metileugenol | | | |
| Pineno | | | |
| Felandreno | a- | | |
| Geraniol | sí | | |
| Linalol | l- | | |
| Terpineol | l-a | | |
| Esteres | a,v,c | | |
| Acidos | a,i,is. | | |

Continúa

Cont. del CUADRO

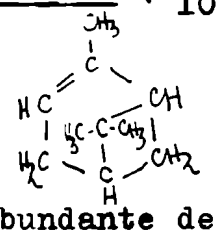
| | Hong-Kong (13) | Italia (14) | Italia (15) | Rusia(16) |
|---|---|---|---|---|
| Rendimiento(%) | | 1,28 | | 0,38 a 1,38 |
| Densidad($d_4^{15}$) | 0,940 | $d_{15}^{15}$0,9207 | 0,920-0,930 | 0,9128-332 |
| Rotación óptica($a_D$) | -5º21' (a 20º) | $a_D^{24}$-18º35' | -13º a -21º | -14 a -23,26 |
| Indice refracción($n_D^{20}$) | | $n_D^{18}$1,4712 | 1,465-1,480 | 1,4641-4722 |
| Solubilidad en alcohol: | | | | |
| de 80º | | 1,1 | 1-1,5 | 0,2-1,2 |
| de 70º | | 10,5 | | |
| Indice acidez | | 2,1 | | 0,44 a 4,26 |
| Indice éster | | 37,2 | | 30,57-59,0 |
| I.éster desp.acet. | | 83,7 | | 51,86-70,5 |
| Esteres(%) $CH_3CO.OC_{10}H_{17}$ | | 13,02 | | |
| Alcohol total(%) $C_{10}H_{18}O$ | | 23,19 | | |
| Alcohol libre | | 12,95 (geran.terp.) | | |
| Cineol(%) | | 45 | 35-45 | 50-53,8 |
| Eugenol libre(%) | | 0,53 | sí | Fenoles to- |
| Acetileugenol(%) | | 1,1 | | tales:4-6,0 |
| Metileugenol(%) | | 3 | | |
| Pineno | | 12% | a- | a- |
| Felandreno | | y sesquit. 3-4 | sí | no |
| Geraniol | | sí | sí | |
| Linalol | | | sí | |
| Terpineol | | sí | sí | |
| Esteres | | a. | a,v,c. | |
| Acidos | | | | |

Aclaraciones: Esteres: a, acético; v, valeriánico; c, caprónico; l,linalol; g, geraniol; e, eugenol. Acidos: a, acético; i, isobutírico; is., isovalérico.- a- es alfa; b- beta; l- levo; d- dextro.

## Propiedades Físicas y Características más importantes de las Especies Químicas constituyentes de la Esencia de Hojas de Laurel.- (17)(18)(19)

1.- Hidrocarburos:

a-Pineno ($C_{10}H_{16}$), terpeno bicíclico.



Es quizás el más abundante de los terpenos existentes en las esencias, ya con actividad óptica dextrógira o levógira, ya inactivo. Bajo la forma dextrógira se encuentra en la esencia de trementina del Pinus Halepensis, en la de ciprés, hinojo, romero,etc. En la modificación levógira en la esencia de Pinus Pinaster y geranio, petit-grain, espliego, poleo y en la esencia de l laurel. El i-pineno se encuentra en la esencia de limón, eucalipto, romero, salvia,etc.

Las propiedades del a-pineno son las siguientes:

l-a-pineno P.eb.: 155-156ºC; $D_{20}$: 0,858; $n_{20}$: 1,4655; $a_D$: -48º38'.-

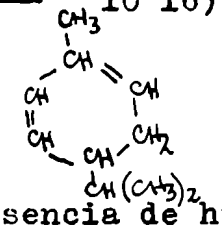
El a-pineno es un líquido incoloro, de olor a trementina; facilmente oxidable por le aire.

Se lo caracteriza produciendo el nitrosocloruro ($C_{10}H_{16}NOCl$)

Para obtenerlo (20) se mezclan 3 ml. de la esencia con 4 ml. de nitrito de amilo y 7 ml. de ácido acético cristalizable; se coloca el tubo en mezcla frigorífica, luego se agrega gota a gota y enfriando 7 ml. de mezcla 1;1 de HCl conc. y áć. acético cristalizable. Se deposita poco a poco el nitrosocloruro en forma de escamitas nacaradas que se separa y lava con alcohol. Se purifica por redisolución en cloroformo y reprecipita por metanol.

El nitrosocloruro de pineno funde a 103ºC y es inactivo disuelto en cloroformo.

<u>a-Felandreno</u> ($C_{10}H_{16}$), terpeno monocíclico



Se halla en la esencia de hinojo amargo y de aneto. Posee los siguientes caracteres: P.eb.: 173-174 (a 174 mm.Hg); $d_{15}$: 0,848; $a_D$: -84º10; $n_{20}$: 1,4769.- Es una especie química poco estable, que se polimeriza a la temperatura de ebullición. Para caracterizarle se utiliza su <u>nitrito</u>, que se prepara (21):

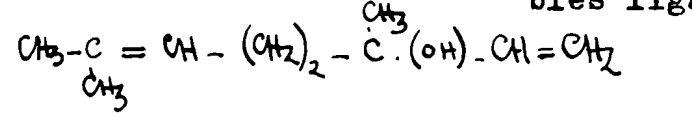
> Se disuelven 5 ml. de la fracción 170-175º de la esencia en 10 ml. de éter de petróleo;se vierte esta solución sobre otra de 5 gr. de nitrito de sodio en 8 g. de agua, y se añade poco a poco, agitando, 5 ml. de ácido acético cristalizable. Se recogen los cristales y se purifican, lavándolos con agua, despues con alcohol metílico; se disuelven luego en cloroformo y se reprecipitan con metanol o por mezcla de etanol y éter.

El nitrito de a-felandreno funde a 103-104 ºC.-

2.- <u>Alcoholes</u>.-

Son los más importantes en las esencias, en las que se encuentran en parte al estado libre, y en parte como ésteres, constituyendo los principios químicos más influyentes en su aroma.

<u>Linalol</u> ($C_{10}H_{18}O$), alcohol terciario con 2 dobles ligaduras.



El linalol se presenta en las dos modificaciones, dextro y levo. Se encuentra en grandes cantidades en los aceites de linaloe y de cilandro, y en menor cantidad en lasesencias de na-

ranjas dulces, rosas, néroli y pètit-grain; su éster acético o butírico son los más comunes. Las propiedades son las siguientes (no ha sido obtenido perfectamente puro): P.eb.:197 a 199ºC; $d_{20}$: 0,870 a 0,875; $n_D$: 1,4668 a 1,4690; $a_D$: -3 a -17º ó 9 a 13º.- Para caracterizarlo se lo puede transformar en citral por oxidación o formar el feniluretano.

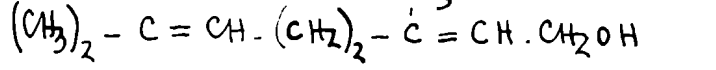
Transformación en citral: Se trata en frío 6 p. de la fracción 195-205ºC de la esencia con 12 p. de $Cr_2O_7K_2$ disuelto en 50 p. de agua y 10 p. de ácido sulfúrico; el producto de la reacción se arrastra por vapor de agua, y el citral formado se extrae por solución saturada de bisulfito, y luego se caracteriza por el método de Doebner (previamente se libera el citral con álcali): se disuelve en alcohol absoluto partes iguales del aldehido, de ácido pirúvico y de b-naftilamina. Se hierve el conjunto por 3 horas en b.m. con reflujo, y por enfriamineto se separa la combinación que se purifica con éter.

El ácido a-citril-b-naftilcinconínico funde a 197-200ºC y son láminas amarillas.

Preparación del feniluretano: De mezcla 2-3 g. de la parte de la esencia en que se busca el alcohol con un poco más de la cantidad teórica de isocianato de fenilo (con precaución por la toxicidad de esta sustancia y la acción irritante de sus vapores sobre la mucosa de los ojos) 2-3 g. son suficientes, y se deja la mezcla bien tapada dos o trés días, a la temperatura ordinaria; entonces se destapa, y se deja al aire hasta que desaparezca el olor picante del carbamilo, y a los dos o tres días, la masa cristalina producida se hierve repetidas veces con éter de petróleo, que disuelve la esencia en exceso y el fefeniluretano dejando insoluble la difenilurea que se forma. La solución etérea, por evaporación espontanea produce agujas largas, que se purifican por recristalización en alcohol acuoso.

El feniluretano de linalol funde a 65-66ºC.-

<u>Geraniol</u> ($C_{10}H_{18}O$), alcohol monovalente con 2 dobles ligaduras.



Es un isómero del linalol. Es el principal constituyente de palmarrosa (73 a 93%), de rosa (5 a 10%), y geranio (45%), citronella (30 a 40%); en pequeñas proporciones se encuentra en la de néroli, petit-grain,lavanda,etc. El geraniol puro, que es fácil de obtener por su propiedad de unirse al $Cl_2Ca$ anhidro dando un compuesto que no se altera por el alcohol,éter, benceno y cloroformo y que se desdobla por el agua en sus dos componentes, se presenta como un líquido incoloro, de olor a rosa, inactivo, que se altera la aire. Su P.eb.: 229-230º; $d_{15}$: 0,883 a 0,886; $n_D$: 1,4766 a 14786. El geraniol se puede identificar mediante:

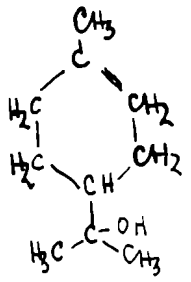
a) <u>La acción del $Cl_2Ca$</u> (22); triturando partes iguales de la esencia y de esta sal anhidra en polvo fino, se deja la mezcla bien uniforme bajo un desecador a baja temperatura; la masa sólida resultante se tritura, en pequeñas proporciones, con éter anhidro o con benceno, y se lava sobre un filtro hasta quitar los cuerpos extraños; tratando luego la sustancia sólida por el agua, la combinación se descompone, quedando disuelto el cloruro, y la esencia se arrastra por vapor.
Para que el procedimiento de resultado ha de haber en la muestra por lo menos 25 % de geraniol.

b) <u>Como geranilftalato de Ag</u>; se obtiene calentando en b.m. el geraniol con anhídrido ftálico en exceso; se quita por corriente de vapor la parte esencial restante, y el residuo fijo se agita con solución de $CO_3Na_2$, que disuelve el ácido geranilftálico formado; esta solución lavada con éter, se descompone con $SO_4H_2$ dil. y el líquido oleoso que se separa, disuelto por amoníaco diluido, se

precipita por $NO_3Ag$. Las agujas así formadas funden a 133ºC; son insolobles en el agua y solubles en éter, alcohol, benceno.

c) Formación del feniluretano (23); se calienta durante dos horas al b.m. 1 g. de aceite, 1,5 g. de cloruro de difenilcarbamina y 1,35 g. de piridina. El producto de la reacción se destila con vapor de agua y el residuo se recristaliza en alcohol. P.F.:88,2 ºC.-

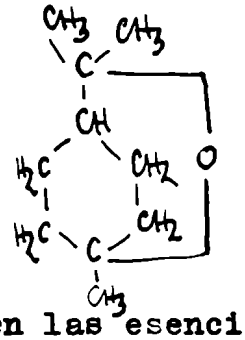
Terpineol ($C_{10}H_{18}O$)



La modificación dextrógira se encuentra en las esencias de naranja dulce, petit-grain, néroli, ciprés; como levógiro es muy raro encontrarlo. Los caracteres asignados al d-a-terpineol son: P.F.: 35º; P.eb.: 218-219º; $a_D$: 95º9'; $d_{15}$:0,9386 (en sobrefusión) $n_D^{20}$: 1,4827. Posee un fuerte olor a lilas. Se lo caracteriza por el feniluretano, fusible a 113º; por el nitrosocloruro que funde a 112-113º, etc.

3.- Oxidos.-

Cineol o eucaliptol



Es el único óxido que se encuentra en las esencias (24); en cambio se halla abundantemente repartido en ellas y forma parte muy considerable a algunas, v.gr. en la de Eucaliptus, en particular E. globulus (25) y en la esencia de Thymus mastichina o mejorana silvestre. Se halla citado en las siguientes esencias (además de la del laurel): ruda, mirto, romero, lavanda (33) aspic, salvia,etc.

Es fácil de extraer de la esencias que lo contienen en cantidad notable, como la de eucalipto o mejorana silvestre, separando por destilación fraccionada la porción que le corresponde y sometiéndola a fuerte enfriamineto.

Puro, es un líquido incoloro, de olor canforáceo, opticamente inactivo, que cristaliza por enfriamineto. P.solid. 1º aprox.; P.eb.: 176-177º; $d_{15}$: 0,928-0,930; $n_D^{20}$: 1,456-1,459 Soluble en 12 vol. de alcohol de 50º; 4 vol. del de 60º y 1,5 a 2 vol. del de 70º.

Forma el cineol numerosos compuestos de adición facilmente descomponibles; con el HCl y HBr gaseosos, con el $PO_4H_3$ siruposo, el iodol (tetraiodopirrol) y la resorcina, algunos de los cuales permiten caracterizarle y separarle de los demás principios químicos que lo acompañan.

Su reconocimiento se hace:

a) Por el iodol (Hirschsohn). Se disuelve en caliente un poco de iodol en unas gotas de la esencia, y se formarán cristales que, recristalizados en alcohol, funden a 112º.

b) Para aislar el cineol se puede utilizar la combinación bromhídrica, para lo cual se disuelve la esencia o fracción en su volumen de éter de petróleo; se enfría bien y se hace pasar HBr gaseoso, que formará un precipitado blanco cristalino que, enjugado a la trompa y lavado con éter de petróleo, funde a 56-57º y que, en contacto con el agua, se desdobla en cineol y HBr( 26).

c) Si hay mucho cineol es preferible emplear la resorcina. Triturada la fracción de la esencia con volumen igual de solución de resorcina al 50 %, se produce una sustancia cristalizada, que es la combinación de una molécula de resorcian y 2 de cineol. Esta sustancia, enjugada en la trompa y entre papel de filtro, funde alrededdor de 80º y se descompone por solución

de HONa, con lo que le cineol se separa.(27) Este compuesto es poco soluble en el agua y en el éter de petróleo.

d) La combinación molecular que forma con el $PO_4H_3$ (pág.32 )

4.- Acidos.

Acido acético

Está libre en pequeña cantidad en casi todas las esencias, siendo probablemente su origen la saponificación de los ésteres acéticos por el agua. La sal argéntica que por el agregado de $NO_3Ag$ se produce, recristalizada, deja por calcinación 64,65 % de Ag. Este medio de caracterización es general para los ácidos grasos. P.F.: 16,7º; P.eb.:118º.

Acido isovalérico

$$CH_3-\underset{CH_3}{C}-CH-CH_2-COOH$$

Se ha encontrado en la esencia de ciprés, geranio,etc. Líquido de olor a valeriana.

Acido valérico o valeriánico

$$CH_3-(CH_2)_3-COOH$$

Acido butírico

$$CH_3-(CH_2)_2-COOH$$

Acido caproico

$$CH_3-(CH_2)_4-CO.OH$$

5.- Esteres.

Los ésteres constituyen en gran medida a formar el aroma particular de los aceites esenciales. La identificación de estas sustancias no es posible hacerla por derivados característicos; solo la destilación fraccionada puede permitir su separación más o menos imperfecta; para identificarlos se recurre a los productos de su desdoblamiento: el ácido y el alcohol, desdoblamiento que en algunos se verifica por su destilación simplemente.

Acetato de linalilo($CH_3.COOC_{10}H_{17}$)

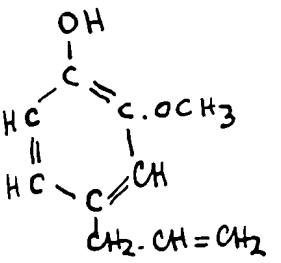
Muy comúne en las esencias; constituye el pricipio más abundante en las esencias de bergamota y lavanda. Líquido incoloro, de olor a bergamota. P.eb.:220º (con descomposición); $d_{15}$: 0,913; $a_D$: -6º35'; $n_D$: 1,451 a 1454. Soluble en 10-15 vol. de alcohol de 60º y en 3-5 vol. del de 70º.-

Acetato de geranilo($CH_3COOC_{10}H_{17}$)

Abundante en algunas esencias como las de néroli, petitgrain y lavanda. Líquido de olor parecido al anterior. P.eb.: 242-245º(con descomposición); $d_{15}$: 0,9174; $n_D^{20}$: 1,462; inactivo. Soluble en 7-10 vol. de alcohol de 70º.

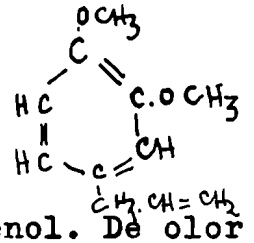
6.- Fenoles.

Eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$)




Se encuentra particularmente en las mirtáceas y en algunas lauráceas. En grandes cantidades en los aceites de clavo. Líquido de color amarillo débil, de olor fuerte a clavo y de sabor ardiente, opticamente inactivo. P.eb.: 252º(749,5 mmHg); $d_{14.5}$: 1,072; $n_D$: 1,5439. Se reconoce por el ester del ácido benzoico, F.F.: 69-70 que se prepara con cloruro de benzoílo.

Metileugenol




Es el éster metílico del eugenol. De olor semejante al eugenol. P.eb.: 244º; $d_{15}$: 1,038; $n_D^{20}$: 1,536.-

## METODOS GENERALES DE EXTRACCION DE LOS ACEITES ESENCIALES(28)

La extracción de los aceites esenciales puede realizarse por los siguientes métodos: por expresión, por destilación mediante vapor de agua, mediante extracción por disolventes orgánicos, por enfleurage en frío y por enfleurage en caliente.

1.- Por expresión: a)Mediante esponja.- Se recoge la esencia por expresión sobre una esponja que se prensa cuando está saturada; sepárase entonces dos capas, la esencia es la superior. Para aplicar este método es menester que el vegetal contenga grandes cantidades de esencia.- b) A la escudilla.- Se usa un vaso chato, de hierro esmaltado cuyo fondo está irizado de puntas de latón de aproximadamente 1 cm. En el centro hay una abertura a la que se adapta un tubo receptor de hierro esmaltado, cerrado abajo. El operario frota la corteza del fruto contra las puas y el líquido corre al tubo.- c) Con prensas hidráulicas o prensas a tornillo.

2.- Por destilación mediante vapor de agua.- Permite aislar el aceite sencial con el mejor rendimiento y tratar una cantidad grande de material. Suele operarse sobre material desmenuzado mediante cuchillas, trituradoras, pulverizadores especiales, etc. Se usan alambiques tipo Deroy, Schimmel u Otto. El destilado se recoge en vasos florentinos. Actualmente se usa un recipiente con dos orificios: el superior para esencias ligeras y el inferior para las pesadas. Las aguas de destilación son algunas veces de valor por contener en solución productos aromáticos (rosa, azahar) Hesse ha demostrado que el agua saponifica algunos esteres durante la operación. Acerca de este procedimiento se encuentra en la obra de Guenther(29) entre numerosas informaciones, las siguientes:

Según von Rechenberg pueden distinguirse en él tres variantes: a).Destilación por agua.- En ella el material está en contacto directo con el agua en ebullición, suspendido en ella; es el procedimiento mejor para los pétalos de rosa, almendras molidas, botones de naranjo, etc., que por la acción del vapor se apelmazarían. b) Destilación mediante agua y vapor.- El material está colocado dentro del alambique pero separado del agua que hierve mediante plato perforado u otro dispositivo; no es tocado por el agua pe-

ro sí atravesado por el vapor que no se recalienta. c) Destilación por arrastre con vapor.- El vapor es generado en recipiente aparte y llega a presión mayor que la del anterior.

Entre las tres variantes hay algunas diferencias en cuanto a la acción general del vapor, a saber: difusión de los aceites esenciales a través de las mambranas (hidrodifusión) , hidrólisis de algunos componentes y descomposiciones originadas por el calor; la destilación por vapor es más rápida, el riesgo de hidrólisis menor, el rendimiento bueno y la calidad tambien buena; los riesgos mayores son para la ebullición en el agua.

3.- Extracción mediante disolventes orgánicos.- Propuesta por Robiquet en 1735 y retomada por Nullon en 1855 que usó el éter dietílico; por Will en 1860 que preconizó el cloroformo; en 1863 por Egiot y en 1864 por Hinzele que preconizó aceites ligeros de petróleo. Se usan los aparatos de Naudin (para éter) o de Massegnon (para éter de petróleo). Cuando el procentaje en esencia es muy débil se tratan las flores mediante éter de petróleo de d: 0,65 hirviente y con el mismo éter se trata nueva cantidad de flores; se evapora luego a presión reducida o a temperatura ordinaria, obteniendo el concreto comercial que contiene además grasas y ceras. Este extracto es tratado con alcohol concentrado que disuelve la esencia y pequeñas cantidades de ceras que se precipitan por refrigeración; saturando con ClNa precipita la esencia. El benceno y el tolueno son usados v.gr. para separar la cumarina y el éter de petróleo para la fabricación de ceras perfumadas o esencias concretos.

El alcohol se uda especialmente para el tratamiento de productos secos obteniéndose tinturas diversas (de hojas, raíces, cortezas, resinas, etc.) muy usadas en farmacia y perfumería.-

4.- Enfleurage en frío.- Cuando el tenor en esencia es muy débil (jasmín, mimosa,etc.) se usan los procesos siguientes, basados en la propiedad de las grasas de absorber muy facilmente las emanaciones aromáticas de las plantas sin interrumpir completamente la vida de las flores, condición importante para flores como el jazmín, tuberosa,etc. cuya reserva de perfume, muy débil, se renueva constantemente mientras viven, :

a)Método de los "bastidores".- Se superponen láminas de vidrio montadas sobre marcos de madera. Se cubren las láminas con una capa de grasa purificada de riñón de buey o carnero, en ambas caras; se cubren las dos caras con las flores y se disponen así

25 a 30 marcos, de modo que las flores queden presas entre dos capas de grasa. Las flores siguen produciendo esencia que es absorbida. Se deja en contacto por 24 a 62 horas. Se reemplazan las flores hasta 50 veces para la misma grasa. Se obtiene así la"pomada esencial". Luego la esencia es extraída mediante alcohol.

Actualmente se tiende a reemplazar las láminas engrasadas mediante lienzos empapados de aceite. Las flores son prensadas entre dos telas. Se obtiene aceite bruto denominado "aceite antiguo" aceite perfumado" o "aceite fránces" del que se extrae el perfume.

b).- Método neumático de Piver.- Una corriente de aire va y viene sobre las flores; se cargan de emanaciones y atraviesan luego una serie de bastidores con grasa a la que se incorporan las esencias . Se obtienen asú aromas mucho mas delicadas.

c) Método al cárbon de madera, de Verley.- Las flores son puestas en contacto con carbón de madera o negro animal.Se renuevan las flores hasta saturación del carbón. Los perfumes son extraídos con alcohol . La ventaja es la inalterabilidad del carbón.

5.º Enfleurage en caliente.- Es una infusión de las flores en grasa caliente y fundida; luego se las prenda para extraer la grasa y de ésta se separa en frío la esencia mediante alcohol. Se usa para rosa y azahar. La parafina no sirve. La vaselina neutra se usa a 60ºC.

-o-o-o-o-o-o-

## ANTECEDENTES DEL MATERIAL USADO Y METODO DE EXTRACCION APLICADO

a) Antecedentes del material usado.-

Para la extracción del aceite esencial se utilizaron las hojas frescas de laurel pertenecientes a ejemplares de un mismo lote, de la zona de Luján, Provincia de Buenos Aires.

El material se recolectó durante los meses de octubre, noviembre y diciembre, a medida que se iba utilizando en la operación de extracción. Las hojas se despojaron totalmente de las ramas y tallos, conservando solamente su pequeño pecíolo, como es lógico. Este material fué prolijamente inspeccionado por temor de que estuviera contaminado con hojas u otras partes de vegetales extraños. Edad aproximada de los árboles: 20 años.-

En total se trabajaron 50 Kg. de hojas frescas.

b) Método de extracción aplicado y rendimiento.-

El aceite esencial se extrajo de las hojas por destilación mediante vapor de agua, método que permite aislar el aceite con el mejor rendimiento y tratar una cantidad grande de material. De las variantes del método de destilación mediante vapor de agua (p.15) se prefirió la destilación mediante agua y vapor, en el cual el material está colocado dentro del alambique pero separado del agua que hierve mediante plato perforado u otro dispositivo; no es tocado por el agua que hierve pero sí atravasado por el vapor que no se recalienta. En lugar del alambique se utilizó un autoclave modelo Chamberland, de 30 cm. de diámetro interno por 50 cm. de profundidad, en el que se colocó adentro, a 20 cm. del fondo, un trozo de alambre tejido de malla fina sostenido sobre un trípode de hierro que descasaba a su vez en el

fendo del autoclave; sobre esa malla de alambre se depositó la carga de hojas frescas. Del robinete de escape se hizo salir, convenientement4e ajustado, un tubo de vidrio que se comunica con dos refrigerantes de Liebig de 40 cm. colocados uno a continuación del otro; se recogieron los líquidos de destilación en un embudo separador colocado en el extremo de la serie de refrigerantes.

En cada operación de destilación de cargó el autoclave con unos 2 Kg. de hojas y 2 lt. de agua. Se recogió por cada 2 Kg. de hoja un litro de destilado. Se hicieron en total 25 operaciones de destilación.

Cada litro de destilado se trató con sal de cocina y luese decantó la capa aceitosa. El líquido restante se agotó con éter etílico y decantó. Se juntaron los líquidosetéreos de varias destilaciones y secaron con $SO_4Na_2$ anhidro; luego se sometieron a la evaporación en b.m. a baja temperatura para eliminar el éter. Por otra parte, los aceites obtenidos por decantación del destilado fueron tambien reunidos, secados con $SO_4Na_2$ anhidro y filtrados por papel de filtro seco.

La muestra de aceite esencial obtenida se conservó en un recipiente de vidrio, bien cerrado y resistente a la luz (color caramelo).-

Expresión del rendimiento:

De los 50 Kg. de hojas frescas, se obtuvieron 147 gramos de esencia, lo que representa 0,30 g por 100 gramos de hoja fresca.

-o-o-o-o-o-o-

## VI

## DETERMINACIONES FISICAS (30)

a).- Peso específico.-

Es un dato importante puesto que para cada aceite individual tiene límites relativamente próximas. Se define como la relación del peso de un determinado volúmen de aceite a 15ºC al peso de igual volumen de agua a 15ºC.

Debido a que los densímetros no son adecuados para determinar la 3ra. decimal y la balanza de Mohr Westphal requiera un volumen relativamente grande de líquido, se utilizó el método del picnómetro. Se disponía de uno de 25 ml. con termómetro de precisión, esmerilado en el cuerpo y con tubito lateral. En el momento de la determinación el termómetro marcaba 25ºC por lo que se decidió hallar la densidad a ésa temperatura.

Peso específico hallado: 0,908 a 25º/25º C.

Se han propuesto factores de corrección por grado de temperatura para determinaciones hechas a temperatura ambiente pero ellas varían de un autor a otro y solo son aproximadas ya que debieran se distintas para cada aceite. Bosart, del exámen de 42 aceites esenciales dedujo que el factor oscila entre 0,00070 y 0,00099 para esencias maturales. Efectuada la correspondiente corrección con el factor 0.0008, promedio de los dados, la densidad a 15ºC resulta 0,916.

Las densid des bajas indican aceites ricos en terpenos.

b).- Rotación óptica (o poder rotatorio o desviación polarimétrica).-

Tanto la rotación como el sentido de ella son importantes criterios para juzgar la genuinidad de la esencia. Por lo general la desviación observable es muy pequeña para los cambios de temperatura. Se trabajó con un polarímetro tipo Lippich, con luz de sodio, a 20ºC, y en tubo de 10 cm.

Desviación óptica obtenida: $a_D^{20} = -19º, 36$

c).- Indice de refracción.-

Es otro dato interesante para la identificación de estos productos.

Indice de refracción hallado: $n^D_{25ºC} = 1,4661$

Se da como factor de corrección por grado de temperatura centígrada 0,00045; Bosart, del examen de 54 esencias lo hace oscilar entre 0,00039 a 0,00049. El valor corregido a 20ºC resulta 1,4681.

d).- Solubilidad.-

Se expresa como el volúmen de alcohol de una determinada dilución necesario para disolver un volumen dado de esencia, a una temperatura determinada.

Los aceites esenciales son totalmente solubles en alcohol absoluto. La solubilidad en alcohol diluído varía según el contenido en terpenos (que bajan la solubilidad), y en compuestos oxigenados (que aumentan la solubilidad). La polimerización disminuye la solubilidad.

Ensayo de solubilidad: En una probeta graduada de 10 ml. se coloca 1 ml. de esencia, y se va agregando de a poco el alcohol de 70º hasta llegar a los 10 ml. Si antes se obtiene la solubilidad completa se anota el volúmen co-

rrespondiente. Si la dilución no es completa, se repite el ensayo con alcohol de 80º y anota el volúmen necesario hasta disolución completa.

Con alcohol de 70º, permanecía una ligera opalescencia; con el de 80º se necesitaron 2,5 ml. del mismo, a 25ºC.-

e).- Residuo de evaporación.-

Es un dato interesante el porcentaje del residuo por evaporación a 100ºc. Es útil tanto para descubrir adulterantes, como para juzgar si se trata de esencia obtenida por arrastre con vapor de agua o por extracción con disolventes.

Procedimiento: Se pesa al mg. un cristalizador Pyrex que se ha mantenido en desecador por 30 minutos; se pesa en él al cg. una cantidad conveniente de aceite (alrededor de 5 g) y se calienta sobre b.m. el tiempo necesario (alrededor de 5 horas para aceites volátiles), hasta constancia de peso.

Residuo de evaporación obtenido: 1,28 %

f).- Ambito de destilación.-

Interesa unas veces la cantidad que destila hasta una determinada temperatura, otras lo destilado en un cierto ámbito. Los resultados, sobre todo para el fraccionamiento, dependen del tipo de aparato usado, velocidad de destilación y grado de sobrecalentamiento de los vapores. El examen de las fracciones obtenidas es muy importante, siendo frecuente la determinación de las propiedades físicas y químicas, y el estudio de su olor. En general, para fraccionar conviene

empezar por la destilación a presión normal y seguir a la presión reducida para los componentes de alto punto de ebullición. Se da la siguiente técnica como satisfactoria para el fraccionamiento a presión normal.

> Procedimiento: Se colocan 50 ml. en un matraz Ladenburg de 100 ml. (tres bulbos) de las sigtes. dimensiones: esfera principal (balón propiamente dicho) de 6 cm. de Ø y los tres bulbos hacia arriba de 3,5 cm., 3,0 cm., y 2,5 cm. de diámetro respectivamente; la distancia desde el fondo del balón al tubo lateral 20 cm. Se calienta sobre baño de cuatro pulgadas de diámetro, en el que se usa glicerina, aceite de algodón o aceite mineral Seusará refrigerante Pyrex de camisa angosta o tubo al aire con alargadera que penetre en la ampolla graduada donde se recoge el destilado. Se usa termómetro corto tipo Anschütz o largo con termómetro auxiliar. Se agrgan trocitos de arcilla. Se calienta a unavelocidad de 1 gota por segundo.

El balón de Ladenburg utilizado tenía las sigtes medidas: balón propiamente dicho 4,5 cm., y los tres bulbos hacia arriba de 3,3 cm., 2,7 cm., 2,5 cm. respectivamente. La distancia desde el fondo del balón al tubo lateral: 16 cm. Se usó tubo al aire. La capacidad del balón: 50 ml. y la cantidad de aceite que se agregó: 25 ml.

| Fracciones: | ml. | ml.% ml. | Ind. de refrac. |
|---|---|---|---|
| Hasta 150º | 0,8 | 3,2 | 1,462 |
| De 150º a 170º | 2,4 | 9,6 | 1,462 |
| De 170º a 180º | 6,6 | 26,4 | 1,463 |
| De 180º a 200º | 8,4 | 33,6 | 1,464 |
| De 200º a 220º | 5,3 | 21,2 | 1,468 |
| De 220º arriba (residuo) | 1,3 | 5,2 | - |

Gráfico 1.-

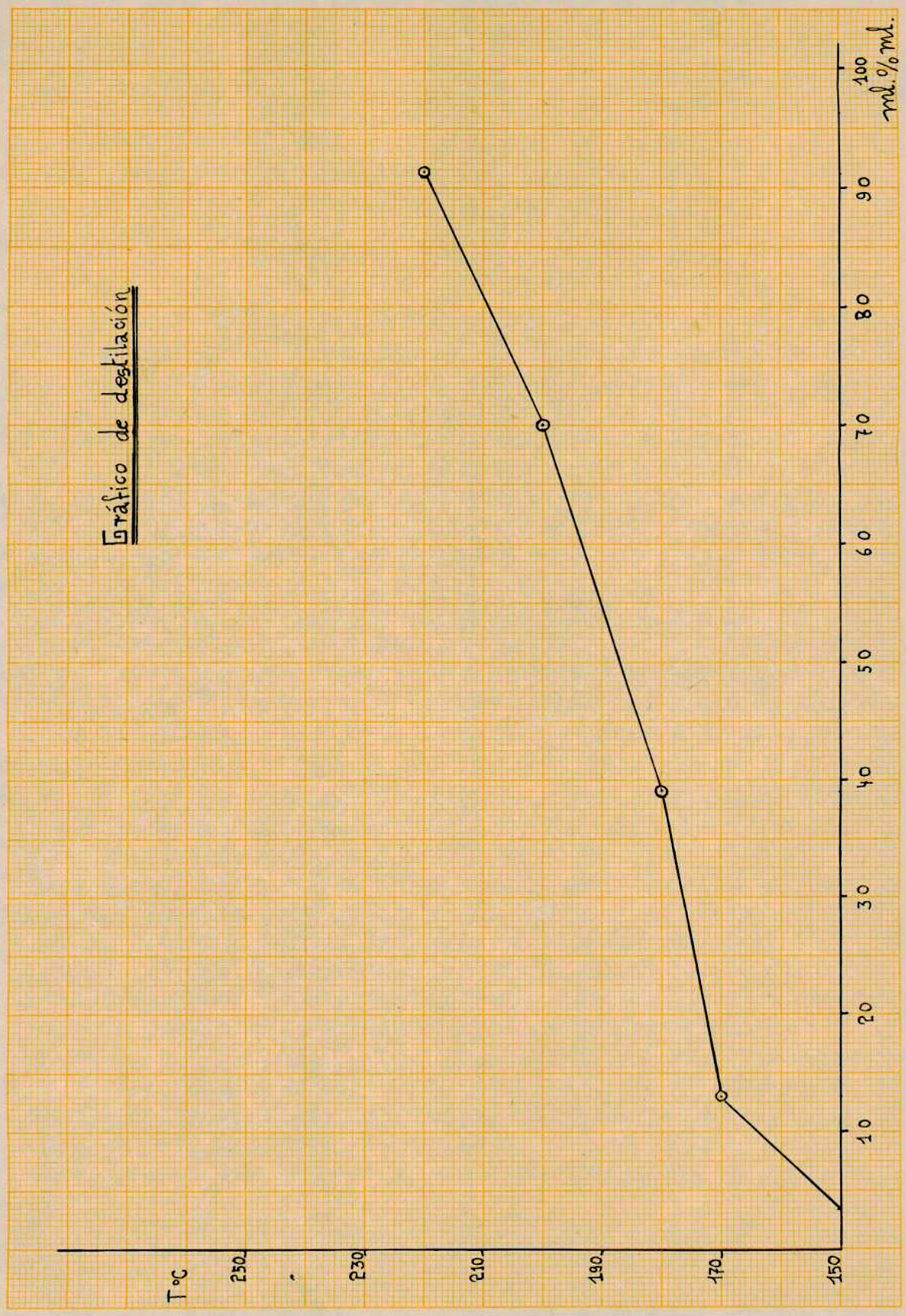


Gráfico de destilación
T °C
250
230
210
190
170
150
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ml. % ml.

g).- Espectro de absorción en el ultravioleta.-

Como nuevo elemento de juicio para la identificación delos aceites esenciales se está empleando la determinación del espectro de absorción en la zona ultravioleta (de 220 a 350$\mu\mu$)(41). En Liverpool(42)se han efectuado ya estudios de cierta amplitud sobre el tema. En el presente estudio se determinó el espectro de absorción usando un espectrofotómetro Beckman equipado con prisma y cubetas de cuarzo, perteneciente a la Fundación Campomar que gentilmente lo puso a nuestra disposición, efectuando la determinación el Dr. Alejandro Paladini.

La determinación se hizo usando una solución al 1o/oo de la esencia en alcohol etílico de 95º, disolvente el más conveniente por su escaso poder absorbente (43).

Se obtuvieron los siguientes valores:

| Long. de onda | Absorbancia | Long. de onda | Absorbancia |
|---|---|---|---|
| $\mu\mu$ | (o extinción) | $\mu\mu$ | |
| 240 | 2,28 | 295 | 0,254 |
| 245 | 1,38 | 300 | 0,189 |
| 250 | 0,858 | 305 | 0,148 |
| 255 | 0,790 | 310 | 0,119 |
| 260 | 0,840 | 315 | - |
| 265 | 0,938 | 320 | 0,053 |
| 270 | 1,00 | 325 | - |
| 275 | 1,05 | 330 | 0,038 |
| 280 | 1,04 | 335 | - |
| 285 | 0,882 | 340 | 0,030 |
| 290 | 0,527 | 345 | - |
| | | 350 | 0,023 |

Se construye el gráfico disponiendo las longitudes de onda (en$\mu\mu$) en abscisas y las extinciones o absorbancias (nueva nomenclatura(44) en ordenadas. (véase Graf. 2)

La curva presenta dos inflexiones: un mínimo a 255$\mu\mu$(E=0,790 y un máximo a 275$\mu\mu$(E= 1,05).-

Gráfico 2.-

Espectro de absorción en el ultravioleta (240 a 340 μμ)

de la esencia de Laurus nobilis

**Resumen de las propiedades físicas.-**

Rendimiento: 0,30 %

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

Rotación óptica ($a_D^{20}$): -19º36

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

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

ídem de 70º: 10 vol.

Residuo de evaporación: 1,28 %

Espectro de absorción: mínimo a 255 $\mu\mu$ (E=0,790)
máximo a 275 $\mu\mu$ (E=1,05)

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

## DETERMINACIONES QUIMICAS (31)

### 1.- Acidos.

La mayor parte de los aceites esenciales contienen solamente una pequeña cantidad de ácidos libres; expresándose, en consecuencia, tal contenido con el índice de ácido mejor que como porcentaje en un determinado ácido.

El índice de ácido se define como el número de mg. de HOK necesario para neutralizar los ácidos libres de 1 g. de aceite. En la determinación debe usarse álcali diluído puesto que algunos ésteres se saponifican en frío en presencia de álcali fuerte.

El índice de ácido aumenta a menudo cuando el aceite envejece, especialemnte si ha sido mal almacenado. La hidrólisis de ésteres y la oxidación de aldehidos favorecen ese aumento, como es lógico.

> Procedimiento: Se pesan exactamente unos 2,5 g del aceite en un matraz para saponificar de 100 ml; se agrega 15 ml. de alcohol de 95º neutro y 3 gotas de fenolftaleína al 1%. Se titulan los ácidos libres con solución N/10 de HONa acuosa. Se agita constantemente y considera punto final cuando la coloración rosada se mantiene por más de 10 segundos.

Mediante la siguiente fórmula se calcula el índice de ácido:

$$\text{Indice de ácido} = \frac{5{,}61 \times \text{ml HONa N/10}}{\text{peso del aceite en g.}}$$

Se prefirió pesar el aceite en un vasito de vidrio tarado y luego introducirlo en el balón de saponificar, dejándolo allí dentro durante la titulación.

Indice de ácido encontrado: 0,95

La determinación se hizo por duplicado y con 2,3 g de muestra.

Calculado en ácido acético mediante la fórmula general:

$$\% \text{ ácido libre} = \frac{M \times \text{ml álc.N/2}}{20 \times \text{peso aceit. en g}}$$ en donde

M, peso molecular del ácido, resulta:

% ácido libre hallado: 0,11
(como ác.acético)

2.- Esteres.

Es una determinación muy importante en el estudio de los aceites esenciales. Como en su mayoría los esteres son de ácidos monobásicos, el proceso de saponificación se representa así:

R-CO.OR' con HONa produce R-CO.ONa y R'.OH

en que R y R' pueden ser radicales alifáticos, aromáticos o alicíclicos.

Procedimiento: en un matráz álcali-resistente para saponificación de 100 ml., se colocan 1,5 g de aceite exactamente pesados. Se agregan 5 ml. de alcohol neutro de 95º y 3 gotas de fenolftaleína al 1 % y neutraliza la acidez libre con solución acuosa de HONa N/10. Se agregan 10 ml. de solución alcohólica N/2 de HONa medidos exactamente, se adapta un tubo de 1 m. de longitud y 1 cm. de diámetro como refrigerante y calienta a reflujo por 1 hora a b.m.. Se retira y deja enfriar por 15 minutos, titulándose el exceso de álcali con HCl N/2. Puede ser necesario el agregado de unas gotas de fenolftaleína. Se lleva un ensayo en blanco paralelo sin el aceite.

La forma más conveniente de expresar los resultados es mediante el índice de éster -Nro. de mg. de HOK necesarios para saponificar 1 g. de aceite- ya que, como son varias los ésteres presentes,no se justificaría expresarlos mediante el % de alguno de ellos.

$$\text{Indice de éster} = \frac{28{,}05 \times \text{ml OHNa N/2}}{\text{peso muestra en g.}}$$

Indice de éster hallado: 37,7

Con el objeto de tener una idea aproximada del % de ésteres en el aceite, es útil calcularlo como si solo existiera el acetato de geranilo(o linalilo) de P.M.:196,28 mediante la fórm.:

$\% \text{ éster} = \frac{a.m}{20.s}$ siendo a: ml. HONa N/2 usado en la saponificación, m: peso molecular deleśter, s: peso de muestra en gr.

% de acetato de geranilo (o linalilo) = 13,2

Para calcular el % de alcohol combinado, expresado como geraniol(o linalol) se aplica la fórmula: $\% \text{ alcohol comb.}: \frac{e.m}{561,04}$

siendo e: indice de éster, m: peso molecular del alcohol(154,25)

% alcohol combinado: 10,4 (geraniol o linalol)

Nota: cuando el contenido en aldehidos es muy alto, así como tambien el de fenoles, es necesario separarlos previamente para poder determinar los ésteres.-

3.- Alcoholes.

Se empleó el método de acetilación que se realiza con anhídrido acético y piridina.

> Procedimiento: Se usan 0,5-3,0 g de esencia, en balón de 125-150 ml. y agregando suficiente cantidad de mezcla de anhídrido acético y piridina(1:2) y llevando testigo en blanco. Se calienta en b.m. por 1/2 a 1 hora. Luego de enfriar se destruye el exceso de anhídrido acético con 50 ml. de agua y calentando 15 minutos. Se enfría y titula el exceso de anhídrido acético con OHNa N/1 o N/2. Se hace otro tanto con el testigo.

Se expresa el índice de acetilo como el número de mgr. de HOK necesarios para neutralizar el $CH_3CO.OH$ proveniente de la hidrólisis de 1 g de grasa previamente acetilada (o sea el

$CH_3CO.OH$ que se combinó con las funciones alcoholes).

$$\text{Indice de acetilo} = \frac{28,05 \times (N-n)}{p}$$ siendo:

N: ml. de OHNa N/2 gastado para el testigo; n: ml. de OHNa N/2 gastado para la muestra; p: peso de la muestra en gramos.

Indice de acetilo encontrado: 29,3

Para el cálculo aproximado de la cantidad de alcoholes libres en la esencia se utiliza la fórmula:

$$\text{\% alcohol en el aceite} = \frac{I.A. \times m}{561,04}$$ en que:

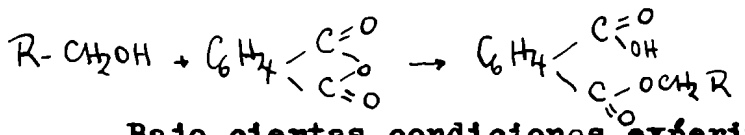
I.A.: indice de acetilo; m: peso molecular del alcohol. Considerando el linalol(o geraniol):

Alcohol libre (como geraniol): 8,06 %
o linalol

Alcoholes totales (alcohol libre más el combinado): 18,46 %

Determinación de los alcoholes primarios libres.-

El anhídrido ftálico reacciona con los alcoholes primarios formando un éster ácido:



Bajo ciertas condiciones experimentales (indicadas más abajo) la reacción requiere una temperatura de unos 100ºC para los alcoholes primarios; para los secundarios debe ser mayor aún y trabajar a reflujo; y los terciarios no reaccionan apreciablemente.

Es importante que el anhídrido no contenga ácido libre (si agitando 1 g de anhídrido con 10 ml. de benceno y calentando a 40ºC, la solución permanece límpida no hay cantidad apreciable de ácido libre).

Procedimiento: En un matráz de acetilación se colocan 2 g de anhídrido ftálico en plovo, exactamente pesado. Se agrga mediante pipeta 2 ml. de benceno. Se calienta en b.m. por 2 horas agitando frecuentemente.

Se deja enfriar durante 30 minutos, Se agrega 60 ml. HOK N/2 acuoso, exactamente medidos, se tapa y se agita por 10 minutos. Se titula luego el exceso de álcali con HCl N/2 usando fenolftaleína como indicador. Se lleva ensayo en blanco para calcular el anhídrido ftálico usado en la esterificación.

$$\text{Alcohol primario } \% = \frac{m(b-a)}{20 \cdot w} \quad \text{donde:}$$

m: peso molacular del alcohol; (b-a): ml. de HONa(o HOK) correspondientes al anhídrido ftálico consumido; w: peso de muestra.

Alcoholes primarios libre: 6,1 %
(geraniol)

4.- Fenoles.

El método clásico se basa en la formación de fenatos alcalinos solubles, por cantacto de los fenoles con solución de hidróxido alcalino, prefiriéndose el de K porque hay muchos fenoles cuyas sales de K son más solubles que las sódicas. Se debe tener en cuenta que los ácidos tambien se disuelven, como así tambien otros productos solubles en agua(alcohol, glicoles,etc.). Además la solución de fenoles es disolvente para otros componentes del aceite. Con éter se quita el resto del aceite y de la solución de fenolatos se liberan éstos por adición de $SO_4H_2$ diluído (1:3), se extrae con éter, que una vez evaporado, deja los fenoles puros (conviene secar antes con $SO_4Na_2$ anhidro).

Fenoles: 1,24 %

5.- Determinación del cineol.

Entre los métodos propuestos para determinar este componente, presente en distintas esencias, los mejores son los de Kleber y von Rechenberg, el de Cocking y el de Scammell.

a) M´etodo de Kleber y von Rechenberg.- En él se determina el punto de congelación del aceite mismo y de él se deduce el contenido en cineol, sin que interfieran en general los otros componentes oxigenados. Es difícil trabajar a tan bajas temperaturas como requiere el método, cuyo detalle es el siguiente:

> Procedimiento: Se colocan 10 ml. del aceite en un tubo de paredes gruesas provisto de camisa de aire o vacío. Se sumerge el tubo en mezcla de hielo y sal o de $CO_2$ sólido y acetona.

La verdadera temperatura de solidificación está entre aquella a la que aparecen los primeros cristales de cineol y aquella en que al permitir subir la temperatura se disuelven.

Se hacen varias determinacionespara obtener un buen resultado. Del contenido en cineol depende el punto de congelación que es: para 100% de cineol, 1,2ºC; para 99,4%, 1º; para 97,3%, 0ºC; para 73,7%, -13º; para 64,8%, -19º, etc.

Dado que el contenido en cineol de la esencia de hojas de laurel es alrededor de 50 %, se comprende que este método no es el indicado para dosarlo por las bajas temperaturas a que habría que llegar.

b) Método de Cocking.- El método del o-cresol presenta la ventaja de que los puntos de solidificación son sobre la temperatura ambiente. La aproximación según el autor es de 3 % (en más o en menos) para aceites de eucaliptus. Es el método oficial de la British Pharmacopoeia.

> Procedimiento: En un tubo de nesayos de paredes gruesas y de 15x18 mm. se colocan 3 g. del aceite, secado previamente con $SO_4Na_2$ anhidro, y 2,1 g de o-cresol fundido (debe ser puro y seco con p. f. superior a 30ºC). Se usa un termometro graduado al 1/5 ºC y agita para obtener la cris-

talización (anotar temperatura). Luego se calienta suavemente hasta que esté completamente fundido y entonces se introduce el tubo atraves de corcho en frasco de boca amcha que sirve como camisa de aire, manteniendo el termómetro sin que toque las paredes del tubo; se deja enfriar hasta que se inicia la cristalización o llegue a la temperatura antes anotada y entonces agítese vigorosamente con el termómetro, siguiendo en tanto sube la tempepatura. Se toma la mayor alcanzada como punto de solidificación. Se repite hasta obtener 2 lecturas que solo difieran en 0,1ºC.

El porcentaje de cineol se busca en las tablas preparadas al efecto (31). Como los resultados son más exactos cuanto mayor es la cantidad de cineol, conviene, si ésta es pequeña en la esencia, mezclarla con igual peso de cineol puro; entonces: Cineol % = 2x(% cineol en mezcla - 50).

<u>% de cineol en la esencia</u>: 45,7

c) <u>Método de Scammel</u> (modificado por Baker y Smith).- Se basa en la formación de un compuesto molecular del cineol con el $PO_4H_3$; del cual se puede luego separar el cineol por adición de agua.

<u>Procedimiento</u>: Se coloca 10 ml. de aceite en un vasito de 50 ml. y se enfría en baño de hielo y sal, se agregan por gotas 4 ml. de $PO_4H_3$ siruposo, mezclando bien, y luego se deja por 5 minutos para lograr la formación completa del compuesto de adición. Se agrega entonces 10 ml. de éter de petróleo (punto de eb.: aprox. 50ºC) previamente enfriado con hielo, mezclando bien. Se pasa entonces a un Buchner de 5 cm. de diámetro, enfriado, filtrando rapidamente la por-

ción no combinada. Pásase la torta a una placa porosa y distribúyesela con espátula en area de 6x8 cm. aproximadamente; se prensan con papeles de filtro. Se pasa a un "cassia flask" y se agrega agua caliente para descomponer el compuesto y luego para llevar el cineol a la parte graduada del cuello despues de enfriar a la temperatura ambiente.

6.- Hidrocarburos.- Véase pág. 37.

Resumen de las propiedades químicas:

Indice de acidez: 0,95

Indice de éster: 37,7

Esteres ($C_{10}H_{17}O.OC.CH_3$): 13,2 %

Alcoholes combinados ($C_{10}H_{18}O$): 10,4 %

Indice de acetilo: 29,3

Alcoholes libres ($C_{10}H_{18}O$): 8,06 %

Alcohol primario ($C_{10}H_{18}O$): 6,1 %

Alcoholes totales ($C_{10}H_{18}O$): 18,46 %

Fenoles: 1,24 %

Cineol: 45,7 %

-o-o-o-o-o-o-

# VIII

## DETERMINACIONES ESPECIALES

## AISLAMIENTO, CARACTERIZACION Y DOSAJE DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

Consideraciones generales.-

Una vez determinadas las propiedades físicas y químicas, se procedió a compararlas con los valores encontrados en la bibliografía para aceites puros normales; dado que estas propiedades no presentaron variaciones que fueran más allá de los límites normales -con lo que se descarta una posible contaminación accidental- se prosiguío con el examen químico del aceite con vistas a la investigación de los constituyentes principales.

Debido a la dificultad que entraña la extracción de la esencia, en pequeña escala, en el laboratorio -haciendo uso de un autoclave (como queda dicho, pág. 18)- y, además, al costo de la materia prima para la opefación, no fué posible obtener una gran cantidad de aceite; y ésta es la causa por la cual no han podido determinarse algunas componentes que se encuentran en pequeña proporción.

Es obvio que no se puede dar un procedimiento perfecto para el estudio de un aceite esencial. Del examen de las propiedades fisico-químicas del aceite se deduce un plan general para la investigación. Todo ácido libre o fenoles debe ser separado antes de cualquier tratamiento. Ocasionalmente pueden ser separados componentes sólidos(alcanfor,etc.) enfriando y filtrando o centrifugando. En general para el aislamiento y purificación de los distintos componentes es necesario recurrir a métodos químicos, en adición a los medios puramente fí-

sicos. En el caso del aceite de laurel se eliminó el cineol aprovechando el compuesto molecular que forma con el $PO_4H_3$, cose verá más adelante(pág.36)

Si bien la destilación fraccionada puede ser aplicada con buenos resultados para fraccionar el aceite en porciones enriquecidas en tal o cual constituyente y lograr así su aislamiento y caracterización, se prefirió, no obstante, aplicar una marcha general de separación basada en la función química mediante el tratamiento sucesivo con reactivos apropiados; la destilación, en general, exige cantidades considerables de aceite.

Se aplicó la marcha analítica descripta por Watties y Sternon (32) y aplicada con éxito por otros autores (33),(34) con ligeras modificaciones, como es lógido, debido a la distinta composición química de las esencias.

Para la identificación de los constituyentes individuales que han sido separados del aceite y purificados, se emplean dos procedimientos generales:

1º) La determinación de las propiedades físicas que compren de el punto de fusión (o de solidificación), el punto de eb., desviación polarimétrica, índice de refracción, y solubilidad en alcohol de varias graduaciones.

2do) La preparación de derivados convenientes, preferentemente compuestos sólidos de punto de fusión definido, capaces de ser purificados por recristalización. En muchos casos pueden usarse para la identificación compuestos obtenidos por oxidación, reducción o condensación.-

A continuación se da un esquema del procedimiento seguido:

Detalle de las operaciones realizadas.-

Se emplearon 100 ml. del aceite. Como primer paso en la investigación, se procedió a separar totalmente el cineol, para poder aplicar la marcha sobre el aceite libre de cineol. Esta separación se realizó mediante el procedimiento de Scammel, modificación de Baker y Smith, que se basa en la formación de un compuesto molecular del cineol con el $PO_4H_3$ y del cual se puede luego recuperar el cineol por adición de agua; la técnica ha sido ya descripta en el capítulo de determinacionesquímicas (pág. 32).

El aceite, libre de cineol, y disuelto en éter de petróleo, se lavó bien con agua para eliminar restos de $PO_4H3$ del tratamiento anterior, y secó con $SO_4Na_2$ anhidro.

Acidos libres

1) La solución en éter de petróleo se trató con una solución de $CO_3Na_2$ al 3 %, en varias porciones, con el objeto de neutralizar los ácidos libres que contenga la esencia y proceder a su separación y aislamiento. La solución alcalina, separada de la capa de éter de petróleo, se guardó aparte para continuar su análisis en conjunto con los ácidos liberados por saponificación, como se verá más adelante; se adoptó este criterio debido a la pequeña cantidad de ácidos libres presentes y su dificultad de identificación.

Fenoles

2) Luego se hizo el tratamiento con una solución de HOK al 5 %, en varias porciones, con el objeto de separar los fenoles. Esta solución se trató con $SO_4H_2$ (1:3), que produjo un enturbiamiento de la misma, y a continuación se

hicieron varias extracciones con éter etílico, que evaporado dejó un residuo oleoso y oscuro en el que se procedió a investigar los fenoles

Reacción de los fenoles (Liebermann): El reactivo es $NO_2K$ 2,5% en $SO_4H_2$ conc. Se trata 5 ml. de ésta solución con otro tanto de la solución acuosa de los fenoles. Una coloración parda que varía al verde por calentamiento confirma la presencia de fenoles.-

Aldehidos y cetonas

3) A continuación del tratamiento anterior se trató la muestra con solución al 5 % de sulfito de sodio neutro, en sucesivos lavados, con el objeto de eliminar los posibles aldehidos y cetonas. De esta solución se trató de poner en libertad esos posibles constituyentes, con HONa N., de sus compuestos de adición con el sulfito de sodio; luego se hicieron extracciones con éter etílico que se evaporó a continuación y dejó rastros de alguna sustanicia, en los que se investigaron los aldehidos por la reacción con $NO_3Ag$ (Tollens) que dió negativa.

Hidrocarburos

4) La solución madre, en éter de petróleo,que sufrió todos los tratamientos anteriores, se secó convenientemente con $SO_4Na_2$ anhidro, se filtró y calentó a baja temperatura para eliminar el éter. Con el objeto de separar los hidrocarburos se efectuó una destilación a 100 mm de Hg. y a la temperatura de hasta 110ºC, y recogió alrededor de 10 ml. deun líquido límpido y aromático. Sobre esta porción se procedió a caracterizar los hidrocarburos.

Caracterización del pineno: Se procedió a preparar los nitroso derivados de los hidrocarburos según la técnica detallada en la pág. 7 . Como los cristales separados no fue-

ron abundantes, se observaron directamente al microscopio sobre una gota de aceite fijo y se comprobó la presencia de cristales en forma de tablillas piramidales irregulares de nitroso cloruro de pineno.

Investigación del felandreno: Sobre otra porción del destilado de hidrocarburos se procedió a investigar el felandreno, para lo cual se trató de preparar su nitrito, según la técnica descripta en la pág. 8 .No fué posible confirmar la presencia de felandreno.

Las determinaciones físicas que sobre el destilado se efectuaron arrojaron los siguientes valores: P. eb.: 158ºC; $n_{20}$: 1,4677; $a_D$: 1,463 Porcentaje de hidrocarburos(terpenos): 10%

Acidos y alcoholes

5) El residuo de la destilación anterior se saponificó con solución de OHK 0,5 N. en alcohol metílico, en cantidad suficiente para saponificar los ésteres y mantuvo la muestra a b.m. durante 1,5 horas. Luego se destiló al vacío a baja temperatura para eliminar el alcohol metílico. Al resto, constituído por los alcoholes y las sales alcalinas de los ácidos, se le agregó agua en la que se disuelven las sales, y éter para solubilizar los alcoholes. Se separaron las dos fracciones y se comenzó, por separado, el análisis de cada una de ellas.

Acidos

La solución acuosa que contiene las sales alcalinas de los ácidos grasos se junta con la solución alcalina de los ácidos libres proveniente del tratamiento 1.- Estos líquidos se introdujeron en el aparato utilizado para la determinación de los ácidos volátiles, según el método de Leffmann-Beam y P

y Polenske (35); se acidificó con $SO_4H_2$ (1:4) y se destiló y recogió los 100 primeros ml. Sobre porciones de éste destilado se procedió a investigar los ácidos orgánicos.

Investigación del ácido acético: Técnica microquímica de Preigl, Zappert y Vazquez (36): En un micro-tubo de ensayos se evaporan unas gotas de la solución en presencia de $CO_3Ca$. Se sigue calentando el residuo en presencia de un pequeño papel de filtro impregnado en un reactivo muy sensible de acetona-nitroprusiato de Na, ácido acético y amoníaco. Se produce una coloración violeta (37). La reacción es característica del acético, p pues los homólogos superiores no la dan.

Además se realizaron las clásicas reacciones del ácido acétioo con el $NO_3Ag$ (precipitado blanco cristalino) y con el nitrato mercurioso (agujas cristalinas solubles en exceso de reactivo).

Investigación del ácido valeriánico: Con el $Cl_3Fe$ se produce un precipitado rojizo que por agitación se apelotona adquiriendo un aspecto resinoso (38).

## Alcoholes

La solución de los alcoholes totales en éter se calentó a b.m. y mediante la aplicación de un ligero vacío se eliminó el éter. El residuo es un líquido con olor a geraniol. Volumen obtenido: 14,5 ml.

Identificación del geraniol: Se lo identificó con anhídrido ftálico con el que forma el ftalato ácido de geranilo(39)

Procedimiento: Aproximadamente 2 gramos de la fracción se tratan con su peso de anhídrido ftálico y un volumen igual de benceno. Se calienta 1 hora a b.m. con refrigerante a reflujo, luego el resto bencénico se evapora y el

residuo tratado con HONa y agua tibia. Luego de enfriada, se agita la solución con éter para eliminar impurezas y enseguida los ésteres son liberados con solución diluída de HCl. Se trata con éter de petróleo a 25º. La solución etérea es entoncés concentrada, enfriada a -5ºC (hielo y sal) separándose el ftalato ácido de geranilo, que forma cristales rombicos que funden a 47 ºC.

Investigación del linalol: Reacción de Burgess (40): Unas gotas de la fracción se tratan con otras tantas de solución de $SO_4Hg$ al 10 % en $SO_4H_2$ al 25 % produce una coloración violeta muy marcada.

-.-.-.-.-.-

## Propiedades e identificación del cineol aislado

Descripción: Es un líquido incoloro de olor característico y aromático manifiestamente alcanforado y sabor picante y refrescante de especias.

Solubilidad: Es insoluble en agua y soluble en 5 vol. de alcohol de 60º. Es miscible en alcohol, cloroformo, éter, etc

Densidad: 0,924 a 25ºC

Punto de congelación: 0ºC

Escala de ebullición: 175º-177ºC

Indice de refracción: $n_D^{20} = 1,456$

Identificación: 1.- Se humedece la pared de un tubo de ensayos con el cineol y se hacen llegar vapores de bromo: se forman cristales de color rojo ladrillo ($C_{10}H_{18}OBr_2$).

2.- Agitando 1 ml. de cineol con 2 de sol. de resorcina(1:1) se forma una masa crist. sólida.

Reune las características exigidas por la Farmacopea Argentina y Norteamericana.-

-o-o-o-o-o-o-

## RESUMEN DE LAS

## PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESTUDIADO

Rendimiento: o,30 %

Densidad ($d_{15º}^{15º}$): 0,916

Rotación óptica ($a_D^{20º}$): -19º36

Indice de refracción ($n_D^{25º}$): 1,4661

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

íd. de 70º: 10 vol.

Residuo de evaporación: 1,25 %

Indice de acidez: 0,95

Acidos libres ($CH_3.CO.OH$): 0,1 %

Indice de éster: 37,7

Esteres: ($C_{10}H_{17}O.OC.CH_3$) 13,2 %

Indice de acetilo: 29,3

Alcoholes combinados ($C_{10}H_{18}O$): 10,4 %

Alcoholes libres ($C_{10}H_{18}O$): 8,06 %

Alcohol primario (libre) ($C_{10}H_{18}O$): 6,1 %

Alcoholes totales ($C_{10}H_{18}O$): 18,46 %

Fenoles: 1,24 %

Cineol: 45,7 %

Hidrocarburos (Terpenos): 10 %

Componentes identificados: a-pineno
cineol
fenoles
ácido acético
ácido valeriánico
geraniol
linalol

-o-o-o-o-o-o-

## COMPARACION DE LA ESENCIA ESTUDIADA CON LA DE OTROS PAISES REGISTRADA EN LA BIBLIOGRAFIA

Téngase a la vista el Cuadro de las propiedades físico-químicas y composición de la pág. 4,5 y 6 y el Resúmen de las propiedades físico-químicas etc. de la pág. 41.-

**Rendimiento.-**

En general suele expresarse en gramos de esencia por 100 gramos de materia seca utilizada en la extracción. Los límites más amplios son los que corresponden a esencias analizadas en Rusia (16): 0,38 a 1,38 %, aunque Ullmann (8) da de 1 a 3 %. El rendimiento que se encontróen el aceite estudiado es de 0,30 expresado en % de hojas frescas.

**Densidad.-**

El valor hallado $d^{15º}_{15º}$ = 0,916 sibien está comprendido dentro de los límites consignados en la bibliografía, es de los más bajos. Aceite de Hong Kong (13) 0,940, de Italia (14) 0,9207, de Cáucaso (12) 0,9332, aceites de Rusia $d^{20º}_{20º}$= 0,9128-0,932 y los consignados por Ullmann (8) 0,915-0,932 y Finnemore (4) 0,915-0,9405.

Las densidades bajas indican aceites ricos en terpenos; el aceite estudiado es, por lógica, un aceite rico en terpenos.

**Rotación óptica.-**

El valor hallado $a^{20}_{D}$= -19º36 es un valor alto que se encuentra dentro de los límites consignados por Finnemore (4) -5º40' a -21º40', P.H.Itallie (9) -4º40' a -21º40' y

los hallados en Rusia (16) -14º a -23º26, pero es mayor que el límite superior consignado por Ullmann (8) -15º a -18º.-

Indice de refracción.-

Comprendido también dentro de los valores normales, es : 1,4661. Siendo el menor valor consignado 1,460 por P.H. Itallie (9) y el mayor 1,480 hallado en Italia (15). Como se ve, se encuentra más próximo al valor más bajo; en general los valores son un poco más altos que el hallado: Crimea (11) 1,4705, Cáusaso (12) 1,4682 Italia (14) 1,4712, etc.-

Solubilidad en alcohol.-

La solubilidad de las esencias en alcohol diluído varía según el contenido en terpenos ( que bajan la solubilidad) y en compuestos oxigenados ( que aumentan la solubilidad) . La polimerización disminuye la solubilidad. De acuerdo con esto, según el valor hallado para la esencia estudiada, que es de 2,5 volúmenes de alcohol de 80º para 1 volúmen de aceite, y los hallados en Hong-Kong (13) 1,7 vol., Italia (14) 1,1 vol., Rusia (16) 0, a 1,2 Italia (15) 1 a 1,5 que indican todos mayor solubilidad, resulta que la esencia estudiada tiene menor solubilidad que las anteriores; lo que puede ser indicio de mayor riqueza en terpenos. No obstante, el valor hallado, se encuentra comprendido dentro de los límites consignados por Ullmann (8) 1-3 y por P.H. Itallie (9) que da también 1-3.

Indice de acidez.-

Se hallópor índice el valor 0,95 que es re-

lativamente bajo; Ullmann ( 8) y P.H.Itallie ( 9) hasta 3, Italia (14) 2,1 , Crimea (11) 1,65 aunque está comprendido dentro de los límites hallados en aceites de Rusia (16) 0,44 a 4,26 y es mayor que el de Cáucaso (12) 0,44.-

Indice de éster.-

Valor hallado: 37,7. Ocupa un lugar intermedio dentro de todos los valores consignados y coincide con el hallado en Italia (14) 37,2. Límites extremos: 21-55 Itallie ( 9), 28-50 Ullmann(8 ), 30,5-59,0 en Rusia (16).-

Indice de acetilo.-

Valor hallado: 29,3. Para relacionarlo con los valores consignados se expresará como índice de saponificación después de acetilar (índice de acetilo más indice de éster) aproximadamente 67,0, comprendido dentro de los límites establecidos.

Fenoles.-

El valor hallado es más bajo que los encontrados por otros autores. Hallado: 1,24 %, Italia (14) 4,63 %, Rusia (16) 4,63 %, etc. Se han citado en la bibliografía el eugenol, el acetileugenol y el metileugenol. Su caracterización exige trabajar sobre grandes cantidades de aceite. En el aceite estudiado se ha confirmado la presencia de fenoles.

Cineol.-

El contenido de cineol, 45,7 %, está dentro de los valores normales pués en Italia (14) encuentran 45 % y en Rusia (16) de 50 a 53,8. Otra cita de Italia (15) dá como límite inferior 35 % siendo el superior de 45 %.

Hidrocarburos.-

Todos los autores citan al pineno como representante más importante, y su presencia fué debidamente confirmada en la esencia estudiada; en cambio, no se ha podido descubrir la posible existencia del felandreno. En aceites de Rusia (16) tampoco se ha encontrado aunque en los de Italia (15) su presencia se ha puesto de manifiesto.y Ullmann y Finnemore lo citan como uno de los constituyentes del aceite.

Alcoholes.-

Se citan el linalol, geraniol y terpineol. Se ha confirmado la existencia de linalol y geraniol.

En las citas bibliográficas no se encuentran porcentajes de los mismos sino solamente la mención de su presencia. Las técnicas empleadas por esos autores se presume que deben estar contenidas en los artículos originales publicados en las correspondientes revistas, las que no han podido ser consultadas por no encontrárselas en las bibliotecas visitadas.-

Acidos.-

Se encontró ácido acético y valeriánico, citados por la generalidad de los autores.

-o-o-o-o-o-o-

## XI

## CONCLUSIONES

El estudio realizado ha permitido establecer las propiedades físico-químicas y composición del aceite esencial de hojas frescas de laurel provenientes de la Pcia. de Buenos Aires, zona de Luján, y cosechadas en los meses de octubre, noviembre y diciembre.

Las características halladas no se apartan de los valores límites normales consignados en la bibliografía, lo que demuestra que la esencia de laurel cultivado en esa zona no presenta ninguna propiedad extraordinaria o distinta de las obtenidas en otros lugares, sirviendo, más bien, para confirmar, una vez más, la exactitud de ésos valores normales.

No obstante, de la comparación realizada, se deduce que, sibien los valores de algunas de las propiedades coinciden con las obtenidas por un determinado autor, no sucede lo mismo con las otras propiedades del aceite que difieren apreciablemente de las halladas por ése mismo autor. Para establecer analogías entre los aceites provenientes de distintas zonas y deducir, luego, consecuencias sobre la influencia de la naturaleza del suelo, altitud a que la planta crece, intensidad de la luz solar, la lluvia y la temperatura (o sea, el clima) es imprescindible esteblecer el grado de madurez de la planta y la época del año en que se cosecharon las partes vegetales que sirven para la extracción. Estos dos últimos factores no han podido ser tenidos en cuenta por carecer de la correspondiente información bibliográfica, por lo que toda ten-

tativa de relacionar dichos aceites puede resultar arriesgado o inútil. Para establecer analogías es impreseindible verificar la igualdad del mayor número posible de condiciones.

Como quiera que sea, es innegable el valor que el análisis practicado pueda tener para relacionar sus resultados con los que se obtengan para esencias de ejemplares cultivados en ésa zona (o en otra de igual clima, etc.) siempre que se determinen debidamente el grado de madurez de la planta (aunque solo sea aproximadamente) y la época de la cosecha de las hojas.

Ha sido determinado el espectro de absorción en el ultravioleta, que puede servir como nuevo elemento de juicio para la identificación del aceite esencial de Laurus nobilis.

Finalmente, debe hacerse constar que el método de análisis aplicado para la separación de los constituyentes del aceite ha dado resultados satisfactorios, y demuestra el acierto de las modificaciones introducidas para éste tipo de esencia.-

-o-o-o-o-o-o-

Adolfo Fuentes  Pedro Juan

## BIBLIOGRAFIA


(1) Wettstein R. y Wettstein F.- Tratado de Botánica Sistemática (1944), p. 654.
(2) Hager.- Tratado de Farmacia Práctica (1942)t. 2, p. 1930.
(3) Planchon L. et Bretin P.L.- Précis de Matiere Médicale, París (1946), p. 577.
(4) Finnemore H.- The essential oils (1926), p. 334/5
(5) Ann. 95, 252 (1889) cf. Finnemore, obra cit..
(6) Haensel Geschäftsber, oct. 1907, march 1908 cf. J. Chem. Soc. (1908) cf. Finnemore, obra cit.
(7) Arch. der Pharm. 242, 161 (1904) cf. Finnemore, obra cit.
(8) Ullmann F.- Enciclopedia de Química Industrial, V,p177 Barcelona (1931).
(9) Van Itallie Philip H. and Ziehl Othon A.- Cf. Olsen, Van Nostrands Chemical Annual (1934) p. 514.
(10) Redgrove.- Spices and Condiments, Londres (1933) p. 251/2.
(11) Rutovskii B., Vinogradova I. and Kondratskii.- Arbeiten Chem. Pharmazent Inst. Moskaus Lief, 11, 59-86 (1925) cf. C. A. 20, 2717.
(12) Rotovskii B., Vinogradova I. and Kolotov G.- Obra cit. 11, 118-26 (1925) cf. C.A. 20, 2718.
(13) Anon. Bull. Imp. Inst., 11, 428-39 cf. C.A.
(14) Morani L. V., Ann. Chim. Applicata 16, 21-8 (1926)cf. C.A.
(15) Rovesti, Guido.- Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii vegetali, saponi. 23, 220-49 (1941)
(16) Rutovskii B.N., Makarova Zemlyavska N.N.- Trans. Soi. Chem. Pharm. Inst. Nº 19, 157-65 (1928) cf. C.A.
(17) Hutress E.H. and Mulliken S.P.- Identification of Pure Organic Compounds N.Y. (1941).
(18) Dorronsoro Ucelayeta B.- Estudio químico de esencia naturales españolas, Madrid (1919) p. 7 y stes.
(19) Zappi E.- Tratado de Química Orgánica, Bs Aires (1944).
(20) Dorronsoro.- Obra cit. p. 15: Wallach, Terpene und Campher,79
(21) íd. íd.
(22) Bertram y Gildermeister.- Journ. prakt. chem. 53, 233 (1896); 56, 507 (1897) cf. Ullmann V, 208.
(23) Erdmann y Huth.- Bull. Soc. Chim. Paris, 2,5350 (1897).
(24)DDorronsoro.- Obra cit.,p30.
(25) Pelanda Ponce L.- Estudio de la esencia de hojas de eucalyptus globulus del bosque de La Plata. Rev. Fac. Cs. Químicas XVl, 117 (1941).
(26) Liebig's Ann. 225, 303 (1884) cf. Dorronsoro, obra cit.
(27) Baeyer y Willinger.- Ber. D. Chem. G. 35, 1209 (1902).
(28) Wattiez N. et Sternon F.- Eléments de Chimie végétale, (1942)
(29) Guenther E.- The essential oils, t.1 (1948) p. 112.
(30) Guenther.- Obra cit. pág. 236 a 261.
(31) íd. íd. p. 263 a 298.
(32) Wattiez N. et Sternon F.- Obra cit. p. 108 y sigtes.
(33) Marey A.- Composición del aceite esencial de Lavándula vera de la Pcia. de Bs. As. Tesis doctoral Fac. Cs. Exac.Bs. As,19
(34) Grassia D.- Composición del aceite esencial de lemon-grass 49 de Misiones. Tesis doctoral Fac. Cs, Exac. Bs. As. (1949)

(35) Villavecchia.- Tratado de Química Aplicada 2, 500 (1944) .
(36) Grignard V.- Chimie Organic t.IX (1948) p. 197.
(37) Fisher Alfredo.- El Laboratorio (1939) p. 39.
(38) Berl Lunge D'Ans.- Métodos de análisis químico industrial t. I (1945) p. 788.
(39) Allen's Commercial Organic Analysis, IV (1924) p. 423.
(40) The Analyst (1900) p. 265
(41) Brode W.- Chemical Spectroscopy (1945) p. 150 y sigtes.
(42) Norton R. A.- Perfumery and Essential Oil Record (AUgust 1929)
(43) Brode.- Obra cit. p. 185.
(44) An. Ch., 21 p.3 (1949).

-o-o-o-o-o-o-