

Tesis de Posgrado

Estudio químico del aceite esencial de Salvia sclarea cultivada en la Provincia de Buenos Aires

López, Jorge Carlos

1950

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:

López, Jorge Carlos. (1950). Estudio químico del aceite esencial de Salvia sclarea cultivada en la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0610_Lopez.pdf

Cita tipo Chicago:

López, Jorge Carlos. "Estudio químico del aceite esencial de Salvia sclarea cultivada en la Provincia de Buenos Aires". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0610_Lopez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO QUIMICO DEL ACEITE ESENCIAL DE SALVIA SCLAREA
CULTIVADA EN LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

por

JORGE CARLOS LOPEZ

Tesis para optar al título
de Doctor en Química

Tesis: 620

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN, 1950

PADRINO DE TESIS: DR. ADOLFO L. MONTES

A MI MADRE

Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes, Profesor Adjunto Asistente de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales, la gentileza de haber tomado a su cargo la dirección de este trabajo, orientándolo constantemente con sus valiosas indicaciones y contribuyendo activamente en la ejecución de la parte experimental del mismo.

Así mismo doy las gracias al Dr. Emilio A. Calderón por la colaboración prestada.

I N D I C E

Página

Descripción botánica.....	1
Características y composición del aceite esencial de Salvia sclarea.....	2
Propiedades físicas y características de los componentes hallados en el aceite esencial de Salvia sclarea.....	7
Métodos de extracción de aceites esenciales.....	12
Antecedentes del aceite esencial estudiado.....	16
Determinaciones físicas.....	17
Determinaciones químicas.....	22
Aislamiento y dosaje de los componentes principales.....	28
Acidos libres.....	28
Fenoles.....	29
Aldehidos.....	30
Terpenos.....	31
Acetato de linalilo.....	32
Acidos combinados como ésteres.....	33
Destilación a presión reducida.....	36
Linalol.....	37
Sesquiterpenos.....	38
Otros compuestos.....	39
Resumen de las características y composición del aceite esencial de Salvia sclarea estudiado.....	43
Comparación de la esencia con las de otros países.....	45
Comentario final.....	46
Bibliografía.....	48

DESCRIPCION BOTANICA

La *Salvia sclarea* L. (1) es una planta perenne de alrededor de un metro de altura; el tallo es erguido y ramificado en la parte superior. Sus hojas son ovaladas, vellosas y reticuladas; según la posición que ocupan en la planta son sésiles o pecioladas.

Las flores son grandes, de aroma agradable y se hallan formando inflorescencia a espiga; la corola es de color azul ceniciento y doble en tamaño con respecto al cáliz.

La planta florece al promediar el verano. Se la halla en Europa Central y Meridional, Francia, Alemania, Córcega, Asia Central y Sud Oriental y en el Norte de Africa.

En nuestro país existen plantaciones en Balcarce, Provincia de Buenos Aires, de donde procede el aceite esencial utilizado en este trabajo; también se la cultiva en Río Negro.

Dentro de la clasificación botánica la *Salvia sclarea* corresponde a: (12)

División:	Embriófitas sifonógamas
Subdivisión:	Angiospermas
Clase:	Dicotiledóneas
Subclase:	Metaclamídeas o simpétalas
Orden:	Tubiflorales
Familia:	Labiáceas
Género:	<i>Salvia</i>
Especie:	<i>sclarea</i>

CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE SALVIA SCLAREA

La Salvia sclarea o "clary sage", es cultivada con fines industriales, pues la esencia que de ella se obtiene es utilizada en perfumería.

Según M. Floriane (2) las flores se emplean en Francia como tónico y en Italia para dar "bouquet" al vermouth. También se la utiliza para aromatizar vinos blancos y licores a los cuales proporciona olor a moscatel (3-4); de ahí que también se la conozca bajo la denominación de muscatel sage.

Con respecto a su uso en perfumería W.A. Poucher expresa lo siguiente: (5)

"El aceite esencial que es preeminente como fijador para cualquier perfume es fuera de toda duda la Salvia sclarea. La mayor parte de las composiciones florales son hechas con productos químicos aromáticos sintéticos y raramente pueden compararse con un extracto natural de flores, debido a su "dureza"; aquellos de calidad más fina son usualmente resultado de la unión artística de productos sintéticos y naturales; durante su elaboración se agrega hasta un 10 % del absoluto floral.

El olor del producto resultante, después de un mes es más suave y se aproxima más al de la flor natural, pero la adición de 0.1 a 0.5 % de aceite de Salvia sclarea dará en menos de un mes resultados que no se obtienen con ningún otro material. El aroma u olor químico en los dos o tres primeros días se tornará más áspero y desagradable y menos parecido al aroma que se quiere imitar pero después de una semana se desarrollará una peculiar dulzura y frescura de flores, hasta que al mes el sintético habrá perdido su olor áspero y habrá adquirido una fragancia característica y una tenacidad notable.

La *Salvia solarea* es también muy valiosa para mezclar y fijar aromas en perfumes alcohólicos, particularmente en aguas de tocador como el Agua de Colonia."

El aceite esencial de *Salvia sclarea* aparece en el comercio como un líquido amarillento que se obtiene por destilación y también como un fluido viscoso de color pardo verdoso extraído con solventes volátiles, y que contiene resinas muy olorosas.

La extracción se hace sobre las flores, con o sin hojas. Como sucede generalmente, el rendimiento que se obtiene en aceite esencial como así también las características del mismo varían dentro de amplios límites de acuerdo al lugar en que se efectúa la cosecha, el grado de madurez de las flores, etc.

Para ilustrar mejor este trabajo se ha agregado al final de este capítulo un cuadro en el que figuran las principales propiedades físicas y químicas de los aceites de *Salvia sclarea* de distinta procedencia que se hallan consignados en la bibliografía. En este cuadro puede apreciarse que las variaciones son muy grandes, pero en general se observa un dato más o menos alto correspondiente al índice de éster, lo que indica siempre la existencia de un compuesto de esta naturaleza como componente principal, el cual, como veremos más adelante, es el acetato de linalilo.

El rendimiento en aceite varía entre 0.08 % y 0.3 % pero el promedio más general es 0.1 %, o sea un kilogramo de esencia por cada mil kilogramos de flores empleadas.

E. Mollard (6) indica que el máximo rendimiento en aceite se obtiene cuando las plantas alcanzan un grado de madurez avanzado; coejemplo proporciona los siguientes datos:

FECHA DE RECOLECCION	RENDIMIENTO
julio 1	0.04 %
julio 10	0.089 %
julio 28	0.1219 %
julio 29	0.219 %
agosto 2	0.187 %
octubre 1	0.04 %

El mismo autor expresa que el aceite varía en sus propiedades con el envejecimiento, resinificándose, aumentando la densidad y el índice de éster y disminuyendo la solubilidad y el poder rotatorio.

A continuación figura un resumen con los valores extremos entre los cuales oscilan las propiedades de los distintos aceites que figuran en el cuadro final:

Densidad a 20 ^o :	0.8930 a 0.960
Rotación óptica:	-7 a -66 ^o
Índice de refracción a 20 ^o :	1.464 a 1.508
Índice de ácido:	0.1 a 2.43
Índice de éster:	18 a 206
Índice de éster, después de acetilar:	170 a 259.7
Esteres como acetato de linalilo:	36.6 a 87 %

Con respecto a la composición del aceite esencial de *Salvia sclarea*, debe hacerse notar que no se han hecho hasta ahora estudios exhaustivos de ella los cuales permitan conocer con exactitud todos los componentes que pudieran presentarse. Los autores que han publicado tratados generales sobre aceites esenciales solo afirman con seguridad la presencia de acetato de linalilo y linalol, los que han sido hallados en todos los casos en que se ha estudiado esta esencia.

Así por ejemplo Finnezmora (4) y E. Parry (7) indican la existencia de ambos compuestos.

Aquí es necesario aclarar que debe hacerse una distinción entre el aceite obtenido por métodos comunes de destilación y el que se extrae por medio de disolventes volátiles, pues en este último caso se puede constatar la presencia de sclareol, estudiado por primera vez por Axel Jermstad (1); es un alcohol terciario, sólido, no saturado, cíclico, de punto de fusión $104 - 105^{\circ}$ y que destila a 182° a 1 mm. de Hg.

En lo que respecta a otros componentes, el mismo autor señala la presencia de fracciones de alto punto de ebullición al hacer la destilación fraccionada de la esencia, las que por sus propiedades corresponden al tipo de compuestos sesquiterpénicos. Lo mismo hacen B. Rutovskii y K.A. Guseva (8).

Al estudiarse las propiedades físicas del aceite de Salvia Sclarea puede notarse que siendo la rotación óptica del acetato de linalilo de alrededor de -6° y la del linalol de -20° como máximo y como estos compuestos en conjunto son los que se hallan en mayor cantidad, para que la esencia alcance como en algunos casos una rotación de -60° es necesario que figuren en su composición compuestos de poder rotatorio fuertemente levógiro para que en proporciones menores sean capaces de elevar hasta ese grado la rotación de la esencia en conjunto; algunos compuestos sesquiterpénicos cumplen con esta condición pues tienen rotación óptica elevada.

Jermstad indica que las propiedades físicas del sesquiterpeno presente en la esencia por él estudiada coinciden con las del cedreno. En el presente trabajo se aisló una fracción de características similares por cuyo motivo es dable suponer que este cuerpo pueda hallarse presente en muchos casos en esta esencia.

En un trabajo posterior K.A. Guseva y B.N. Guseva (9) afirman como positivamente identificados los siguientes compuestos:

l-linalol, l-acetato de linalilo, l-nerolidol y su acetato y un sesquiterpeno muy similar al santaleno. Refutando a éstos, L.S. Glichitch y Y.R. Xaves (10) afirman que los datos aportados por estos autores son insuficientes para probar la presencia del nerolidol y el santaleno.

V. Isaev (11) en una esencia de Tadzhikistan, encontró aldehidos y fenoles (3 y 5 %), pero no los identificó. Otro autor (13) indicó la posibilidad de la existencia de ácido y aldehido isovalérico y alcohol isoamílico.

Jernstad, en el trabajo ya citado halló, además del acetato de linalilo y linalol, un cuerpo de fórmula $C_7H_{12}O_2$ que probablemente sea el éster etílico del ácido no saturado $C_5H_8O_2$ y además un alcohol sesquiterpénico de fórmula $C_{15}H_{26}O$ que destiló en las últimas porciones como una masa viscosa, amarillenta y no cristalizable.

De esta recopilación bibliográfica se desprende que solo puede asegurarse la presencia de acetato de linalilo y linalol libre en cantidades variables y además en algunos casos, compuestos sesquiterpénicos.

CARACTERISTICAS DE ACEITES DE SALVIA SCLAREA DE DISTINTO ORIGEN

Chem. Abstr.	País	Densidad	R. ópt. (en °)	I. refr. a 20°	Sol. en alcohol	I. de ácido	I. de éster	I. éster acetilado	ésteres (1)	Linalol
(1933) 27 5473	Hungría	a 20° 0.9249	-10.25	1.4719	-	2.43	173.94	208.71	60.87 %	-
(1938) 32 3551	Hungría	a 15° 0.9072 0.9328	-13.28 a -28.18	-	de 90°: 1	-	-	-	60 % a 83 %	-
(1935) 29 1938	Hungría	-	-	-	-	-	158.86	-	43.68 %	6.74 %
(1931) 25 2810	Hungría	a 15° 0.9043	- 24	1.4648	-	-	-	-	70 %	-
(1934) 28 3179	Tadestán	a 20° 0.8961	-17.01	1.4680	-	0.6	85	-	-	-
(1934) 28 3182	S. de Francia	a 15° 0.8975 a 0.911	- 7 a - 20	1.4648 a 1.4658	de 70°: 3 a 5 80°:1	0.1 a 0.7	140 a 194.1	238.9 a 259.7	49 % a 67.9%	-
E. Parry (7)	Francia	0.895 0.930	-10 a -63	1.4640 a 1.4750	-	-	110 206	-	38% a 73 %	-
(1942) 36 4970	Calabria	a 20° 0.893a 0.899	-15.20 a -29.05	1.4675 a 1.4710	de 35°: 1	0.61 a 1.2	104.5 a 129.0	-	36.6% a 45.34	-
(1928) 22 344	Calabria	a 15° 0.8990	-30.48	-	de 80° 1.2	-	103.1	179.2	37.20 %	4.34 %
Chem. An. (14)	Alemania	0.910a 0.970	hasta -66.25	1.470a 1.508	de 90°: 1.5	1.17	13 a 198	-	-	-
-	Arg. B. A. S.	a 20° 0.9475	-46.25	1.4893	80°; 2 90°: 0.2	0.49	118	170	41.28 %	8.8 %

(1) Esteres (expresados como acetato de linalilo)

PROPIEDADES FISICAS Y CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES HALLADOS EN EL ACEITE ESENCIAL DE SALVIA SCLAREA

En este capítulo se citan las características de los componentes hallados con seguridad y las de aquellos de existencia posible aunque no definitivamente demostrada.

Acetato de linalilo

Es un líquido incoloro, que como sucede con la generalidad de los compuestos que forman parte de la composición de los aceites esenciales, posee un aroma peculiar.

Se lo halla formando parte, en proporciones variables, de los aceites de lavanda, salvia, petitgrain, bergamota, neroli, etc.

Posee las siguientes constantes físicas: (15 a)

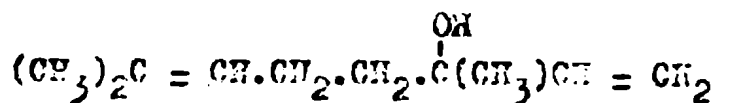
Densidad a 20°: 0.8951
Indice de refracción a 20°: 1.450 a 1.451
Rotación óptica a 20°: - 6.35° (- 7.7 a 8.3°)

Punto de ebullición:

200°	a	762 mm. de Hg.
115 - 116°	a	25 mm. de Hg.
102 - 105°	a	13 mm. de Hg.
96.5 - 97°	a	10 mm. de Hg.

Linalol

El 1- linalol (16 - 17 a) también denominado licareol, es un alcohol terciario isómero del geraniol; es un líquido incoloro que presenta la siguiente fórmula:



Poseo las constantes siguientes:

Densidad a 20°:	0.8622
Indice de refracción a 20°:	1.4604
Rotación óptica a 20°:	-5 a -20°

Punto de ebullición:

198 - 200°	a	760 mm. de Hg.
112°	a	40 mm. de Hg.
97°	a	20 mm. de Hg.
84.4°	a	10 mm. de Hg.

El l- linalol es difícil de aislar puro y por ese motivo la rotación óptica es tan variable.

Por oxidación con anhídrido crómico produce citral y con permanganato de potasio, acetona y ácido levulínico.

El linalol calentado con ácido acético se isomeriza a geraniol y a su vez éste por acción del calor se transforma en linalol.

Para su identificación sirve el fenil-uretano, que funde a 63 - 65°.

Cedreno

El cedreno (18, 19a) es un sesquiterpene líquido que se halla en el aceite de cedro y en otros aceites esenciales.

Tiene las constantes físicas siguientes:

Densidad a 20°:	0.9324 a 0.9340
Indice de refracción a 20°:	1.4989 a 1.5001
Rotación óptica a 20°:	-60 a -65°

Punto de ebullición:

262 - 265°	a	760 mm. de Hg.
------------	---	----------------

129 - 131° a 17 mm. de Hg.

124 - 126° a 12 mm. de Hg.

El cedreno es un hidrocarburo tricíclico, de fórmula $C_{15}H_{24}$, que posee una doble ligadura que fija dos átomos de bromo. Su estructura es hasta ahora desconocida aunque se conocen algunas características de ella. Según Hayes, Papazian y Perrottet (18) el cedreno natural está constituido por lo menos por tres constituyentes: α cedreno (con una doble ligadura endocíclica), β cedreno (con un grupo metileno exocíclico) y sesquiterpenos bicíclicos de estructura aparentemente muy próxima a la de aquellos.

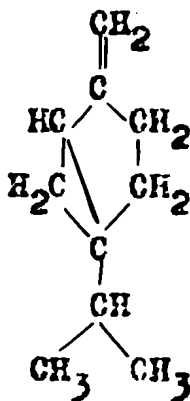
El α cedreno, también denominado cedreno artificial por los mismos autores, puede obtenerse por deshidratación del cedrol, que es un alcohol sesquiterpénico de fórmula $C_{15}H_{26}O$, que se extrae del ciprés o del cedro rojo (*Juniperus virginiana* L.)

El cedreno, por oxidación con anhídrido crómico pasa a ácido cedrenocetocarboxílico ($C_{15}H_{24}O_3$) el cual por acción del hipobromito de sodio da ácido cedrenedicarboxílico ($C_{14}H_{22}O_4$).

Por oxidación permangánica se transforma el cedreno en cedreno glicol de punto de fusión: 160°.

Sabineno

El sabineno (15 b) es un terpeno de fórmula:



Se halla muy difundido en los aceites esenciales; se encuentra especialmente en las esencias de sabina (*Juniperus sabina*), cardamomo de Ceylán y mejorana (del *Origanum Mejorana*).

Sus constantes físicas son las siguientes:

Densidad a 20°:	0.842
Índice de refracción a 20°:	1.4678
Rotación óptica a 20°:	+ 80.17°

Punto de ebullición:

163°	a	760 mm. de Hg.
66°	a	30 mm. de Hg.

La generalidad de los terpenos, por tratamiento con bromo producen sólidos de punto de fusión característico, lo cual sirve para su identificación. El sabineno, por el contrario, produce un dibromuro que es un líquido oleoso y que tratado con más bromo se comporta como saturado. (20)

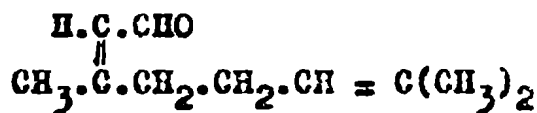
Citral

Este aldehído (15 c, 21 a) es un importante constituyente de muchos aceites esenciales tales como los de limón, lemon-grass, naranja, mandarina, sasafrás, etc.

El que se obtiene de estos aceites se halla constituido por dos estereoisómeros, el geranial y el neral, a los que se les atribuye las siguientes fórmulas:



Geranial



Neral

El citral tiene gran importancia comercial pues es la base de la fabricación de la ionona.

Físicamente es un líquido incoloro con las siguientes características:

Densidad a 20°:	0.8868
Índice de refracción a 20°:	1.48752
Rotación óptica:	inactivo
Punto de ebullición:	
226 - 228°	a 760 mm. de Hg.
117 - 119°	a 20 mm. de Hg.

El citral, por acción de amalgama de sodio en ácido acético diluido produce geraniol y nerol. Con bisulfito o sulfito de sodio, forma compuestos cristalinos.

El citral ordinario, con clorhidrato de semicarbazida y acetato de sodio produce una mezcla de geranial semicarbazona (Punto de fusión: 164°) y neral semicarbazona (Punto de fusión: 171°) que funde a 132°.

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales pueden obtenerse a partir de plantas salvajes o cultivadas, de desechos agrícolas o industriales, etc. (19b)

Las plantas salvajes presentan el inconveniente de su dispersión y la irregularidad de su crecimiento, mientras que las cultivadas permiten seleccionar las variedades que producen las mejores esencias, efectuar recolecciones homogéneas y centralizar la producción con mejores rendimientos comerciales.

Las flores y la mayoría de las hierbas y frutos deben ser tratadas lo más pronto posible después de su recolección; por el contrario los materiales que no sufren alteraciones por desecación pueden ser sometidos a ella ventajosamente pues no solo se disminuye con esto los costos de transporte sino que permite centralizar el proceso de extracción, con las ventajas consiguientes.

Cuando la extracción se efectúa sobre las flores, suelen cortarse éstas junto con hojas o ramas y el conjunto se denomina sumidad florida.

Los métodos de extracción más importantes son los siguientes: expresión, destilación, digestión o "enfleurage" y extracción con solventes.

Previamente a la extracción propiamente dicha, la materia prima debe ser a veces sometida a tratamientos preliminares como ser: desecación, rotura o molienda, etc. para facilitar el proceso posterior. Otras requieren procedimientos de fermentación que liberan los aceites esenciales.

A continuación se hace una breve descripción de los métodos de extracción citados.

Expresión

La expresión se utiliza casi exclusivamente en el tratamiento de frutos cítricos; presenta la ventaja de que los aceites esenciales extraídos por este procedimiento poseen las mismas características aromáticas del fruto y son más estables que los obtenidos por destilación; su desventaja reside en el mayor costo de producción.

Primitivamente la expresión se efectuaba por medios manuales pero en la actualidad han sido éstos sustituidos por procedimientos mecánicos.

El prensado, según los casos, se realiza sobre el fruto entero o sobre el mismo ya desprovisto de la cáscara.

El producto obtenido contiene jugos y sólidos provenientes del fruto y el aceite esencial. Separados los sólidos por decantación, filtración o centrifugación, el aceite se decanta y suele purificarse por filtración y destilación.

Destilación

Es el método más empleado y en general se utiliza la destilación con vapor de agua, aprovechando que de esta manera los compuestos que constituyen el aceite esencial destilan así a menor temperatura que la que corresponde al punto de ebullición del compuesto. Al mismo tiempo el agua actúa como agente químico hidrolizando componentes, etc. Esta acción es menor usando vapor sobrecalentado que cuando se emplea vapor saturado. Por consiguiente, este sistema suele alterar la composición original de la esencia.

Los métodos más importantes de destilación son:

Destilación con agua: en la que se coloca en el aparato de destilación el material a extraer y agua y por calentamiento destila ésta juntamente con el aceite; en este caso suele haber dispositivos para reponer el agua que se pierde por la destilación.

Destilación por vapor: en la que el material no se halla en el mismo recipiente con el agua sino que a él llega solamente el vapor producido en una caldera, el que puede o no estar sobrecalentado.

La separación del agua y el aceite se realiza por diversos procedimientos entre ellos el vaso florentino.

Para disminuir las pérdidas por solubilización de compuestos en el agua se agrega a ésta cloruro de sodio o se la somete a una redestilación o extracción con solventes volátiles.

Suele combinarse la extracción con una rectificación simultánea con columna de reflujo, pero es más económico efectuar las dos operaciones separadamente.

Los dos métodos principales de destilación con vapor de agua pueden aplicarse también a presión reducida.

Digestión o "enfleurage"

El procedimiento de digestión consiste en tratar las flores con aceites vegetales, vaselina, etc. a temperaturas que oscilan entre 40 y 70° durante corto lapso de tiempo; las flores se van renovando hasta saturar el aceite con su esencia siendo para ello necesario utilizar de seis a doce kilogramos de flores por cada kilogramo de material absorbente; éstas son separadas después de cada extracción y desprovistas del aceite por prensado. La torta resultante se libra de los últimos restos de esencia por tratamiento con solventes.

El "enfleurage" se utiliza para flores de jazmín o nardo y consiste en colocarlas durante veinticuatro a cuarenta y ocho horas,

en contacto con telas embebidas en aceite de oliva, vaselina, etc. o con capas de una mezcla de sebo y grasa de cardo depositadas sobre láminas de vidrio; éstas se disponen en pilas separadas por marcos de madera llamados chasis. Las flores se van renovando hasta saturación de la grasa.

El producto obtenido se denomina pomada.

Extracción por solventes volátiles

Como el nombre lo indica la materia prima es tratada en extractores, con solventes adecuados como ser éter de petróleo, benceno, etc.

El producto de la extracción, que es semisólido se denomina concreto y en él están incluidos no solo la esencia sino también resinas, ceras y otras sustancias solubles en los solventes más comunes.

En general este método requiere instalaciones más completas y costosas.

La esencia propiamente dicha puede extraerse del concreto por destilación o si no éste se trata con alcohol en el que se solubiliza, constituyendo lo que se denomina esencia absoluta.

ANTECEDENTES DEL ACEITE ESENCIAL ESTUDIADO

Se trabajó sobre cuatrocientos gramos de aceite esencial de *Salvia sclarea*, adquiridos a la firma Cydea, la cual cultiva este vegetal en Balcarce, Provincia de Buenos Aires.

La extracción del aceite se efectuó sobre sumidades floridas recolectadas en enero de 1949 y el rendimiento logrado fué de 0.1 % aproximadamente.

El aceite esencial fué obtenido por destilación con arrastre por vapor de agua, sin ningún tratamiento posterior, excepto la separación por decantación del agua destilada junto con el aceite esencial.

----- o -----

DETERMINACIONES FISICAS

Al efectuar el estudio de las propiedades tanto físicas como químicas se emplearon los métodos indicados por E. Guenther (17 b).

En todos los casos se efectuaron dos determinaciones por lo menos o más cuando los resultados no fueron suficientemente concordantes o cuando el método ofrecía mayor posibilidad de error.

El aspecto físico de la esencia estudiada era el de un líquido límpido de color verde amarillento y cuyo olor predominante era el del acetato de linalilo.

Previamente se libró del agua que podía contener por secado con sulfato de sodio anhidro y posterior filtrado.

Las determinaciones físicas efectuadas fueron las siguientes:

Densidad

Se utilizó el método del picnómetro; para efectuar la determinación directamente a 20° , se sumergió aquel antes de cada pesada, en un baño de agua a esa temperatura.

El resultado obtenido fué el siguiente: Densidad a 20° : 0.9475

Rotación óptica

Se determinó a 20° y utilizando luz de sodio. La esencia se colocó en un tubo de dos centímetros de largo, expresándose el resultado para diez centímetros.

Se obtuvo practicamente un poder rotatorio igual a -46.25°

Índice de refracción

Se empleó el refractómetro de Abbé con el cual es posible, utilizando una luz cualquiera, indicar el resultado para la luz de so-

dio, para lo cual tiene el aparato un compensador. Se trabajó directamente a 20° y a esa temperatura se realizaron las lecturas, con el siguiente resultado:

Indice de refracción a 20°: 1.4893

Residuo de evaporación

Es el porcentaje de aceite no volátil a 100° C. Su determinación se efectuó calentando en Baño de María una cantidad pesada de esencia (4.750 gramos) hasta peso constante, obteniéndose un residuo de evaporación de 18.2 %.

Punto de congelación

Se enfrió mediante una mezcla de hielo y sal una porción del aceite esencial colocada en un tubo de ensayos, con resultados negativos pues no se observó ninguna aparición de cristales.

Solubilidad en alcohol

En un tubo de ensayo se introdujo un centímetro cúbico de la esencia y se añadió gota a gota alcohol de graduación determinada hasta completa solubilidad, todo a la temperatura de 20°.

Se ensayó para alcohol de 70°, 80° y 90° con los siguientes resultados:

Alcohol de 70°: insoluble

Alcohol de 80°: se gastaron dos volúmenes para un volumen de esencia.

Alcohol de 90°: se gastaron 0.2 volúmenes para un volumen de esencia.

Destilación fraccionada a presión normal

Se realizó en el balón de Ladenburg, que tiene la forma de un balón de destilación fraccionada con el cuello ensanchado y alargado.

Se destilaron veinticinco centímetros cúbicos de aceite esen-

cial, obteniéndose las siguientes fracciones:

Fracción	P.ebullic.	Cantidad	Porcentaje $\frac{gr}{gr}$	I.refrac.20°	Rotac.ópt.
1	hasta 150°	0.05 g.	0.21 %	1.450	-
2	150-180°	2.70 g.	11.39 %	1.464	+0.55°
3	180-200°	3.07 g.	12.96 %	1.4732	-
4	200-225°	2.95 g.	12.45 %	1.482	+3.45°
5	225-250°	4.65 g.	19.63 %	1.501	+12.5°
Resíduo	-	10 g.	42.2 %	-	-

Ya desde el principio de la destilación se observó un comienzo de descomposición y un evidente olor a ácido acético. Esta descomposición fué mayor al destilar las fracciones finales, especialmente la última.

Pese a ésto, la destilación fué útil pues mostró la ausencia de grandes cantidades de terpenos, la existencia de fracciones intermedias que correspondían al acetato de linalilo y al linalol y por último una fracción, en cantidad no despreciable, cuyas características la situaban aparentemente dentro de los sesquiterpenos.

Al hacer posteriormente la destilación de la esencia, a presión reducida, no apareció ninguna fracción líquida de rotación óptica positiva, lo cual indicó que las fracciones con esa propiedad que se recogieron destilando a presión normal se debían a la isomerización del linalol y de otros compuestos; por este motivo los destilados aquí obtenidos no fueron utilizados en ningún ensayo posterior.

Destilación de la esencia por arrastre con vapor de agua

Los valores de la rotación óptica del producto de la destilación

a presión normal hicieron surgir la duda acerca de las fracciones en las cuales se hallaban los compuestos de valor fuertemente levógiro, pues hay que recordar que la esencia total tenía un poder rotatorio de -46.25° .

Por otra parte, considerando que algunos sesquiterpenos se resinifican y polimerizan con el estacionamiento y el tiempo, se deseaba saber si había algún residuo no volátil por ese motivo y al mismo tiempo, si lo hubiera, determinar el valor de su rotación óptica.

Se procedió entonces a efectuar una destilación por arrastre con vapor de agua sobre cincuenta centímetros cúbicos de esencia. Se obtuvo así un residuo no volátil semisólido, que era un ocho por ciento de la esencia total, aunque hay que tener en cuenta que no se utilizó vapor sobrecalentado ni vacío combinado por cuya causa este porcentaje pudo haber sido menor.

Determinada la rotación óptica se obtuvo el resultado siguiente:

Parte volátil: $- 49.25^{\circ}$

Residuo: $- 27.6^{\circ}$ (disuelto en tetracloruro de C.)

Este resultado indicó la posibilidad de aislar por destilación a presión reducida las fracciones de valor negativo más elevado, las que debían estar seguramente constituidas por sesquiterpenos, como se confirmó más adelante.

Además, en la parte volátil se determinó el Índice de éster siguiendo la técnica que figura en el capítulo siguiente. Se obtuvo un porcentaje de ésteres de 45.8 % expresado como acetato de linalilo, mientras que la esencia total dió solamente 41.28 %, lo que indicó que los ésteres presentes se hallaban todos en esa fracción volátil.

Espectro de absorción en el ultravioleta

El estudio de los espectros de absorción en el infra-rojo y ultravioleta permite la identificación de muchas sustancias que poseen espectros característicos que las distinguen.

En el caso de los aceites esenciales el problema es mayor pues se trata de mezclas de sustancias más o menos complejas.

Se determinó el espectro del aceite esencial de Salvia sclarea por absorción en el ultravioleta, empleándose un espectrofotómetro de Beckman, por gentileza del Dr. Alejandro Paladini, en los laboratorios de la Fundación Campomar.

Se utilizó una solución 1 $\text{g}/1000$ en cloroformo, pues en alcohol absoluto la solución obtenida no era límpida.

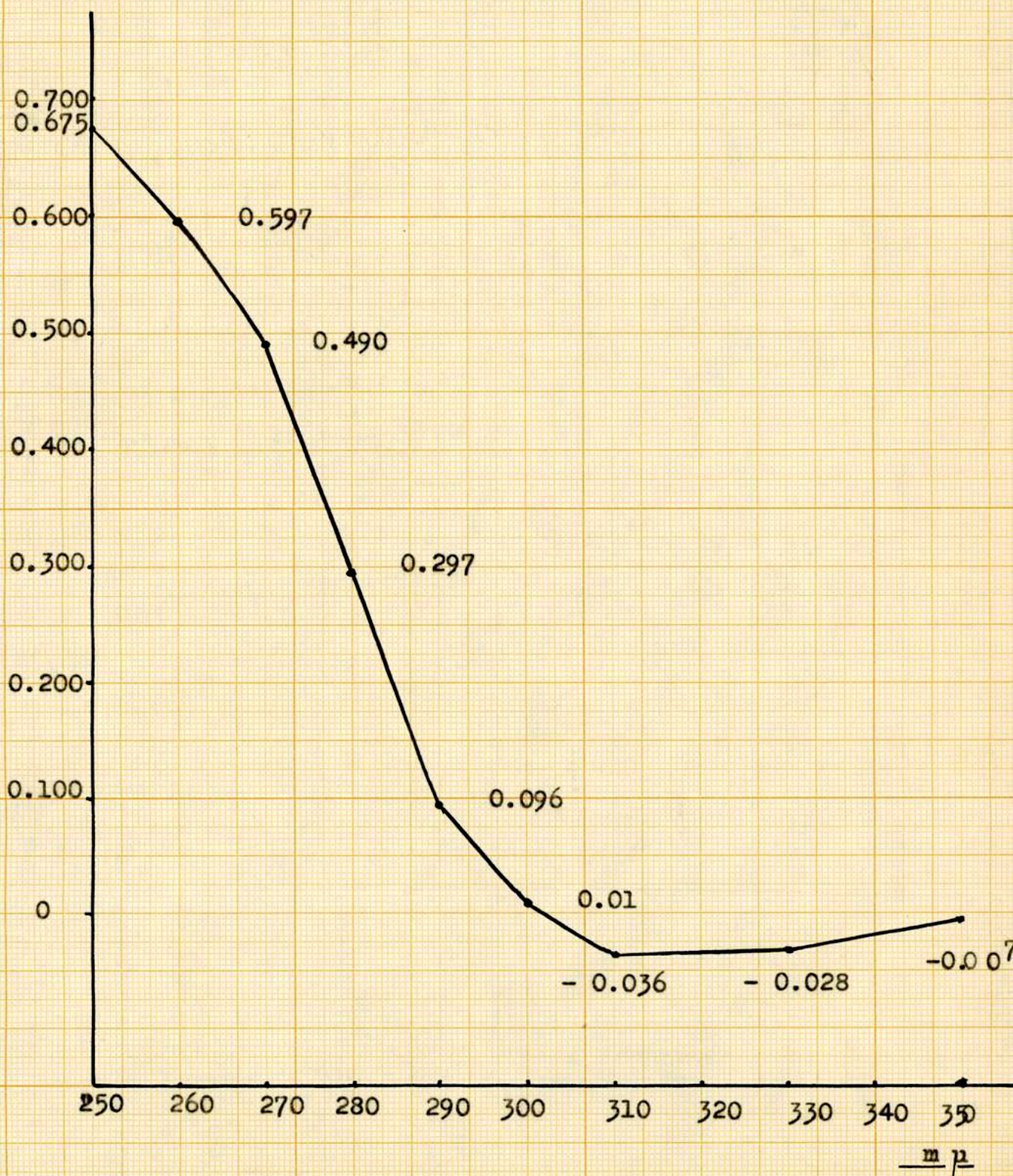
Se comenzó a las 250 $\text{m}\mu$ ya que hasta esa longitud de onda el cloroformo absorbe totalmente la luz ultravioleta.

Los resultados figuran en el gráfico adjunto a continuación, observándose que la esencia es transparente.

----- 0 -----

ESPECTRO DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA DEL ACEITE ESENCIAL DE
SALVIA SCLAREA ESTUDIADO

Absorbancia



DETERMINACIONES QUIMICAS

Se realizaron las siguientes determinaciones:

Número de ácido

La técnica usada es esta: se pesan alrededor de 2.5 gr. de aceite y se agregan 15 cc. de alcohol de 95° y unas gotas de solución de fenolftaleína. Se titula con solución 0.1 normal de hidróxido de sodio; la primer aparición de color rojo que no desaparece en diez segundos se considera como punto final.

Se calcula el número de ácido con la siguiente fórmula:

Número de ácido: $\frac{5.61 \text{ (número de cc. de HONa 0.1 N)}}{\text{peso de la muestra en gr.}}$

Con el número de ácido puede calcularse fácilmente la acidez libre expresada en un ácido determinado.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Número de ácido: 0.49

Acidos libres (expresados como ácido acético): 0.051 %

Número de éster

Se pesan alrededor de 1.5 gr. del aceite esencial, en un balón de saponificación; se agregan 5 cc. de alcohol de 95° y solución de fenolftaleína y se neutralizan los ácidos libres. Después se añade una cantidad medida de potasa alcohólica y se calienta a reflujo en Baño de María.

Luego se enfría y titula con solución de ácido clorhídrico 0.5 N. Simultáneamente se hace un ensayo en blanco paralelo.

Respecto al tiempo de saponificación, la técnica standard indica una hora pero en el presente trabajo se observaron resultados más

elevados y concordantes, calentando durante cerca de tres horas. Guenther (17 c) indica que algunos compuestos, entre ellos ciertos ésteres de alcoholes sesquiterpénicos, requieren dos o más horas para su saponificación total (ej.: el acetato de cedrilo necesita cuatro horas).

El número de éster se calcula así:

Número de éster: $\frac{28.05 \times \text{número de cc. de NOK } 0.5 \text{ N usados para saponif.}}{\text{peso de la muestra en gr.}}$

Con el número de éster puede calcularse el porcentaje de éster expresado en un éster determinado.

% de éster: $\frac{(\text{número de éster}) (\text{peso molecular del éster})}{561.04}$

Se obtuvo:

Número de éster: 118

% de éster (expresado como acetato de linalilo): 41.28 %

Determinación de alcoholes

En general los alcoholes totales se determinan por acetilación con anhídrido acético y acetato de sodio, pero este método no puede emplearse cuando hay alcoholes terciarios presentes pues éstos en general al ser tratados con anhídrido acético sufren procesos de descomposición o deshidratación y los resultados que se obtienen no son exactos; en este caso es necesario recurrir a técnicas especiales que disminuyen los errores originados por esas causas.

De acuerdo con la bibliografía, la esencia estudiada debía contener linalol y por consiguiente fué necesario tener en cuenta las consideraciones anteriores para obtener resultados suficientemente exactos acerca del contenido en alcoholes totales.

Un método que da muy buenos resultados para la determinación

del linalol es el de acetilación con cloruro de acetilo y dimetilanilina. En resumen, el procedimiento es el siguiente: en un erlenmeyer se colocan 10 cc. del aceite bien seco y se enfrían con hielo; luego se agregan 20 cc. de dimetilanilina, 8 cc. de cloruro de acetilo y 5 cc. de anhídrido acético, el que actúa como disolvente para evitar la cristalización de la masa de reacción. Luego de dejar media hora a temperatura ambiente se mantiene tres horas en un baño de agua a 40°.

El aceite acetilado se lava sucesivamente con agua helada, ácido sulfúrico al 5 % que lo libera de la dimetil anilina y finalmente con carbonato de sodio al 10 % y agua. Por último se seca y se determina el índice de éster por el método ya indicado. Los resultados se expresan en un alcohol determinado, en este caso, linalol.

Si el aceite contiene además del alcohol libre, ésteres del mismo, el porcentaje de linalol total contenido en él se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ linalol total: } \frac{A \times 77.07}{10(B - (A \times 0.021))} \times (1 - (E \times 0.0021))$$

Donde: A son los cc. de álcali 0.5 N usados para saponificar.

B es el peso de la muestra en gramos.

E es el % de ésteres en el aceite original expresado como acetato de linalilo.

El porcentaje de linalol libre se calcula así:

$$\% \text{ de linalol libre: } \frac{\text{Peso molecular del alcohol} \times d}{561.04 - 0.42 d}$$

Donde d es el número de éster después de acetilar menos el número de éster primitivo.

Los resultados obtenidos por este método fueron los siguientes:

alcoholes totales (como linalol): 63.3 %

alcoholes libres (como linalol): 18.9 %

A continuación se efectuó la acetilación por el método del anhidrido acético y piridina, con el que según S. Sabetay y R. Delaby(29) se dosan prácticamente la totalidad de los alcoholes primarios y secundarios, mientras que los terciarios reaccionan en muy pequeña proporción; en resumen, el procedimiento consiste en tratar en un balón de acetilación, el aceite con un exceso de mezcla acetilante formada por piridina y anhidrido acético y efectuar simultáneamente un blanco paralelo.

Después de calentar a reflujo de media a una hora se diluye con agua y valora con solución de potasa alcohólica 0.5 N.

Se calcula el porcentaje de alcohol libre:

$$\% \text{ de alcohol libre: } \left(\frac{N - n}{p} + \frac{IA}{56.1} \right) \frac{\text{Peso molecular del alcohol}}{10}$$

Donde: N es el álcali gastado en el blanco

n es el álcali gastado en el ensayo

IA es el índice de ácido del aceite

p es el peso de la muestra

El resultado obtenido fué 10.1 % calculado en alcohol de fórmula $C_{10}H_{18}O$.

Seguidamente se dosaron los alcoholes primarios con la siguiente técnica: la esencia se calienta dos horas con anhidrido ftálico y benceno; se produce un ftalato ácido de los alcoholes primarios pues los alcoholes secundarios requieren un período de calentamiento más prolongado y los terciarios prácticamente no reaccionan.

Luego se añade un exceso medido de solución 0.5 N. de hidróxido de potasio, se agita y titula el exceso de éste con solución de ácido clorhídrico 0.5 N.

Al mismo tiempo se realiza un blanco en iguales condiciones.

El alcohol primario se calcula con la siguiente fórmula:

% de alcohol primario: $\frac{\text{Peso molecular del alcohol (b - a)}}{20 \times \text{peso del aceite en gr.}}$

Donde: **b** son los cc. de HOK gastados en el blanco

a son los cc. de HOK gastados en la determinación

Practicamente se obtuvo: 0.04 % (expresado como geraniol)

Se ha valorado por una parte los alcoholes totales (18.9 %), por otra los primarios y secundarios (10.1 %) y finalmente los primarios (0.04 %); de estos datos se deducen los siguientes valores para cada tipo de alcohol:

Alcoholes primarios (geraniol):	0.04 %
Alcoholes secundarios ($C_{10}H_{18}O$):	10.06 %
Alcoholes terciarios (linalol):	8.8 %

Determinación de fenoles

Se agitan 10 cc. del aceite esencial con un exceso de solución normal de hidróxido de potasio, calentando diez minutos en Baño de María. Luego se extrae el aceite no combinado con éter y en la capa acuosa se liberan los fenoles con ácido clorhídrico y se extraen con éter; se secan con sulfato de sodio anhidro y se evapora el éter en un cristalizador tarado.

Practicamente se observó una cantidad muy escasa de fenoles y el resultado no se tuvo en cuenta sino que se utilizó el obtenido al hacer la extracción de fenoles en la marcha general que figura en el capítulo siguiente.

Determinación de aldehidos y cetonas

El método de absorción con sulfito o bisulfito de sodio puede aplicarse solo cuando el aceite contiene cantidades considerables de aldehidos y cetonas.

Se recurrió entonces al método de la hidroxilamina con el que se pueden determinar porcentajes mucho menores de estos componentes.

El procedimiento standard es el siguiente: se prepara una solución de hidroxilamina en agua y alcohol y se agrega una solución alcohólica de azul de bromofenol al 0.1 %. Con álcali se hace virar el color hasta un tono verdoso.

Para la determinación se coloca en un recipiente una cantidad pesada del aceite esencial y un volumen adecuado del reactivo anterior.

Se deja un tiempo en reposo agitando de vez en cuando y luego se titula el ácido clorhídrico liberado con solución 0.5 N. de hidróxido de sodio alcohólico hasta alcanzar el tono verdoso original de la solución de hidroxilamina, para lo cual otro recipiente conteniendo un volumen igual de ésta puede emplearse como blanco.

Se calcula el porcentaje de aldehidos y cetonas, expresado en un compuesto determinado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de aldehidos y cetonas: } \frac{N^{\circ} \text{ cc. de soluc. } \text{HONa } 0.5 \text{ N} \times \text{P.Molecular}}{20 \times \text{peso de la muestra en gr.}}$$

El resultado obtenido fué el siguiente:

Aldehidos y cetonas (expresado como citral): 1.5 %

AISLAMIENTO Y DOSAJE DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

Para aislar los componentes del aceite esencial de *Salvia solaris*, se utilizó el procedimiento sugerido por Wattiez y Sternon (27 a).

En resumen, estos autores recomiendan separar los ácidos libres con solución de carbonato de sodio, los fenoles con hidróxido de potasio, luego los aldehídos y cetonas con solución de bisulfito de sodio, los terpenos por destilación a 100 mm. de Hg. y en el residuo, separar los alcoholes primarios con anhídrido ftálico, previa saponificación de los ésteres. El resto está constituido por los demás alcoholes, sesquiterpenos, etc.

En nuestro caso fué necesario alterar levemente este procedimiento y completarlo pero sin apartarse de él en general. Ello se debió a la necesidad de aislar, por una parte el acetato de linalilo y por la otra los sesquiterpenos cuya existencia se sospechaba por la observación de las propiedades de la esencia, entre ellas la rotación óptica, el índice de refracción y también el punto de ebullición de la última fracción de la destilación a presión normal y su índice de refracción.

En primer término se procedió a investigar la presencia de nitrógeno orgánico por el método de Lassaigne, por transformación del mismo en ferrocianuro férrico, con resultado negativo, lo que indicó la ausencia de compuestos nitrogenados.

A continuación se disolvieron 200 cc. de la esencia en 200 cc. de éter de petróleo para facilitar las extracciones, luego de lo cual se procedió a efectuar cuatro lavados con 25 cc. cada uno de solución de carbonato de sodio al 5 %, para extraer los ácidos libres.

En cada caso se añadió cloruro de sodio, para favorecer la separación de la capa etérea, de la acuosa. Las soluciones alcalinas de

los ácidos, luego de decantadas, se juntaron en una sola porción. Estos ácidos son todos volátiles pues la esencia fué obtenida por destilación.

Para su investigación se dividieron en solubles e insolubles en agua por el método de Polenske (23) que consiste en acidificar la solución con ácido sulfúrico y separarlos por destilación en un aparato apropiado. El destilado se filtra y los ácidos insolubles se disuelven en alcohol.

Las dos fracciones se valoraron con solución 0.1 N de hidróxido de sodio, obteniéndose para los ácidos solubles un porcentaje de 0.04 % expresado como acético y para los insolubles un porcentaje despreciable lo que indicó prácticamente su ausencia.

La solución acuosa de las sales sódicas de los ácidos volátiles solubles se concentró hasta reducir el volumen a menos de un centímetro cúbico.

Para su estudio se utilizó el método de Denigés que consiste en colocar en un porta-objetos una gota de la solución de los ácidos a investigar y otra con una solución de nitrato de plata amoniacal al 3 % y luego de hacer difundir un líquido en el otro observar al microscopio los cristales formados.

Se pudo apreciar la presencia de cristales con la forma característica del acetato de plata, según la ilustración que figura en Grignard (19 c) y además semejantes a un testigo preparado con acetato de sodio. Por consiguiente en la esencia existía ácido acético libre.

El resto de la esencia se agitó con cuatro porciones de 50 cc. cada una de hidróxido de potasio en solución normal y luego de decantadas éstas se liberaron en ellas los fenoles por acidificación, extracción con éter de petróleo y posterior evaporación de éste en un cristizador tarado, para dosarlos por pesada al mismo tiempo.

La reacción con cloruro férrico, característica de los fenoles, con los que produce coloraciones variadas según la naturaleza de los mismos, dió resultado positivo pues se obtuvo una coloración violeta.

Debido al pequeño porcentaje de fenoles existente en la esencia (0.18 %) no fué posible su identificación.

A continuación se extrajeron los aldehidos y cetonas según la técnica siguiente: (24) Se agita la esencia durante ocho horas, con agitador mecánico, con una solución buffer de sulfito de sodio y bicarbonato de sodio en agua.

Se decanta la capa acuosa en la que se hallan los aldehidos y cetonas y éstos se liberan con solución alcalina y posterior extracción con éter, que se seca con sulfato de sodio. Una vez evaporado éste, se investigó en el residuo metilcetonas para lo cual se disolvió una gota en alcohol y se trató con nitroprusiato de sodio en solución acuosa alcalina (25); al añadir ácido acético si hay metilcetonas debería aparecer un color rojo o azul que varía según la cetona presente; por ejemplo la metilheptanona produce color pardo violeta.

En este caso el resultado fué negativo.

La reacción de Schiff para aldehidos, con fucsina decolorada por anhídrido sulfuroso dió por el contrario resultado positivo.

Debido a la pequeña cantidad de aldehido aislado no se pudo efectuar su identificación en forma absoluta.

En primer término se procedió a determinar su punto de ebullición por el micrométodo de Reich (26) que consiste en lo siguiente: se toma un capilar de unos diez centímetros de largo y más o menos un milímetro de diámetro y se estira un extremo en forma de capilar muy fino. Este extremo se sumerge en el líquido en cuestión hasta que éste penetre en parte; luego se cierra a la llama de modo que quede una burbu-

ja de aire entre el extremo cerrado y el líquido que ha penetrado en el tubito. Se une éste a un termómetro como para determinar puntos de fusión y se sumerge en un baño apropiado, el que se calienta. La gota asciende y cuando alcanza el nivel del líquido del baño se lee la temperatura del termómetro y ese es el punto de ebullición.

Practicamente se obtuvo, Punto de ebullición: 227 - 228°

Se procedió a continuación a preparar un derivado cristalizado para lo cual se trató con clorhidrato de semicarbazida y acetato de sodio en solución acuosa (33). Se dejó en reposo y apareció una cantidad muy pequeña de precipitado al que por ese motivo no se pudo determinar el punto de fusión.

Se observó que el punto de ebullición obtenido coincidía con el del citral. Por consiguiente el aldehído presente en el aceite estudiado podría ser éste, lo que por otra parte, no sería muy extraño pues ya se vió que puede originarse por oxidación del linalol, que se halla presente en la esencia.

El resto de la esencia, ya desprovista de ácidos libres, fenoles y aldehídos se lavó con agua y secó luego con sulfato de sodio anhidro, después de lo cual se evaporó el éter de petróleo en baño de María.

A continuación se llevó a cabo la destilación de los terpenos que pudieran existir aunque ya en la destilación a presión normal se había observado que no se hallaban presentes en grandes cantidades.

Para ello se destiló la esencia a 100 mm. de Hg. en un balón con columna de fraccionamiento Vigreux; se recogió la primer fracción que pasó hasta 110° la que constituía un 0.2 % en peso de la esencia total.

Se tropesó con el mismo inconveniente de las fracciones ante-

riores y que se presentaría más adelante en el resto del trabajo; la pequeña cantidad de material aislado hacía difícil la investigación de la naturaleza del mismo.

Se procedió a preparar un derivado bromado de los posibles terpenos existentes, diluyendo en ácido acético y tratando con bromo luego de enfriar bien la mezcla. Por reposo, deberían precipitar cristales de los derivados correspondientes.

En nuestro caso apareció una capa líquida más densa, oleosa y viscosa a la que se determinó el punto de congelación, el que se halló entre 1° y -1° .

En la bibliografía se halló que el sabineno al ser tratado con bromo produce un derivado bromado, el cual es un líquido oleoso. Por lo tanto habría una analogía con el caso presente.

Solo puede afirmarse que existe la posibilidad de que en la esencia estudiada existan pequeñas proporciones de un terpeno que puede ser el sabineno.

El resto de la esencia se dividió en dos partes iguales: A y B.

La parte A se destiló en un aparato similar al utilizado para separar la fracción terpénica, a una presión de 25 mm. de Hg. La primera fracción destiló a 114° , recogiénose la segunda a 115° .

El producto obtenido estaba formado por unos diez centímetros cúbicos de un líquido incoloro de las siguientes constantes físicas:

Densidad a 20° :	0.890
Índice de refracción a 20° :	1.4575
Rotación óptica a 20° :	-10.1°

También se determinó el índice de éster de esta fracción, el que era igual a 178, correspondiendo a 62.2 % de éster expresado como acetato de linalilo.

Se observa que las propiedades físicas de esta fracción se hallan comprendidas entre las del linalol y el acetato de linalilo, más próximas a éste último, lo que concuerda con el porcentaje de acetato de linalilo que contiene, que pasa de la mitad.

Al determinar el índice de éster, después de saponificar y titular se decantó la capa oleosa, la que tenía las constantes siguientes:

Índice de refracción a 20°: 1.4699

Densidad a 20°: 0.8649

(Para determinar esta densidad se preparó un pequeño piconómetro de poca capacidad).

Puede apreciarse que estas constantes son próximas a las del linalol.

De estas consideraciones se deduce que la fracción aislada es una mezcla de acetato de linalilo y linalol, difícil de separar pues ambos compuestos tienen puntos de ebullición próximos.

El resto de la fracción A antedicha se unió a la fracción B y se calentó con una solución de hidróxido de potasio en alcohol metílico durante varias horas en baño de María para permitir una saponificación completa de todos los ésteres que pudieran existir.

Luego se eliminó el alcohol metílico por destilación. Se separaron dos capas, una oleosa y otra acuosa; en la primera se hallaban los alcoholes, sesquiterpenos, etc. y en la segunda las sales potásicas de los ácidos que se hallaban combinados como ésteres.

En primer término se procedió al estudio de éstos para lo cual se repitió el procedimiento seguido para los ácidos libres, observándose la presencia de ácidos volátiles solubles y prácticamente la ausencia de volátiles insolubles.

Los primeros, en forma de sal sódica se concentraron hasta re-

ducir su volumen a la mitad y después se hizo la observación microscópica de las sales de plata apreciándose cristales con la forma característica del acetato de plata y también otros, en muy pequeño número, alargados, que aparentemente eran de ácido propiónico.

Se llevaron entonces a seguridad y para confirmar la observación anterior se preparó la toluidida de los mismos de la siguiente manera(28)

En un tubo de ensayo se trata la sal sódica de los ácidos a estudiar con p-toluidina y ácido clorídrico concentrado; se hierve un tiempo y luego se extrae el producto con alcohol caliente. Esta solución se vierte en agua hirviendo y luego de concentrar se filtra. Por enfriamiento del filtrado aparecen cristales de p-toluidida que se recristalizan en agua y se determina su punto de fusión.

Los cristales obtenidos fundían a 146°.

A continuación figura un cuadro con los valores del punto de fusión de los ácidos de menor peso molecular:

<u>Acido</u>	<u>Punto de fusión de la p-toluidida</u>
fórmico	53°
acético	150°
propiónico	124°
acrílico	141°
butírico	73°
isobutírico	109°
isovalérico (metil 3 butanoico)	106°

Se observa que el punto de fusión obtenido practicamente, es mayor que todos los demás, excepto el del ácido acético. En síntesis, se puede asegurar que los ácidos combinados como ésteres están formados casi exclusivamente por ácido acético y también por pequeñas cantidades de otro ácido que sería el propiónico según se deduce de la ob-

servación de las sales de plata. Este último sería el responsable de la disminución del punto de fusión de la toluída con respecto a la del acético puro.

A continuación se procedió al estudio de la capa oleosa resultante de la saponificación.

La determinación de las propiedades químicas había indicado la presencia de una pequeña proporción de alcoholes primarios (0.04 %). Se intentó su separación por formación del ftalato ácido de los mismos mediante la siguiente técnica: (22)

Se calienta la esencia con anhídrido ftálico y benceno, a reflujo. Luego se trata con hidróxido de sodio que solubiliza el ftalato ácido y el exceso de anhídrido ftálico. Por agitación con éter se eliminan las impurezas y luego se liberan los ésteres con ácido clorhídrico diluido.

El ftalato ácido de los alcoholes primarios se extrae con éter de petróleo, en el que cristaliza por enfriamiento a -5° , en el caso de tratarse de geraniol, en forma de cristales rómbicos que funden a 47° .

Realizado este procedimiento no fué posible apreciar la presencia de ningún precipitado cristalino lo que puede atribuirse en parte a la pequeña cantidad de alcohol primario presente y en parte a la dificultad de mantener durante un tiempo prudencial la solución etérea a esa temperatura.

El resto de la esencia se lavó con agua, y secó con sulfato de sodio anhidro.

Luego se destiló a presión reducida en un balón, cuyo cuello, suficientemente alargado, se rellenoó con anillos de vidrio Rashig.

Debe hacerse notar que el vacío se obtuvo empleando únicamente una trompa de agua por cuya causa la menor presión que pudo obtenerse fué de 17 mm. de Hg, la que en ocasiones no fué posible mantener estrictamente.

Se destilaron alrededor de 100 cc. de sustancia obteniéndose las siguientes fracciones:

Primera fracción: destiló a 96° a 19 mm. de Hg.

Líquido incoloro con las siguientes constantes:

Densidad a 20° : 0.8630

Índice de refracción a 20° : 1.4611

Rotación óptica a 20° : -9.5°

Segunda fracción: destiló a $98 - 102^{\circ}$ a 17 - 19 mm. de Hg.

Líquido incoloro con las constantes:

Índice de refracción a 20° : 1.4670

Rotación óptica a 20° : -10.75°

Tercera fracción: destiló a $102 - 125^{\circ}$ a 17 mm. de Hg.

Líquido incoloro con las constantes siguientes:

Índice de refracción a 20° : 1.4880

Rotación óptica a 20° : -20°

Cuarta fracción: destiló a $125 - 130^{\circ}$ a 17 - 18 mm. de Hg.

15 cc. aproximadamente de un líquido ligeramente coloreado, de constantes:

Densidad a 20° : 0.899

Índice de refracción a 20° : 1.4975

Rotación óptica a 20° : -39.35°

Resíduo: 23 gr. aproximadamente de una sustancia viscosa, semisólida, de color pardo rojizo y constantes:

Índice de refracción a 20° : 1.537 (valor aproximado)

Rotación óptica a 20° : -31.6° (disuelto en Cl_4C)

Estudiando las constantes físicas de la primer fracción se observa que coinciden con las del linalol.

Se identificó por el feniluretano, que se obtiene (30) por tratamiento del linalol con isocianato de fenilo y extracción del uretano formado con éter de petróleo donde cristaliza; se purifica recristalizando en alcohol diluido. Se obtuvo un punto de fusión de 62° .

La segunda fracción estaba también constituida casi totalmente por linalol como se desprende de sus propiedades físicas.

Respecto a la tercer fracción, como su punto de ebullición estaba comprendido entre valores bastante amplios se supuso que podía estar constituida por una mezcla de compuestos.

En primer término se trató de determinar su punto de ebullición a presión normal, en un balón común de destilación fraccionada; esta operación se detuvo antes de que el líquido comenzara a destilar pues se observaron indicios de descomposición del mismo.

Entonces se procedió a redestilar esta fracción a 18 mm. de Hg dividiéndola en dos partes: la primera pasó entre 102° y 119° y tenía una rotación óptica igual a cero; la segunda destiló de 119° a 125° y su poder rotatorio era: -2.75° , quedando en el balón un residuo resinificado.

Se observó que la fracción antes de ser redestilada tenía una rotación óptica de -20° la que disminuyó apreciablemente luego de la operación. Se supuso que si hubiera en ella linalol presente, al ser sometido al excesivo calentamiento que sufrió al intentarse la determinación del punto de ebullición, se racemizaría o isomerizaría a geraniol.

Para ilustrar esta suposición se determinaron alcoholes pri-

marios en la fracción 102 a 119° por tratamiento con anhídrido ftálico según la técnica ya vista, obteniéndose un porcentaje de 63.8 %. No interesó mayormente identificar estos alcoholes primarios ya que no se hallaban en la esencia original, pero esto sirvió para indicar que la fracción en cuestión estaba también constituida en gran parte por linalol.

La cuarta fracción se redestiló a 22 - 24 mm. de Hg. dividiéndola en dos partes: la primera se desechó y la segunda, que destiló entre 145° y 155° presentaba las siguientes constantes físicas:

Densidad a 20°:	0.933
Índice de refracción a 20°:	1.4995
Rotación óptica a 20°:	- 62.5°

Se puede apreciar que estos datos coinciden estrechamente con los del cedreno.

A continuación se procedió a efectuar un análisis elemental cuantitativo de carbono e hidrógeno, con los resultados siguientes:

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado para:</u> $C_{15}H_{24}$
<u>Carbono:</u>	85.9 %	88.16 %
<u>Hidrógeno:</u>	12.1 %	11.84 %

El resultado es bastante concordante con el cálculo teórico pues la diferencia observada puede atribuirse al error propio del aparato utilizado.

Luego se determinaron dobles ligaduras por absorción de bromo, en disolución de tetracloruro de carbono. Calculado para $C_{15}H_{24}$ absorbió más o menos un átomo y medio de bromo y considerando que esta determinación no es exacta, el resultado indicaría la presencia de una doble ligadura, lo que concordaría también con el cedreno.

Finalmente se intentó la obtención del nitrosocloruro correspondiente de la siguiente manera: (27 b) se trata la muestra con nitrato de amilo y ácido acético glacial y luego de enfriar con hielo y sal se añaden volúmenes iguales de ácido clorhídrico y acético. Lentamente precipita el nitrosocloruro correspondiente.

Practicamente no se obtuvo ningún precipitado, debiendo hacerse presente que la bibliografía no registra la obtención de este derivado con el cedreno.

Resumiendo, se puede afirmar que se halló un sesquiterpene con las mismas propiedades físicas del cedreno y teniendo en cuenta que igual afirmación hace A. Jernstad, (1) no es muy improbable que sea este cuerpo el sesquiterpene presente en la esencia de *Salvia solarea* estudiada.

Queda por reseñar el estudio que se hizo del residuo. En primer término se lo dividió en dos partes: C y D.

La parte C se continuó destilando a mayor temperatura aunque ya comenzaban a observarse leves indicios de descomposición del líquido.

Destilando a 17 - 18 mm. de Hg, entre 136° y 145° pasó una fracción constituida por una pequeña proporción de un líquido coloreado y en su mayor parte por un sólido que cristalizó en agujas blancas en el balón receptor; la destilación fué detenida en este punto pues ya la descomposición del líquido era apreciable.

Este sólido se separó por filtración, obteniéndose 1.2 gr. más o menos. Se determinó su punto de fusión bruto el que era igual a 123 - 125°.

Luego de recrystalizarlo en éter tenía las siguientes propiedades:

Densidad: mayor de uno

Rotación óptica: + 14 a 15° (disuelto en Cl₄C)

Punto de fusión: 182 - 185⁰ (con descomposición)

Solubilidad: soluble en éter etílico y de petróleo; algo soluble en agua.

Dió reacción positiva de alcoholes por tratamiento con sodio, según la técnica indicada por S. P. Mulliken y E. N. Huntress (21 b).

A continuación se procedió a determinar su peso molecular por el método de Rast (31), pero por la cantidad de material disponible no fué posible efectuar más que una determinación, aunque se requerirían más para poder obtener un resultado exacto.

En resumen, este método consiste en pesar exactamente unos cincuenta miligramos de la muestra y mezclarlos con medio gramo de alcanfor, por fusión de ambos. El producto se pulveriza y se determina su punto de fusión como así también el del alcanfor puro.

El peso molecular correspondiente se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{P. molecular: } \frac{39.7 \times 1.000 \times \text{peso del compuesto}}{\Delta (\text{depresión del P.F.}) \times \text{peso del alcanfor}}$$

Prácticamente se obtuvo: 209

Con estos datos se intentó la identificación de este sólido; por el método seguido para su obtención y por su reacción positiva de alcohol debía tratarse de un alcohol secundario o terciario.

El peso molecular obtenido, coincidía dentro del error propio del método con el de los alcoholes sesquiterpénicos que es 222.

Revisada la bibliografía, especialmente las tablas de Kempf y Kutter (32) como así también el capítulo referente a sesquiterpenos de Grignard (19) no fué posible hallar alguna analogía entre el cuerpo en cuestión y los consignados en aquellos. Sería prematuro deducir alguna con-

clusión de todo esto, pues para ello, sería necesario aislarlo en mayor cantidad, repetir las determinaciones efectuadas y completarlas, para poder entonces asegurar que este sólido no figura en la literatura.

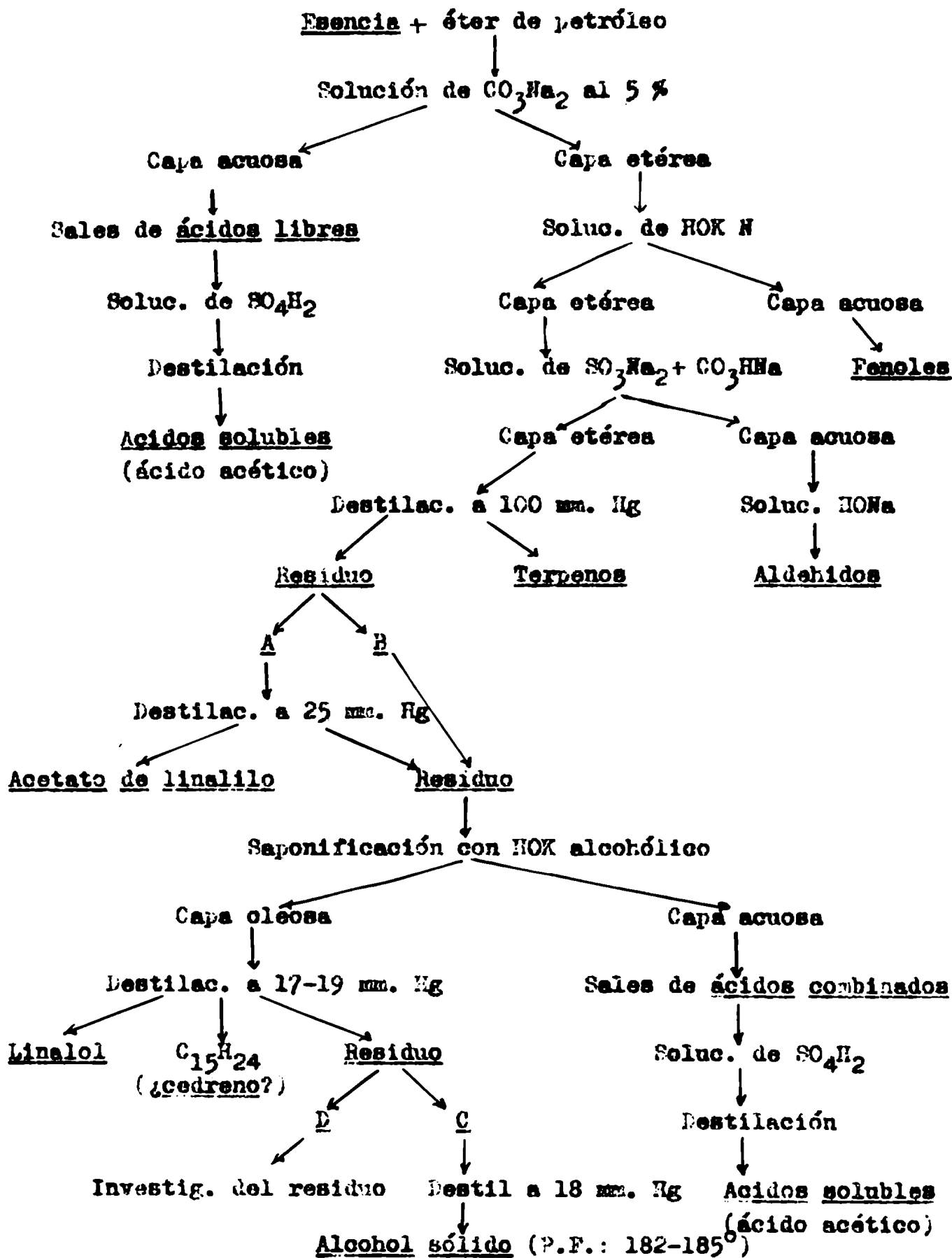
Para terminar, en la segunda parte del residuo de la destilación (L), se realizó una valoración de alcoholes totales por el método ya descrito de acetilación con cloruro de acetilo y dimetilanilina, obteniéndose un porcentaje de 29.8 %.

Efectuada una única determinación de alcoholes primarios y secundarios, por el método del anhídrido acético y piridina, dió como resultado 27 %, lo que indicaría que el 10 % de alcoholes secundarios que se halló en la esencia total correspondería más o menos a esta fracción.

El índice de refracción de este residuo tiene un valor próximo al de los sesquiterpenos. Jernstad cita en su trabajo un alcohol sesquiterpénico en la última fracción que destiló.

Resumiendo, el residuo de la destilación contiene un alcohol secundario, que podría ser sesquiterpénico.

RESUMEN DE LOS PASOS DADOS PARA AISLAR LOS COMPONENTES DE LA ESENCIA



RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE
SALVIA SCLAREA ESTUDIADO

Procedencia del vegetal:	Prov. de Buenos Aires
Epoca de cosecha:	Enero de 1949
Obtención:	Destilación con vapor de agua, con un rendimiento aproximado de 1 %/oo

Características físicas

Líquido de color verde amarillento y olor predominante de acetato de linalilo.

Densidad a 20°:	0.9475
Rotación óptica a 20°:	- 46.25°
Índice de refracción a 20°:	1.4893
Solubilidad a 20° en alcohol de 70°:	insoluble
Solubilidad a 20° en alcohol de 80°:	1:2
Solubilidad a 20° en alcohol de 90°:	1:0.2
Resíduo de evaporación:	18.2 %

Características químicas

Número de éster:	118
Esteres (como acetato de linalilo):	41.28 %
Número de ácido	0.49
Ácidos libres (como ácido acético):	0.051 %
Número de éster (luego de acetilar):	170
Alcoholes totales (como linalol):	63.3 %
Alcoholes libres (como linalol):	18.9 %
Alcoholes primarios (como geraniol):	0.04 %
Alcoholes secundarios (como C ₁₀ H ₁₈ O):	10.06 %
Alcoholes terciarios (como linalol):	8.8 %

Aldehidos y cetonas (como citral):	1.5 %
Fenoles	0.18 %

Componentes identificados

Acetato de linalilo

Linalol

Un sesquiterpeno con características
similares al cedreno:

16 % aproximadamente

Un alcohol sólido (P.F.: 182 - 185°):

2.5 % "

Aldehidos (puede ser citral):

1.5 %

Terpenos

0.2 %

Fenoles

0.18 %

Acido acético libre

0.05 %

----- o -----

COMPARACION DE LA ESENCIA ESTUDIADA CON LAS DE OTROS PAISES REGISTRADAS EN LA BIBLIOGRAFIA

Observando las características de los aceites esenciales de *Salvia sclarea* recopiladas en el cuadro que figura al final del primer capítulo de este trabajo, se aprecia que el aceite estudiado es semejante al de procedencia alemana ya que ambos tienen en general, constantes físicas algo más elevadas que las de otros países, debido seguramente, al mayor contenido en sesquiterpenos.

Por otra parte, el aceite estudiado contiene menor porcentaje de acetato de linalilo que los aceites húngaros o franceses y el mismo, más o menos, que el procedente de Calabria.

COMENTARIO FINAL

En general, la composición química de los aceites esenciales es muy compleja y se halla sujeta a variaciones debidas a los diferentes climas y suelos de las zonas en las cuales se desarrollan los vegetales que las producen.

Por estas razones, el estudio de esa composición es arduo y no es de extrañar que a pesar de hallarse dedicados a esta especialidad, químicos de reconocida capacidad mundial, existan numerosas incógnitas en el conocimiento de la misma.

Con respecto al tema particular de esta tesis, el aceite esencial de *Salvia sclarea*, como ya se expresó anteriormente, no ha sido todavía estudiado a fondo y debido a éste no se conoce con exactitud la naturaleza de todos los compuestos que lo constituyen.

El propósito del presente trabajo no ha sido en realidad el de aportar nuevos datos a ese conocimiento, aunque algo se ha hecho en ese sentido, sino más bien informar acerca de las características y composición de la esencia de producción nacional, comparándola con las obtenidas en otros países.

Como se puede apreciar por la lectura de las páginas anteriores, la mayor dificultad con que se ha tropezado ha sido la imposibilidad de identificar con seguridad los componentes que se hallan en menor proporción, a causa de las pequeñas cantidades que se obtuvieron de los mismos. Por lo tanto este estudio se podrá completar utilizando mayores cantidades de aceite esencial.

Además, para tener datos más exactos sobre la esencia de producción argentina, deberían analizarse muestras provenientes de dis-

tintas zonas del país y recolectadas durante varios años. Así se podría disponer de los valores extremos entre los cuales se hallan las características físicas y químicas, que es lo que realmente tiene valor para el conocimiento completo de la esencia.

----- 0 -----

Adolfo Schuster *José*

BIBLIOGRAFIA

- (1) Axel Jernstad: Université de Strasbourg; Contribution à l'Etude physico-chimique et chimique de l'Essence absolue de Sauge sclarée (1927).
- (2) Chem. Abs.: 17 (1923) pág. 1533.
- (3) H. Finnesore: The Essential Oils (1926) pág. 734.
- (4) C. Craveri: Le Essenze naturali (1913)
- (5) W. A. Poucher: Perfumes, cosmetics and soaps (1941) vol.II pág. 76.
- (6) Chem. Abs.: 18 (1924) pág. 3683.
- (7) Ernest Parry: The Chemistry of essential oils and artificial perfumes (1922) vol.II.
- (8) Chem. Abs.: 27 (1933) pág. 5473
- (9) Chem. Abs.: 26 (1932) pág. 4681.
- (10) Chem. Abs.: 26 (1932) pág. 5704.
- (11) Chem. Abs.: 28 (1934) pág. 3179.
- (12) Ernesto Gilg: Botánica Aplicada a la Farmacia (1926) pág. 460.
- (13) Chem. Abs.: 22 (1928) pág. 1653.
- (14) Van Nostrand's Chemical Annual (1934).
- (15) I.M. Heilbron: Dictionary of organic compounds.
 - a) vol.II (1936) pág. 510.
 - b) vol.III (1938) pág. 608.
 - c) vol. I (1934) pág. 347.
- (16) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Band I (1918) pág. 460.
- (17) E. Guenther: The Essential Oils (1948).
 - a) pág. 395
 - c) pág. 267
 - b) pág. 236
- (18) Xaves, Papazian y Perrotet: Helv. Chim. Acta 26 (1943) pág. 302.

- (19) V. Grignard: **Traité de Chimie Organique.**
a) tomo 16 (1949) pág. 436
b) tomo 16 (1949) pág. 484
c) tomo 9 (1948) pág. 15
- (20) **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft** (1900) pág. 1463.
- (21) S. P. Mulliken y E. H. Huntress: **Identification of pure organic compounds** (1941)
a) pág. 68
b) pág. 25
- (22) **Allen's Commercial organic analysis** (1924) tomo IV pág. 597.
- (23) G. S. Jamieson: **Vegetable fats and oils** (1943) pág. 400.
- (24) **J. Am. Chem. Society** 65 (1943) pág. 959.
- (25) F. Feigl: **Análisis Cualitativo mediante reacciones a la gota** (1949) pág. 416.
- (26) A. Morton: **Laboratory Technique in Organic Chemistry** (1938) pág. 50.
- (27) Kattiez y Sternon: **Elements de Chimie Vegetale.**
a) (1942) pág. 108
b) (1935) pág. 136.
- (28) Oliver Kamm: **Análisis Orgánico Cualitativo** (1930) pág. 166.
- (29) **Bulletin de la Société Chimique de France** 2 (1935) pág. 1716.
- (30) **Journal für Praktische Chemie** 62 (1903) pág. 323.
- (31) R. Schriner y R. Fuson: **The systematic identification of organic compounds** (1935).
- (32) R. Kempf und F. Kutter: **Schmelzpunktstabellen sur organischen Molekular Analyse** (1944).
- (33) H. Staudinger: **Introducción al Análisis Orgánico cualitativo** (1935)