

Tesis de Posgrado

Composición del aceite de Foeniculum vulgare de la Provincia de Mendoza (Tunuyán)

Lavintman, Nelly

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:

Lavintman, Nelly. (1950). Composición del aceite de Foeniculum vulgare de la Provincia de Mendoza (Tunuyán). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0624_Lavintman.pdf

Cita tipo Chicago:

Lavintman, Nelly. "Composición del aceite de Foeniculum vulgare de la Provincia de Mendoza (Tunuyán)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0624_Lavintman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

T.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

COMPOSICION DEL ACEITE DE FOENICULUM VULGARE
DE LA PROVINCIA DE MENDOZA (TUNUYAN)

Tesis presentada para optar al
título de Doctor en Química
por

NELLY LAVINMAN

Tesis: 624

1 9 5 0

PARRINO DE TELIS:

Dr. Adolfo L. Montes

A MIS PADRES

FOFMA

El sincero agradecimiento al Dr.
Adolfo L. Montes por haber pres-
tado su valiosa colaboración di-
rectiva en esta tesis.

INDICE

	Pág.
Antecedentes bibliográficos	1
Descripción botánica	2
Características de los aceites esenciales de hinojo. Composición de los mismos	5
Características de los componentes hallados en aceites de hinojo	7
Métodos generales de extracción de aceites esenciales	13
Estudio experimental del aceite esencial de hinojo	17
Características físicas. Métodos usados	17
Características químicas . Métodos usados	26
Aislamiento y dosaje de los componentes	34
Acidos libres	35
Aldehidos y cetonas	35
Hidrocarburos terpénicos	39
Alcoholes	41
Eteres	41
Esquema de la marcha seguida	47
Resumen de las características y composición del aceite de hinojo estudiado	48
Comparación de la esencia estudiada con las de otros países	50
Comentario final	51
Bibliografía	52

I - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

a) Generalidades. Descripción botánica.

Los aceites esenciales son productos volátiles aromáticos que constituyen los principios odoríferos de muchas plantas y raras veces se encuentran en el reino animal.

Varias son las definiciones que se han dado a los aceites esenciales, también llamados aceites volátiles.

Desde el punto de vista químico no es correcto llamar aceites a estas sustancias, puesto que ese nombre se les ha adjudicado antiguamente, teniendo en cuenta su aspecto de verdaderos aceites y en base a un estudio muy limitado de su composición química. En cuanto a la denominación de esencia, más bien tradicional, se debe a que en un tiempo se supuso que constituían la esencia de la planta.

Jeancard dice que la esencia o aceite esencial es "la parte volátil y soluble en alcohol extraída de una materia prima odorante".

Los aceites esenciales desempeñan un rol muy importante en la naturaleza que ha sido debidamente estudiado. En primer lugar se los consideró como sustancias de desecho de la economía vital de las plantas que los segregan, también se admitió que constituían un material de reserva. Por otra parte, su perfume intenso es útil para la polinización y al mismo tiempo constituye una protección contra el ataque de los herbívoros.

Según Tyndall, protegen a los tejidos contra los calores excesivos en los climas secos; Dixon sostiene que las esencias regulan los fenómenos respiratorios de las plantas; Gigliani les atribuye un rol de orden osmótico y otros autores les asignan un cierto poder anti-séptico.

Origen e historia del hinojo (2) El hinojo es el *Foeniculum vulgare*, Gaertn, llamado asimismo *F. officinale* y *F. capillaceum*. Es una planta originaria de la región del Mediterráneo y Asia Menor, donde nace en forma espontánea. Ya los primitivos pueblos habitantes de esas zonas la conocían y cultivaban, en especial los griegos y los romanos. Se cita ya su nombre en el "Calendario de Cardona" (901), habiendo ordenado Carlomagno su cultivo en toda la Europa Central. Actualmente se halla distribuida en casi todos los países del mundo.

También se llama hinojo al *Anethum graveolens* (Hinojo bastardo), *Foenicullum* perfumado, H. de las confiterías, H. de Francia, H. de París, H. salvaje.

Descripción botánica: (3) (4) (5) (6) (7).

El *Foenicullum* (francés: Fenouil, inglés: Fennel, italiano: Finocchio, portugués: Funcho, alemán: Fenichel) tiene la siguiente ubicación en la clasificación general de vegetales.

Ramo: Fanerógamas. Subramo: Angiospermas. Clase: Dicotiledóneas. Subclase: Dialipétalas. Colorianas de ovario infero. Orden: Umbeliflorales. Familia: Umbeláceas o Umbelíferas. Subfamilia: Apioideas. Tribu: Anníneas. Subtribu: Seselinas. Género: *Foenicullum*. Especie: vulgare.

Describiéndolas en términos generales puede decirse que son plantas perennes, pero cultivadas como anuales o bianuales, que pueden alcanzar hasta un metro y medio de altura, de tallo estriado y lampiño. Sus hojas son muy divididas y recortadas, reducidas a segmentos filiformes o recompuestas en lacinias alesnadas de color variable entre el verde y el amarillo.

Sus pecíolos son de color blanuzco y se van ensanchando ha-

cia su base, disponiéndose unos sobre otros y llegando a formar un abultamiento de gran tamaño. Las flores son pequeñas, amarillas o verdes, y se disponen en umbelas compuestas con 5 a 20 radios, según la especie.

El fruto es un diaquenio (seco indehiscente). Las semillas son pequeñas, redondeadas o alargadas, llevando el resto del estigma de color gris oscuro, con 5 costillas, 3 dorsales y 2 laterales; la duración germinativa es de 4 años.

Las raíces son más bien cortas y poco ramificadas. El hinojo dulce se consume crudo como alimento, su fruto se emplea como estimulante, galactógeno, emenagogo y su raíz como diurético. También puede emplearse la raíz como aromática.

En lo que a este trabajo concierne interesan fundamentalmente las semillas de la planta, que se usan como condimento y que por destilación producen un aceite esencial de gran importancia en perfumería e industrias alimenticias.

En cuanto a las condiciones climáticas para el desarrollo del hinojo se ha podido comprobar que necesita climas templados.

Los terrenos deberán ser fértiles, sueltos y permeables. Los suelos arcillosos, bajos y húmedos dan productos poco aromáticos y de fácil descomposición. En general, deberán ser abonados convenientemente y preparados para la siembra que podrá realizarse en almácigos (agosto a noviembre) o en asiento (noviembre a marzo).

La cosecha se realiza a mano, cuando el abultamiento que forman los pecíolos alcanza unos seis a siete centímetros de diámetro.

Para la producción de semilla se extraerán de los almácigos las plantas más fuertes y sanas y que respondan perfectamente a las características de la variedad cultivada. Llegada la época propicia se transplantarán sobre caballones abonados y con los cuidados cultura-

los necesarios se esperará a que las plantas florezcan y maduren sus frutos. Entonces se cortarán los tallos y se armarán manojos que una vez secos estarán listos para la trilla, que podrá efectuarse a mano. Frotando las umbelas entre las manos se obtendrán los granos que, finalmente, se asientan y guardan. Un gramo de semillas contiene aproximadamente doscientas, el litro pesa 235 g. y la duración germinativa es de 4 años.

Variedades. Las variedades de hinojo más cultivadas son de la especie "F. vulgaris", conociéndose también algunas pertenecientes al "F. dulce" (de las Azores, Turquestán, Persia), F. tortuosum (de las Canarias), F. luteum (de Persia), etc.

Las que se cultivan con preferencia en el país son las siguientes:

Hinojo de Florencia, planta precoz y muy tierna de buena conservación. Hinojo siciliano, de buen tamaño y muy rica en substancias aromáticas. Hinojo blanco común, resistente a las bajas temperaturas y de buena calidad. Todas estas son variedades del *Foeniculum vulgare*, Gaertn.

CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES ESENCIALES DE HINOJO

Composición de los mismos (8) (9) (10) (11)

En el comercio se hallan dos tipos de aceite esencial de hinojo: el dulce y el amargo, ambos obtenidos por extracción de distintas variedades del *Foeniculum vulgare* o hinojo común.

El rendimiento de aceite obtenido, como así también las características del mismo son muy variables y dependen fundamentalmente de la especie destilada, de las partes de la planta utilizada, de la época de cosecha y del método de extracción.

El método preferido para la obtención del aceite esencial de hinojo es el de la destilación en corriente de vapor de agua, que da un rendimiento que oscila entre 4 y 6 %, aunque hay excepciones que escapan a este promedio.

Los distintos valores obtenidos en las determinaciones físicas realizadas sobre aceites de hinojo hace necesario fijar ciertos límites que cumplen la gran mayoría de los mismos, salvo algunos casos individuales. De modo que, en líneas generales, puede decirse que el aceite esencial de hinojo es un líquido inodoro o débilmente coloreado en amarillo, de olor anisado y de sabor en principio amargo y luego dulce, cuyas características físicas entran dentro de los siguientes valores:

Peso específico: : 0,960 - 0,977. Rotación óptica: + 3 a + 20°.
15° C
Punto de congelación: + 5 a + 20° C. Índice de refracción a 20° C:
1,528 - 1,538. Solubilidad en alcohol: 1 en 5-8 partes de alcohol 20°.

En cuanto a la composición química del aceite que nos ocupa es también variable, de acuerdo al origen y método de extracción del mismo y cambia además por envejecimiento de la esencia. Esta inestabilidad se debe al anetol, éter metílico que entra en la composición de

la casi totalidad de los aceites de hinojo y que tiende a oxidarse y polimerizarse fácilmente, determinando un aumento en el peso específico y solubilidad de la esencia y una disminución en el punto de congelación de la misma.

El anetol confiere a la esencia el olor anisado característico y en ciertos casos forma hasta un 70 % de su composición. Conjuntamente con él se halla en muchos casos su isómero: el estragol o metilchavicol.

También tiene importancia entre los componentes de este aceite la fenchona, "le camphre anisique" de Landolph, que salvo muy pocas excepciones excede el 20%.

En cantidades menores se hallan el alcohol fenchílico, la cetona anísica, aldehído anísico y ácido anísico, estos tres últimos posiblemente como resultado de la oxidación del anetol.

Los ésteres se encuentran muy raramente en la esencia de hinojo, como así también los ácidos orgánicos, con excepción del anísico. En el cuadro adjunto figura un aceite de España que contiene acetato de fenchilo (8).

Los hidrocarburos aromáticos que han sido determinados en aceite de hinojo son el pineno, dipenteno, canfeno, felandreno, siendo este último componente esencial del hinojo amargo salvaje que figura en una tabla en Gildemeister y Hoffmann "The volatile oils" 2^{da}. ed.

En el cuadro constan los resultados de los estudios realizados con aceites esenciales de hinojo de diversas partes del mundo.

Son de mencionar los ensayos realizados alrededor del año 1900 por M. E. Tardy, que figuran detalladamente en el Bulletin de la Société Chimique y las publicaciones efectuadas por J. C. Unney (13) (8).

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE DISTINTOS ACEITES DE HINOJO

Nombre y Proced.	Rend. % de la extrac.	Peso esp. 15°C.	Ind. de refrec.	P. Congelación	Rot. óptica	Sol. en alcohol	ane-tol	fen-cho-na	otras deter-min.	Bib.
Hinojo de Rumania, Argent., Alem., Francia, India, Italia	0,8-6	0,961-0,991	-	+1 a +12,6 a excep. -3 y -26	+ 3,5 a + 22,5	-	-	-	-	(14)
Francia, dulce - autor: Umney	2,1	0,976	-	+ 12,5	+ 16	-	-	no cont.	-	(8)
Francia, dulce - autor: Umney	2,1	0,980	-	+ 11,7	+ 16,5	-	-	no cont.	-	(8)
Persia, autor: Umney	1,7	0,977	-	+ 11,2	+ 14	-	-	3,4	-	(8)
India, autor: Umney	0,72	0,968	-	+ 8,2	+ 21	-	-	6,7	-	(8)
Japón, autor: Umney	2,7	0,975	-	+ 10,0	+ 15,5	-	75%	10,2	pineno dipent.	(8)
Alemania (Saxon) autor: Umney	4,7	0,974	-	+ 6,1	+ 22	-	-	22,5	-	(8)
Galicia, autor: Umney	4,4	0,966	-	+ 4,0	+ 22	-	prins. comp. 19,3	-	pineno, canfr. feland. dipent.	(8)
Galicia, autor: Umney	4,4	0,966	-	+ 6,2	+ 20	-	-	18,1	-	(8)

Nombre y Proced.	Rend. % de la extrac.	Peso esp. 15°C	Ind. de Refrac.	P. Congelación	Rot. óptica	Sol. en alcohol	anetol	fenona	otras deter. min.	Bib.
Rusia, autor: Umney	4,8	0,967	-	+ 4,4	+ 23	-	-	18,3	-	(8)
Galicia, amargo	-	-	-	-	+ 39° 52'	-	po- co	34,5%	estra- gol, fe- landr.	(13)
Francia, amargo autor: Tardy	-	0,001 1,007	-	-	+ 18° 20'	-	fué det.	fué det.	cetona, ald. y ác. anis.	(8) (13)
Algeria, amargo autor: Tardy	-	0,001 0,991	-	-	+ 62° 16'	-	poc. cant.	9,6%	estragol 10%, pi- neno, fel. sesquiter-(13) pene, timohi- droquinona	(8)
India, F. panmorius	-	0,9744	1,6365	+ 6,5	+ 16,9	en 90° 1: 1-6	-	-	-	(8)
India, F. panmorius	-	0,9752	1,6376	+ 9,0	+ 12,1	90° - 1: 1-10	-	-	-	(8)
India, F. panmorius	-	0,9767	1,6383	+ 9,0	+ 11,7	90° - 1: 1-8	70%	6%	-	(8)
Sicilia, F. piperitum	-	0,9500	-	-	-	-	-	P. cant	casí to- do es estragol	(8)
Jersey, hierba de binojo	-	0,9560	-	-	+ 16° 40'	80° 1: 1-5	peq. cant	-	-	(8)

Nombre y Proced.	Rend. % de la extrac.	Peso esp. 15° C	Ind. de Refrac.	P. Congelación	Rot. óptica	Sol. en alcohol	anestol	fenchona deter min.	B.
España	-	0,8923- 0,9212	-	-	+ 46,36' + 55,98'	90° 1:0,3- 1	an. + estr. 20,6 24,7- 39,3%	15- 20,6 %	val. es- ter: 3,2-16,9 a. fen. i 1,99-5,12% alc. total: (8) 4,7-12,6% alc. fen. 3,88-8,18%
F. vulgare	4-6	0,965- 0,977	1,528- 1,538	+ 5 a + 10	+ 11 a + 20	80° 1: 6-8 90° 1: 0,5	50- 60%	se det.	pineno, canf., fe- landr., es- tragol, di- penteno anisacetona
F. officinale	-	0,9304	n _D ²⁰ : 1,4795	- 2	-	-	-	-	no todo: (15) 99
F. vulgare	-	0,965- 0,977	n _D ¹⁵ : 1,5485	+ 3 a + 6	+ 12 a + 24	80° 1: 6-8 90° 1: 1	-	-	(10)
Hinojo dulce común	-	0,964- 0,976	1,528- 1,538	+ 3 a + 10	+ 6 a + 20	-	60- 70	se det.	no sap. i o p. ebull. i 190-225° pineno, fe- landreno
Francia, amargo	-	0,910- 0,965	-	-	+ 22 a + 48	-	-	-	(16)
Japón (Shimel Co)	-	0,9754	-	-	+ 10,9'	-	-	-	(16)
Rosa, dulce	-	0,976- 0,980	-	+ 10 a + 14,5	+ 5 a + 16,30'	-	mu. peq. cent cent.	-	(16)

Nombre y Proced.	Kend. % de la extrao.	Peso esp. 15° C	Ind. de Refrac.	P. Congelación	R. t. óptica	Col. en alcohol	análisis	fenómenos	otras determin.	Bib.
F. Vulgare - Alemania	-	0,965-0,977	-	+ 5 a + 10	+ 11 a + 20	-	princ. const.	-	-	(12)
F. dulce Roma	-	0,976-0,980	-	+ 10 a + 14,5	+ 5 a + 16,5	-	princ. const.	-	-	(12)
Macedonia	-	0,970-0,980	-	+ 7 a + 12	+ 5 a + 12	-	princ. const.	-	-	(12)
Hinojo amargo salvaje	-	0,905-0,925	-	-	+ 40 a + 68	-	trazas	-	princ. const. feland.	(12) (16)
Indis	-	0,968-0,973	-	+ 18,2°	+ 21	-	princ. const.	-	-	(12) (16)
Japón	-	0,968-0,976	-	+ 9	+ 10 a + 26	-	princ. const.	princ. const. importante	-	(12)
Persia	-	0,976-0,977	-	+ 11	+ 7 a + 14	-	-	-	-	(12)
F. Vulgare	-	0,960-0,977	1,525-1,530	+ 5 a + 10	+ 11 a + 24	90° 1:1	-	-	-	(17)

CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES HALLADOS EN ACEITES DE HINOJO

Aldehídos y cetonas.

Entre los aldehídos y cetonas hallados en los aceites esenciales de hinojo deben citarse el aldehído anísico, la cetona anísica y la fenchona.

Aldehído anísico. 1-2 $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CHO$ p-metoxi-benzaldehído (18) (19).

Es un líquido de olor anisado que funde a 0° , de punto de ebullición $248^\circ/760$ mm. Su densidad a 15° es 1,127-1,130 y su índice de refracción a 20° es 1,571 - 1,576. Es ópticamente inactivo. Se solubiliza en alcohol y en éter.

Da dos oximas: I) anty-oxima ó α anissaldoxima con 2 formas de punto de fusión 45° y 64° ; solubles en alcohol, éter y benceno. II) syn-oxima ó β anissaldoxima, de punto de fusión 133° , algo soluble en benceno.

Da una semicarbazona, de punto de fusión 203° y una hidrazona en forma de tabletas amarillas que funden a $120-121^\circ$. Por oxidación se transforma en ácido anísico. Se combina con el bisulfito de sodio, dando un derivado que se conoce en el comercio.

Cetona anísica: anis-cetona; metil-p-metoxi-bencil cetona; p-acetonil-anisol; metil-anesil-cetona (18). Es un aceite soluble en alcohol y éter, de densidad a 17° : 1,0707, punto de ebullición $267-9^\circ/760$ mm; $142^\circ/14$ mm.

Da dos oximas: una poco soluble en éter de petróleo y punto de fusión $78-79^\circ$ y otra de punto de fusión $61-62^\circ$, soluble en éter de petróleo. Por oxidación da ácido anísico.

Fenchona $C_{10}H_{16}O$. (20)

Es un aceite de olor agradable, arrastrable por vapor de agua, ópticamente activo. Punto de ebullición: 193°; punto de fusión: 6°; densidad a 19°: 0,9465; índice de refracción a 19°: 1,46306; rotación óptica $\left| \alpha \right|_D^{20}$: + 63°.

Un volumen de fenchona se disuelve en 4-5 volúmenes de alcohol 60% y en 2 volúmenes de alcohol 70 %. Es soluble en ácido clorhídrico concentrado en frío pero no en caliente; es soluble en ácido sulfúrico concentrado frío y se separa por dilución; es soluble en ácido nítrico concentrado o fumante y se separa sin cambiar por dilución.

La fenchona no reacciona con fenil-hidrazina. Tampoco reacciona con solución saturada de bisulfito de sodio.

De las siguientes oximas: d-fenchona α oxima, de punto de fusión 164°5', según otros autores 167° C; la d-l fenchona α oxima, de punto de fusión 158-159°; la d-l fenchona β oxima, de punto de fusión 129°.

La d-fenchona-2-4- dinitrofenilhidrazona se separa del alcohol en forma de agujas amarillo-anaranjadas, de punto de fusión 140°C.

La d-fenchona-semicarbazona cristaliza en alcohol y tiene punto de fusión 182-183° C.

ACIDOS

Acido anísico. $C_6H_4.OCH_3.COOH$ p-metoxi-benzoico

Es un sólido que cristaliza en forma de prismas o agujas incoloras y brillantes. Funde a 184° C. Su punto de ebullición es 275-280° C. Es soluble en alcohol y éter, moderadamente soluble en agua caliente y soluble en 2500 partes de agua a 18°C.

Eteres

En el aceite esencial de hinojo se halla como componente principal el anetol y un isómero del mismo, el estragol.

Anetol $C_6H_4 - OCH_3 - CH = CH - CH_3$ p-propenil-fenil-metil-éter; p-propenil-anisol (16) (19) (20) (21). Es un sólido blanco a baja temperatura, de olor característico a anís y sabor dulce. Cristaliza del alcohol en forma de hojuelas. Funde a 22-23°; su peso específico a 25° es 0,984-0,986; su índice de refracción a 25° es 1,5600; hierve a 223-224°; es ópticamente inactivo.

Se solubiliza en todas proporciones en alcohol absoluto, éter, acetona, acetato de etilo, cloroformo, benceno, sulfuro de carbono, éter de petróleo. Es casi insoluble en agua. Se descompone por exposición a la luz, dando entre otros productos 4-4' dietoxi-estilbeno (foto-anetol).

Bajo la acción de agentes ácidos dá varios polímeros. Por calentamiento con cloruro de zinc o tratado con cloruro férrico en éter da dianetol o metanetol dimérico, punto de fusión 133° C.

Con tetracloruro de estaño, en solución de benceno ó por agitación con pequeñas cantidades de ácido sulfúrico concentrado o ácido fosfórico da un polianetol hemicoloide, llamado anisoína.

Por oxidación con permanganato de potasio o con mezcla sulfocrómica dá ácido anísico. Adiciona bromo. Con un mol de bromo en frío da el dibromuro de anetol, agujas que cristalizan en éter de petróleo, de punto de fusión 65-67°. Con dos moles de bromo da el 2-bromo-anetol-dibromuro, agujas que funden a 108° C.

El anetol disuelto en cloroformo da con el ácido pícrico picrato de anetol, agujas largas rojo-anaranjadas que funden a 69-70° y

separan nuevamente anetol por exposición al aire.

Estragol $C_6H_4 - OCH_3 - C_6H_4 - CH = CH_2$ 4-metoxi-1-allyl-benceno; p-allyl-anisol; metil-chavicol (16).

Es un líquido de olor intenso con las siguientes características: Densidad a 15° C.: 0,9755; punto de ebullición: 215-216° C.; índice de refracción a 17°: 1,5230.

Al igual que otros éteres fenólicos que contienen un grupo alílico, el estragol se convierte en su isómero el anetol, con grupo propenílico, por ebullición con potasa alcohólica. Esta reacción sirve para la identificación del estragol.

Alcoholes

El alcohol citado por la bibliografía es el alcohol fenólico.

Alcohol fenólico $C_{11}H_{17}OH$ (8) (22)

Es un líquido de olor característico, de punto de fusión 45° C, punto de ebullición 201° C, ópticamente activo. Su rotación óptica es + 10,6. Con el ácido ftálico da un éster, de punto de fusión 142-143° C.

Hidrocarburos aromáticos

Los autores que efectuaron ensayos sobre distintas esencias de hinojo han encontrado varios hidrocarburos aromáticos: pineno, dipenteno, canfeno, felandreno.

Pineno $C_{10}H_{16}$ (20) (22) (23) (24).

Es un terpeno de olor penetrante y característico. Se presenta en tres formas: dextrógira, levógira e inactiva. La rotación óptica

tica varía, pero es de 51,14-51,28. Su punto de ebullición es 156°C, densidad a 20° C: 0,8600 e índice de refracción a 20°: 1,4560.

El pineno adiciona bromo, dando pineno-dibromuro que cristaliza en alcohol o cloroformo, punto de fusión: 169-170° C.

En solución clorofórmica, tratado con ácido bromhídrico, da dibromuro de bornilo, de punto de fusión 89° C. Tratado con solución concentrada de nitrito de sodio y ácido acético glacial da una coloración verde esmeralda más intensa para d-pineno que para l-pineno.

El pineno por tratamiento con ácido acético glacial, nitrito de etilo y ácido clorhídrico, siguiendo la técnica correspondiente (22) da cristales de forma específica de nitrocloruro de pineno. El d ó l tienen punto de fusión 89-90°; el d-l: 115° C.

Dipenteno $C_{10}H_{16}$ (20) (22) (23)

Es un líquido de olor agradable, formado por partes iguales de d- y l-limoneno.

Su densidad a 20° es 0,8902; su índice de refracción a 19½; 1,4727; hierve a 177,6-178° C.

El dipenteno adiciona bromo, dando dipenteno-tetrabromuro, prismas que cristalizan en éter, de punto de fusión 125°. También da un nitroso-cloruro de dipenteno, cuyo punto de fusión es 109-110°.

Canfeno $C_{10}H_{16}$ (22)

Es una sustancia cristalina, de punto de fusión 50-52°; punto de ebullición 159-161° C; peso específico a 15°: 0,8555. El canfeno calentado con ácido acético glacial y ácido sulfúrico 50% y saponificación posterior con potasa alcohólica, da por cristalización en éter de petróleo el isoborneol, que funde a 212° en tubo cerrado.

Polandreno (16)

Se presenta en distintas formas ópticamente activas: d- α ,
d- β ; l- α .

La d- α tiene peso específico	19°: 0,844; n: 1,4732: P.e.175°
La d- β " " "	20°: 0,852; n: 1,4788
La l- α " " "	15°: 0,848; n: 1,4769: P.E.174°

La rotación óptica es para el d α + 40° 40', para el d β +
14°15' a + 18°30', para el l α - 34° 10'.

Todas las variedades dan un nitrito de fórmula $C_{10}H_{16}N_2O_3$, cu-
ya técnica de preparación se verá más adelante. Se pueden obtener ocho
isómeros de distintos punto de fusión y distintas mezclas de los mis-
mos. Los puntos de fusión oscilan entre 97° y 113° C.

PROPIEDADES FISICAS DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LA ESENCIA DE HIROJO

COMPONENTE	PESO ESPEC. 15°C	ROT. OPTICA	IND. RE- FRACCION	PUNTO DE FUSION 0° C	PUNTO DE EBULLICION 760 mmHg 20mm Hg
Aldehído anísico	1,127-1,130	Inactivo	1,571-1,575	0° C	248°C
Cetona anísica	1,0707 17°C	-	-	-	267-9°C 142°C 14mm
Fenolona	0,9465 19°C	+ 63°	1,4630 19°C	6° C	193°C
Acido anísico	-	-	-	184° C	275-280°
Anetol	0,984-0,986 25°C	Inactivo	1,5600 85°C	22-23°C	233-234°
Estragol	0,9785	-	1,5230 17°C	-	215-216°
Ale. fenofílico	-	+ 10,6	-	45°C	201°
Pimeno	0,8600 20°C	51,14-51,28	1,4660	-	166°
Dipenteno	0,8902 20°C	-	1,4727	-	178°
Canfeno	0,8555	-	-	50-52°	169°
Felandreno	0,844-0,852	+ 14°15' + 18°30' - 84°10'	1,4732-1,4738	-	176°

MÉTODOS GENERALES DE EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES (1) (25)

Los aceites esenciales se encuentran en todas las partes constituyentes de las plantas: en las flores, en las hojas, en las raíces, en los frutos y en las semillas, como así también en la corteza de los árboles.

En general en una planta la esencia se localiza preferentemente y en mayor cantidad en una o más partes y sucede a veces que la calidad del aceite extraído depende del órgano de origen. En el caso del hinojo, por ejemplo, el aceite extraído de la raíz posee propiedades diferentes al obtenido de la extracción del tallo y el fruto.

Los aceites esenciales se encuentran en las plantas contenidos en células especiales o glándulas secretoras, que se hallan repartidas en el tejido celular o como células terminales de los pelos.

Las criptógamas y las palmáceas son las que producen mayores cantidades de esencias. Entre las fanerógamas las más ricas son las umbelíferas, las labiadas, las suranciáceas, las mirtáceas, las coníferas y las rutáceas. Las hepáticas y los helechos son bastante pobres. Para la extracción de aceites esenciales se usan distintos métodos que se eligen de acuerdo a la naturaleza del producto a extraer. Son estos los siguientes:

a) por destilación; b) por maceración; c) por enfloración o enfleurage; d) mecánicamente; e) con solventes volátiles.

a) La destilación es el método más ampliamente usado para la obtención de aceites esenciales. Los métodos primitivos utilizaban alambiques calentados a fuego directo, obteniéndose productos oscuros, resinificados por las temperaturas excesivas y de escaso valor. Más adelante se mejoró notablemente el procedimiento, utilizando la ex-

tracción por destilación en corriente de vapor de agua en todos los casos de esencias insolubles o escasamente solubles en agua.

Para la destilación se someten las partes del vegetal que vayan a utilizarse a un desmenuzamiento que bien puede realizarse a mano, si se trabaja en pequeña escala o con molinos especiales, en la industria. Se colocan entonces en un alambique con o sin agua. El vapor procede de un generador de vapor y llega al alambique por su parte inferior por medio de serpentines, o utilizando un doble fondo. Al atravesar las capas de material el vapor arrastra las esencias y las lleva consigo, pasando luego por un "cuello de cisne" y condensándose por enfriamiento exterior con agua fría. La mezcla de agua y aceite se recoge en recipientes especiales, llamados vasos florentinos, que permiten la rápida separación del agua y de la esencia que sobrenada o cae al fondo según sea más liviana o más pesada que el agua. Las aguas separadas son ricas en perfumes que pueden aprovecharse.

Los aceites esenciales obtenidos por destilación se purifican por redestilación fraccionada al vacío, separándose el vehículo (terpenos) de los principios odoríferos propiamente dichos, que quedan así concentrados y libres de materias extrañas.

- b) Cuando los aceites se encuentran en los vegetales en cantidades muy pequeñas no es práctico recurrir a la destilación y se usa entonces la maceración. Se conoce con este nombre el proceso que consiste en la extracción de aceites esenciales, por medio de materias grasas tales como sebo, grasa de cerdo o aceite de oliva.

A tal efecto la grasa se calienta a 65-70° C en grandes calderas estañadas provistas de doble fondo y se agregan las flores a extraer. Se obtiene una pomada que se trata luego con solventes apropiados,

generalmente alcohol, para separar el aceite esencial del vehículo graso. Esto conduce a la obtención de un extracto, que se utiliza como materia prima en la industria de los perfumes.

c) El procedimiento de enfloración (palabra que deriva de la voz francesa *enfleurage*) se usa para la extracción de perfumes muy delicados y se parece mucho a la maceración, diferenciándose de ésta en el hecho de que se practica a temperatura ordinaria.

Es este un método muy delicado y costoso que se utiliza para extraer aceites de azahar, heliotropo, jazmín, violeta, etc. Todos los materiales que pueden extraerse por enfloración pueden ser sometidos también a maceración en la mayoría de los casos.

Las flores frescas o sus pétalos separados que vayan a ser sometidos a la extracción se prensan entre chasis, constituidos por placas de vidrio adaptadas en cuadros rectangulares de madera, y cubiertos con grass por ambos lados. Se disponen así pilas de flores y placas alternadas y se dejan un día, se separan luego los pétalos y se coloca una nueva carga de material a extraer, repitiéndose la operación hasta saturar el sebo o grasa. La pomada obtenida se guarda en cuartos refrigerados y el aceite esencial se extrae con alcohol.

d) El método mecánico de expresión o prensado se usa para extraer esencias que modificarían sus propiedades al ser sometidas a la destilación, tal como sucede con las esencias de frutas del género citrus, como el limón, la naranja, la bergamota, etc.

La extracción se realiza con prensas de mano a tornillo o prensas hidráulicas. En algunas partes se practica el prensado a mano, por medio de ralladores metálicos o por el método de la esponja, procedimientos ambos sumamente rudimentarios.

El aceite esencial obtenido por prensado se purifica o destierpna redestilándolo a presión reducida.

- e) La extracción con solventes volátiles se utiliza mucho para la obtención de esencias finas. Deben usarse solventes mucho más volátiles que la esencia a extraer entre los que se prefiere el éter de petróleo. El sulfuro de carbono también se usa, pero tiene el inconveniente de un olor desagradable. El tetracloruro de carbono es poco usado.

Para llevar a cabo la extracción se utilizan aparatos fijos o aparatos rotativos. En ambos la operación es parecida y consiste en poner en contacto durante un cierto tiempo las flores y el solvente en recipientes cerrados. Luego se separa el solvente por destilación al vacío, quedando un aceite concreto constituido por ceras y esencias. Para eliminar la cera se utiliza alcohol caliente que disuelve únicamente la esencia y finalmente se separa el alcohol por destilación. Al cabo de esta operación queda el aceite esencial puro.

II) ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL ACEITE ESENCIAL DE HINOJO

Antecedentes de la muestra

Se efectuó el estudio sobre 500 cc. de aceite esencial de hinojo de la casa CADYA y compañía. Dicho aceite fué extraído en Tunnayán (provincia de Mendoza), por el método de la destilación en corriente de vapor y utilizando las semillas y las hojas de la planta. La extracción de la planta, cosechada en el mes de enero del año 1948, dió un rendimiento de 4 %.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Resumen de las características determinadas

Color: amarillo - Olor: anisado - Aspecto: límpido

Peso específico a 15°: 0,9543

Índice de refracción a 20°: 1,5231

Rotación óptica + 16,95

Solubilidad en alcohol de 80°: 4,80 vol.

de 90°: 0,55 "

Punto de solidificación: no pudo ser determinado.

Destilación fraccionada: hay un cuadro más adelante

Residuo de evaporación: 7,93 %

Métodos usados

En general y salvo indicación especial se utilizaron las técnicas indicadas por Guenther (26). El aceite esencial de hinojo estudiado es un líquido límpido, de color amarillo y olor anisado.

Peso específico

La densidad es una determinación de gran importancia para tener un criterio aproximado de la pureza del aceite esencial examinado.

El peso específico de un aceite esencial a 15°/15° se define como la relación entre el peso de un determinado volumen del aceite a 15° y el peso de un volumen igual de agua a 15°.

En general no se usan aerómetros, porque no dan la exactitud deseada. Se usa entonces el método del pletómetro, de gran exactitud y rapidez o el de la balanza hidrostática. Se puede determinar la densidad a temperatura ambiente comparando con agua a 15° C y obtener luego el valor correcto a 15°/15° usando un factor de corrección. Bossart estudió las variaciones de densidad de cuarenta y dos esencias y pudo así construir una tabla donde a cada aceite esencial se le hace corresponder un factor de corrección de densidad por cada grado de temperatura (26).

De ese modo, basta con sumar o restar la corrección, según la determinación que se haya hecho a temperatura mayor o menor de 15° respectivamente. Para el aceite de hinojo el factor de corrección de 25°/25° a 15°/15° es 0,0062.

Se efectuaron determinaciones de la densidad del aceite de hinojo por el método del pletómetro y por el de la balanza hidrostática, aplicándose en ambos casos el factor de corrección. El resultado promedio de esas determinaciones fús. Peso específico 15°/15° : 0,9543.

Índice de refracción

El índice de refracción es también un dato importante para comprobar la pureza de un aceite esencial. Tal es así que cuando su

valor sugiere la posibilidad del agregado de un adulterante, como el alcohol, por ejemplo, se realiza la determinación del índice de refracción antes y después de haber agitado la esencia con una solución saturada de cloruro de sodio; en ambos casos la esencia debe ser cuidadosamente secada con sulfato de sodio. Si el índice muestra una disminución notable luego de ese tratamiento puede asegurarse el agregado de alcohol como adulterante. El mismo criterio puede emplearse en la determinación del peso específico.

La determinación del índice de refracción se realiza preferentemente con el refractómetro de Abbé, que permite realizar las observaciones con luz natural sin necesidad de usar cámara oscura y luz monocromática. Es recomendable realizar las lecturas a 20° y en lo posible no usar factores de corrección. Con todo, los estudios realizados por Bossart con respecto a las variaciones del índice de refracción de las esencias, que se hallan consignados en tablas (26_c) nos permiten convertir los valores hallados en la bibliografía a los correspondientes a 20°.

El factor de corrección por grado de temperatura para el aceite de hinojo es 0,00047. Si el índice figura a temperatura mayor de 20° se le agrega la corrección, en caso contrario se le resta.

El índice de refracción del aceite esencial de hinojo como promedio de cuatro determinaciones realizadas a 20° es:

$$n_{20^{\circ}} : 1,5231$$

Dicho índice no varió en forma apreciable luego de un lavado de la esencia con solución saturada de ClNa.

Rotación Óptica

La gran mayoría de los aceites esenciales poseen un poder rotatorio del plano de polarización de la luz y se puede determinar su actividad óptica mediante el uso de un polarímetro.

Se utiliza un instrumento donde se emplea luz monocromática, generalmente luz de una lámpara de vapor de sodio. En casi todos los casos para las determinaciones de rotación óptica de esencias se adopta la temperatura de 20°, aunque la Farmacopea de Estados Unidos y el Formulario Nacional especifican que la temperatura oficial para la rotación óptica es 25°. Para la mayoría de los aceites esenciales no tiene importancia la variación que puede experimentar la rotación óptica con la temperatura, por lo cual las determinaciones se realizan a temperatura ambiente.

El resultado de las observaciones realizadas es el ángulo de rotación observado cuando una columna de aceite de 1 dm. es atravesada, por la luz. A esto se le llama "actividad óptica" del aceite y se designa por $[\alpha]$. Algunas veces se calcula el "poder rotatorio específico" $[\alpha]_D$, dividiendo el valor del ángulo de rotación por el peso específico del aceite.

Para indicar el poder rotatorio de una sustancia se antepone al valor del ángulo el signo + ó -, según sea dextrógira o levógira.

La rotación óptica del aceite de hinojo a 20° y con luz de sodio dió el siguiente valor.

$$[\alpha] = + 16,95$$

Solubilidad en alcohol

Es de interés conocer la solubilidad de un aceite esencial en alcohol, determinando el número de volúmenes de alcohol de determinada concentración requeridos para disolver un volumen de aceite (19).

Para ello, a 1 cc. de esencia contenida en una pequeña probeta provista de tapón de vidrio se agrega alcohol de 70°, 80° ó 90°, gota a gota, despacio y agitando, hasta disolución completa del aceite. En la mayoría de los casos la solución permanecerá clara aún con agregado posterior de solvente, pero en algunos casos se produce más tarde, aún con aceites puros, un enturbiamiento.

En general los aceites esenciales ricos en compuestos oxigenados son más rápidamente solubles en alcohol diluido que los aceites ricos en terpenos lo cual, por otra parte, permite establecer el agregado de adulterantes por disminución de la solubilidad del aceite.

La solubilidad de un aceite esencial puede disminuir con el tiempo, debido a la polimerización que sufren las esencias por estacionamiento, sobre todo las que contienen terpenos fácilmente resinificables.

Solo en casos excepcionales puede aumentar la solubilidad de una esencia con el tiempo. Así por ejemplo, los aceites de anís e hinojo pueden aumentar su solubilidad por transformación del anetol, poco soluble, en aldehído anísico, más fácilmente soluble.

Se determinó la solubilidad del aceite de hinojo en estudio en alcohol de 80° y de 90°. Se obtuvo como promedio de los resultados.

Solub. en alcohol 90° :	1 en 0,55
" " " 80° :	1 en 4,80

Residuo de evaporación

Es de importancia determinar el porcentaje de aceite que no se evapora a 100°, sobre todo como criterio de pureza, puesto que el residuo de evaporación puede dar idea del agregado de adulterantes por su cantidad, consistencia, color y olor. En ciertos casos, cuando el residuo es sospechoso, puede determinarse su índice de ácido y de saponificación. Así, por ejemplo, las resinas aumentan considerablemente el número de ácido y los aceites fijos aumentan el índice de saponificación. Las determinaciones se realizarán siguiendo una técnica determinada (26).

Se pesa un cristizador, luego de estacionado en desecador durante 80 minutos. Se agrega una cantidad de aceite, pesada exactamente, y se deja en baño de vapor durante unas horas, hasta constancia de peso. Para pesar el residuo se seca cuidadosamente el cristizador, se deja en desecador hasta que tome la temperatura ambiente y recién se pesa. Los residuos se expresan en residuo de evaporación por ciento.

El aceite esencial de hinojo dió a partir de 4,4910 g. de esencia 0,3562 g. de residuo.

Residuo de evaporación: 7,93 %.

Punto de congelación

El punto de congelación ofrece ciertas ventajas sobre el punto de fusión y otras determinaciones físicas en el caso de mezclas tales como los aceites esenciales (26).

Para su determinación se enfría el aceite, previamente secado con SO_4Na_2 , en una mezcla frigorífica, hasta que se produzca la

cristalización con consiguiente desprendimiento de calor. Vale decir que la temperatura llega a un mínimo, luego asciende y finalmente se aproxima a un valor constante que conserva un cierto lapso. Este punto se conoce con el nombre de "punto de congelación".

A medida que aumenta el porcentaje de la substancia que solidifica el punto de congelación se acercará a un máximo, que es justamente el punto de congelación del compuesto cristalino.

Así, en el caso de la esencia de hinojo, un punto de congelación alto indica la presencia de grandes cantidades de anetol.

Por eso, en el caso de la muestra de aceite de hinojo en estudio, el punto de congelación determinado fué muy bajo debido a la pobreza en anetol de la misma.

Se enfrió con mezcla frigorífica de hielo picado y sal, sin producirse más que un enturbiamiento. Se probó luego con una mezcla de 2 partes de hielo finamente picado, 1 parte de ácido nítrico y 1 parte de ácido sulfúrico, llegándose a -10° con los mismos resultados (27). No fué posible obtener el punto de congelación de la esencia utilizando otras mezclas frigoríficas usuales.

Sólo se pudo determinar el punto de congelación de la esencia transformada por tratamiento con potasa alcohólicas. El punto determinado fué 7° C. Se verán más detalles en otra parte de este trabajo.

Destilación fraccionada

La destilación fraccionada tiene por objeto aislar los distintos componentes del aceite esencial en fracciones separadas, siempre dentro de las posibilidades limitadas a veces por la cercanía de los puntos de ebullición de los mismos.

En este trabajo se realizaron destilaciones a partir de 25 cc. de muestra, utilizando el matraz de fraccionamiento de Ladenburg, empleado en el laboratorio de Schimmel y Cía. (Publicación de Schimmel y Cía., 1898). Los datos de puntos de ebullición relativos a la destilación fraccionada se refieren a determinaciones en que la columna de mercurio del termómetro se halla totalmente rodeada de vapor del líquido que se fracciona.

Se obtuvieron los siguientes resultados: (Ver gráfico)

	cm ³	%	g	%	g/g	n
Hasta 150°	1	4,0	0,850	3,5		1,4845
150-200°	4,6	18,4	4,320	18,0		1,4906
200-235°	18,5	74,0	18,010	75,0		1,5275
RESIDUO	0,9	3,6	0,820	3,4		---

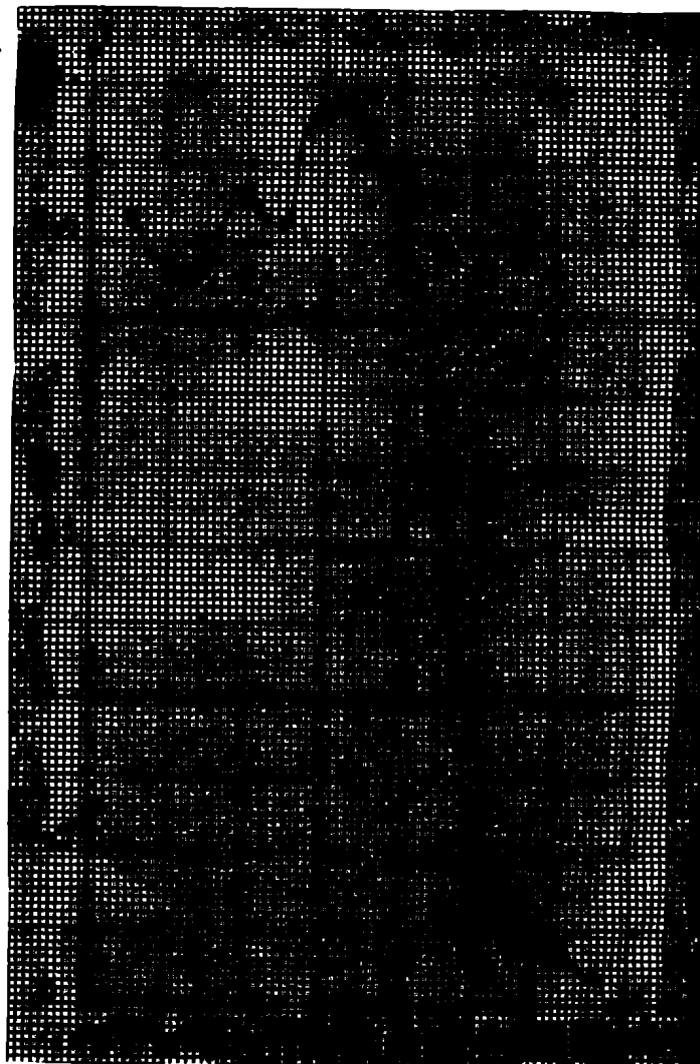
Curva de absorción en el ultravioleta

Como elemento de juicio para caracterizar cada aceite esencial se propone la determinación de la curva de absorción en la zona del ultravioleta. Se determina usando una solución convenientemente diluida en un disolvente poco absorbente.

Para la esencia de hinojo estudiada se ha empleado una solución al 1,0 o/ce en etanol absoluto y usando cubeta de cuarzo de 1 cm. de diámetro. Las determinaciones que sirven para el trazado de la curva, que a continuación se detallan, fueron realizadas en un espectrofotómetro Beckmann con equipo de cuarzo, perteneciente a los laboratorios de la Fundación Campomar, merced a la colaboración del Dr. Alejandro Paladini.

Datos obtenidos:

Para λ (en $m\mu$)	Absorbancia (34)
230	2,57
240	2,40
245	2,38
250	2,44
255	2,64
265	2,56
270	2,54
275	2,85
280	2,90
285	2,93
290	2,87
300	2,60
310	1,755
320	0,397
330	0,279
340	0,176
350	0,088



CARACTERISTICAS QUIMICAS

Resumen de las determinaciones químicas efectuadas

Número de ácido:	0,29
% de ácidos libres (expr.en ac.)	0,07
Número de éster	0
Aldehidos y cetonas (met.hidroxilamina) I	2,00 %
	II 1,46
Indice de acetilo	17,28
% de alcoholes totales (en alc.fen- chílico)	8,49 %
Fenoles	no hay

Métodos usados

En general se siguieron las técnicas indicadas por Guenther, salvo indicación especial (26).

Determinación de ácidos

El número de ácido o índice de acidez de un aceite es el número de miligramos de OHK requeridos para neutralizar los ácidos libres de 1 gramo de aceite. Se colocaron 2,5 g. de aceite en un matraz de 100 cc. Se agregaron 15 cc. de alcohol neutro de 95° y 3 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1%. Se titularon los ácidos libres con solución 0,1 N de OHNa.

El número de ácido se calcula con la siguiente fórmula:

$$\frac{5.61 \cdot a}{s}$$

Para determinar el porcentaje de ácidos libres se usa la fórmula

$$\frac{M \cdot a}{100 \cdot s}$$

$a =$ número de cc. de solución 0,1 N de OHNa : 0,124

$m =$ peso molecular del ácido anísico.

$s =$ peso de la muestra: 2,4040 g.

Determinación de ésteres

El número de éster es el número de miligramos de OHK requeridos para saponificar los ésteres contenidos en 1 gramo de aceite.

Para su determinación se puede utilizar el método de la saponificación en caliente.



R y R' pueden ser radicales alifáticos, aromáticos o alicíclicos. R puede ser H.

En general, casi todos los ésteres se saponifican con una hora de calentamiento a baño maría con solución alcohólica 0,5 N de OHNa. Pero algunos ésteres no se saponifican completamente en una hora. Así, los salicilatos requieren 2 horas, los acetatos de terpenilo y de mentilo, 2 horas y como caso excepcional los isovaleratos requieren 6 horas de calentamiento.

Se pesaron exactamente 1,5 g. de aceite y se colocaron en un matraz para saponificación de 100 cc. Se agregaron 5 cc. de alcohol de 95° neutro, 3 gotas de solución de fenolftaleína y se neutralizaron los ácidos libres con solución 0,1 N de NaOH (se necesitaron 2 gotas).

Se añadieron 10 cc. de solución alcohólica 0,5 N de NaOH, medidos exactamente con bureta.

Se realizaron cuatro experiencias, siempre acompañadas de un ensayo en blanco paralelo. Para las dos primeras, se calentó a baño maría durante 1 hora con refrigerante a reflujo. Las restantes, se realizaron con calentamiento de 3 horas.

En todos los casos, luego de enfriar se tituló con solución 0,5 N de HCl.

El número de éster se calcula con la fórmula

$$\frac{28,05 \cdot a}{s}$$

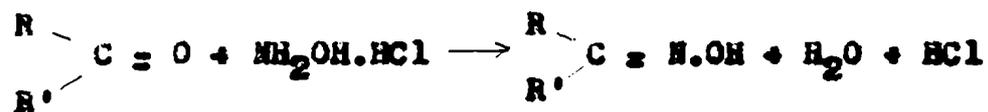
a = número de cc. de OHNa 0,5 N

s = peso de la muestra

En las cuatro experiencias el resultado final para el índice de éster fué cero, lo cual indica la ausencia de ésteres en la muestra de aceite de hinojo.

Determinación de aldehidos y cetonas

Para determinar aldehidos y cetonas se utilizaron dos métodos con hidroxilamina, basados en el hecho de que la casi totalidad de los aldehidos y cetonas reaccionan con el clorhidrato de hidroxilamina, poniendo HCl en libertad, que puede ser titulado.



1 - Se realizó la determinación según la técnica de Walther, mejorada por Bennet y M.J. Salomón (19).

Se disuelven 5 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 9 cc. de agua caliente. Se agregan 80 cc. de alcohol 90°, luego se añaden 2 cc. de solución de azul bromo-fenol (0,1 g. azul fenol, 3 cc. solución acuosa, 1/20 N de NaOH, agua hasta 25 cc.) y en caso necesario se neutraliza el total con solución alcohólica 1/2 N de OHK, y se completa el volumen con alcohol de 90° hasta volumen de 100 cc. Esto

se conserva en buen estado mucho tiempo.

Se agregaron 20 cc. del reactivo anterior a 2 g. de aceite exactamente pesados, se agitó y seguidamente se valoró, lentamente y con agitación constante, con OHK N/2 el HCl liberado.

El contenido en tanto por ciento de aldehído resulta de la siguiente fórmula:

$$\frac{M \cdot a}{20 \cdot s}$$

M: peso molecular del aldehído (aldehído anísico: 136)

a: cc de OHK N/2 gastados : 0,57

s: peso del aceite en g.: 2,6598

El resultado, expresado en aldehído anísico, para la muestra en estudio fué: 1,46 %.

II- El segundo procedimiento difiere del primero en la concentración de la solución de clorhidrato de hidroxilamina usada y en el indicador utilizado. Se preparó una solución al 10% de clorhidrato de hidroxilamina en alcohol de 80° y se agitó a neutralidad con rojo de metilo.

Se disolvieron 2,5 g. de muestra en alcohol de 80° y neutralizó en presencia de rojo de metilo. Se agregaron 7 cc. del reactivo anterior y se dejó en contacto durante 24 horas, agitando de vez en cuando. Al cabo de ese tiempo se agregaron 150 cc. de agua destilada y se tituló el HCl liberado con solución acuosa N/2 de OHNa.

Los resultados se calculan con la misma fórmula. Se obtuvo un resultado, expresado en aldehído anísico de 2,00 % (a = 0,78 cc. s = 2,6700 g.)

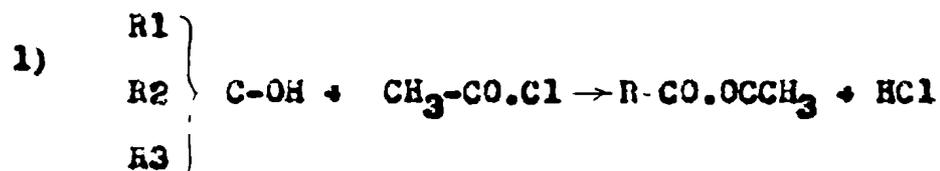
La fenchona reacciona muy lentamente con el clorhidrato de hidroxilamina, por lo cual ninguno de estos dos métodos sirve para su determinación.

Posiblemente los datos algo más altos obtenidos con el segundo método obedecen al hecho de que parte de la fenchona contenida en la esencia reaccionó con la solución de hidroxilamina más concentrada que la del primer procedimiento, como así también al mayor tiempo de contacto.

Determinación de alcoholes

Método de acetilación con cloruro de acetilo y dimetil-anilina

Se determinan los alcoholes acetilando con cloruro de acetilo y determinando el éster resultante por saponificación.



En Erlenmeyer de 125 cc. con tapa esmerilada, enfriado con hielo, se colocaron 10 cc. de aceite previamente secado con SO_4Na_2 anhidro. Se agregaron, enfriando por fuera, 20 cc. de dimetilanilina pura, se mezcló bien. Se agregaron entonces 8 cc. de cloruro de acetilo y 5 cc. de anhídrido acético (actúa como disolvente para evitar la cristalización). Se enfrió unos minutos y dejó a temperatura ambiente media hora.

Se calentó en baño de $40^\circ C \pm 1^\circ C$ durante 3 horas. El aceite acetilado se lavó con 75 cc. de agua helada 3 veces. Luego con porciones de 25 cc. de SO_4H_2 al 5% 3 veces, para eliminar la dimetil-anili-

na. Seguidamente tres veces con CO_3Na_2 20% hasta eliminar el ácido (papel de tornasol). Finalmente con agua destilada hasta reacción neutra.

Se secó con SO_4Na_2 y se determinó el índice de éster sobre una parte exactamente pesada.

Se calculan los resultados en alcohol por ciento con la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{cc. OHK } N/2 \cdot \text{P.M. del alcohol}}{20 (P - \text{cc. OHK } N/2 \cdot 0,021)}$$

Si hubiera ésteres presentes la fórmula es :

$$\frac{d \cdot \text{P.M alcohol}}{561 - 0,42 d}$$

d = diferencia del índice de éster antes y después de acetilar.

El alcohol por ciento total es:

$$\frac{a \cdot 77,12}{P - (a \cdot 0,021)} \cdot \frac{1}{20} (1 - E \cdot 0,0021)$$

a: cc. de álcali N/2 requeridos para la saponificación: 1,07

77,12 = P.M/2 del alcohol fenólico

P = peso de la muestra: 0,9930 g.

$$0,021 = \frac{42}{100 (154,24 + 42)}$$

corrección por el acetato original.

E: índice de éster del aceite original.

Se obtuvo como resultado, expresado en alcohol fenólico, 8,49.

Índice de acetilo. Determinación con anhídrido acético y piridina.

Se basa en el mismo principio del método anterior. El método es el siguiente. Se toman 0,5-3 g. de esencia en balón de 125-150 ml., se agrega cantidad suficiente de mezcla acetilante constituida por anhídrido acético y piridina 1: 2.

Se calienta a baño maría, de 30 a 60 minutos, con refrigerante ascendente. Se enfría, lávase la parte superior del refrigerante con 50 cc. de agua y se titula el exceso de anhídrido acético con hidróxido de sodio N/1 ó N/2.

Se efectúa un blanco en la misma forma.

Se calculan los resultados, como índice de acetilo, de la siguiente manera:

$$\text{índice de acetilo} = \frac{(N - n) 60}{P} \text{ factor solución}$$

siendo N = álcali gastado en el blanco: 48,2 cc.

n = cc. de álcali gastado en la muestra: 47,5 cc.

60 = P.M. del ácido acético

P = peso de muestra: 2,4742 g.

Se puede efectuar una corrección por la acidez libre del aceite original.

$$\text{Índice de acetilo corregido} = \text{Í acetilo} + \frac{60 \text{ l. acidez}}{56,1}$$

El resultado obtenido con la esencia en estudio fué 17,28.

DETERMINACION DE FENOLES

Los fenoles reaccionan con los hidróxidos alcalinos dando fenolatos solubles en agua. En base a esto se pueden determinar los fenoles en los aceites esenciales siguiendo el método descrito a continuación. Se agregan 5-10 cc. del aceite a una solución acuosa N de hidróxido de potasio, agitando fuertemente. Se prefiere el uso del hidróxido de potasio al de sodio, debido a que las sales potásicas de muchos fenoles son más solubles que las sódicas correspondientes.

Se calienta a baño maría durante diez minutos, enfría y extrae con éter el aceite no combinado. Se procede luego a liberar los fenoles con ácido clorhídrico 20 % y se los extrae con éter. Se lava bien y seca con sulfato de sodio anhidro. Se evapora el solvente de la solución etérea y se pesa el residuo.

En el caso de la esencia en estudio no se obtuvo residuo, vale decir, que no contiene fenoles.

AISLAMIENTO Y DOSAJE DE COMPONENTES

Constituyentes hallados en la esencia de hinojo

Aldehído anísico:	2 %
Fenchnona:	1,68
Alcohol fenchílico:	8,49
Anetol y estragol:	69,5
Hidrocarburos aromáticos:	14,0
Ácidos caracterizados:	ac. anísico

Marcha seguida para la separación

Se siguió la técnica indicada por Watties y Sternon para la separación de los componentes de la esencia (23) con las modificaciones necesarias de acuerdo a la muestra empleada.

Se comenzó con la extracción de los ácidos libres con solución diluída de carbonato de sodio al 3 %; el tratamiento posterior con hidróxido de sodio no fué necesario debido a la ausencia de fenoles en la muestra. Los aldehídos y cetonas, excepto la fenchnona, fueron separados con bisulfito de sodio.

Se procedió posteriormente a la deterpenación de la esencia, mediante la destilación a presión reducida. Separados así los terpenos se realizó finalmente una destilación fraccionada a la presión atmosférica que permitió obtener en distintas fracciones la fenchnona junto con el alcohol fenchílico y los éteres metílicos.

En el esquema adjunto figura en detalle la marcha seguida para la separación y aislamiento de los componentes de la esencia de hinojo.

Ácidos libres

Para separar los distintos componentes de la esencia de hinojo se comenzó con la separación de los ácidos libres. A tal fin se trataron 250 cc. de aceite esencial, disuelto en éter con 250 cc. de solución de carbonato de sodio al 3 %. La extracción de los ácidos se efectuó en tres lavados de 100 cc., 100 cc. y 50 cc. de solución de carbonato, respectivamente.

Se separó la parte acuosa, que contenía las sales sódicas de los ácidos libres, de la parte etérea.

Las sales sódicas en solución acuosa se trataron con ácido sulfúrico hasta acidificación neta, destilando luego en un aparato semejante al utilizado para la determinación de ácidos volátiles en el método de Luffman-Bean y Polenske (10). Se recogieron 100 cc. del destilado y se filtraron, disolviendo el residuo en alcohol.

La determinación del índice de acidez de estas dos fracciones de ácidos libres dieron los siguientes resultados:

índice de ácidos libres solubles en agua:	0,06
índice de ácidos libres insolubles en agua:	0,004.

Las soluciones de ácidos se concentraron y se trató de determinar los ácidos existentes, pero sólo pudo obtenerse un residuo sólido, que luego de sucesivas recristalizaciones en agua hirviendo dió unos cristales en forma de agujas brillantes. Determinado el punto de fusión, 182° C., se concluyó que se trataba de ácido anísico.

Aldehidos y cetonas

El aceite esencial, luego del tratamiento con carbonato de

sodio, fué tratado con solución saturada acuosa de bisulfito de sodio, agitando mecánicamente en baño de hielo y sal. El compuesto bisulfítico precipitado fué lavado con éter varias veces y luego se trató con hidróxido de sodio para regenerar el aceite.

Este se extrajo por repetida agitación con éter, se secó la solución etérea con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el solvente. En el residuo se identificaron los aldehídos y cetonas.

Identificación de anisaldehído

a) Obtención de la oxima (21)

La identificación del anisaldehído se realizó mediante la obtención de la oxima correspondiente. Para ello se trató parte del residuo aldehídico con clorhidrato de hidroxilamina e hidróxido de sodio, utilizando alcohol como solvente. Se calentó en baño de vapor y enfrió luego con hielo. El precipitado obtenido, luego de varias recristalizaciones en alcohol diluído, dió un punto de fusión 132° C.

b) Preparación de la semicarbazona (21)

Otra parte del residuo se disolvió en alcohol, agregando luego clorhidrato de semicarbazida y de acetato de sodio. Luego de agitar unos minutos y calentar en baño maría se deja enfriar en baño de hielo.

Se filtró y recristalizó de alcohol diluído, obteniéndose cristales de la semicarbazona del anisaldehído. P.F. 203° C.

c) Oxidación del anisaldehído (16)

Se trató parte de la fracción aldehídica con ácido sulfúrico y dicromato de potasio. El producto obtenido se filtró y recristalizó tres veces con agua caliente. Se separaron finalmente agujas brillan-

tes, de olor anisado y punto de fusión 183°, que fueron reconocidas como ácido anísico.

Investigación de cetona anísica

No fué reconocida la presencia de cetona anísica.

Investigación de la fenchona

La fenchona no reacciona con solución saturada acuosa de bisulfito de sodio, de modo que no pudo determinarse por este método.

a) Aislamiento de la fenchona

Como se indicara anteriormente y tal como figure en la marcha seguida para la separación de los componentes de la esencia, ésta ya privada de los ácidos libres, aldehidos y terpenos fué sometida a una destilación fraccionada a la presión atmosférica.

En la fracción que pasó entre 190° y 205° fué aislada e identificada la fenchona (28).

Un volumen de dicha fracción se trató con tres volúmenes de ácido nítrico, en vaso de precipitados, con baño exterior de agua a 55-60° y agitación mecánica. Cuando hubo cesado el desprendimiento de vapores nitrosos se vertió el contenido del vaso en igual volumen de agua y alcalinizó con solución concentrada de hidróxido de sodio.

Se destiló luego por arrastre con vapor de agua y se extrajo la fenchona intactada con éter. Evaporado el solvente, se destiló el aceite, que pasó entre 190 y 193° C, sobre el cual se realizaron las pruebas de identificación.

b) Identificación de la fenchona. Obtención de la oxima.

Para la identificación de la fenchona se tuvo en cuenta el

punto de ebullición, el índice de refracción y la oxima obtenida.

El punto de ebullición hallado fué: 192° C.

El índice de refracción a 20° C: 1,4640

La oxima fué obtenida de la siguiente manera: (16)

Se disolvieron 5 gramos de la fenchona aislada en 80 cc. de alcohol absoluto, agregando 11 g. de clorhidrato de hidroxilamina y 6 g. de hidróxido de potasio disuelto en 11 cc. de agua hirviendo.

Se dejó reposar y se separaron cristales finos que fueron recristalizados dos veces con alcohol. El punto de fusión final determinado fué 162° C.

e) Determinación de fenchona

La determinación de la fenchona contenida en la esencia se realizó en dos pasos: primero) reducción de la esencia con sodio y alcohol; segundo) determinación del índice de acetilo de la esencia reducida, por el método del cloruro de acetilo y dimetil-anilina, anteriormente detallado.

El total de fenchona contenido en el aceite esencial de hinojo se determina por diferencia entre los dos índices de acetilo, vale decir, el de la esencia original y el de la esencia reducida.

Para reducir la esencia (29) se colocaron 20 cc. de la misma en matraz con refrigerante ascendente con 100 cc. de alcohol absoluto, calentados a baño maría. Luego se fueron agregando gradualmente 20g. de sodio cortado en trozos. Cuando hubo reaccionado todo el sodio se agregó igual volumen de agua.

Se extrajo con éter la esencia reducida y luego de evaporado el solvente se procedió a determinar el índice de acetilo por el método

do del cloruro de acetilo y la dimetilanilina.

Se obtuvo como resultado un contenido de alcohol fenchílico de 10,19 %. La fenchona, obtenida por diferencia, constituye entonces el 1,68 % de la esencia.

Hidrocarburos terpénicos

Los terpenos fueron separados de la esencia por destilación a presión reducida (20 mm. de mercurio). Se recogió la fracción que destiló entre 50° y 78° C. que constituía el 14% de la esencia.

Investigación del pineno

a) Obtención del nitroso-cloruro (22)

Se mezcló un volumen de fracción terpénica con un volumen de ácido acético glacial, con enfriamiento exterior con mezcla frigorífica. Se agregaron 10 cc. de nitrito de etilo y luego lentamente y con agitación ácido clorhídrico diluido con agua (2 : 1).

Se dejó reposar y se filtraron los cristales al vacío. Se recrystalizaron dos veces, disolviendo en la mínima cantidad de cloroformo y reprecipitando con alcohol metílico.

Los cristales obtenidos se examinaron al microscopio, montados en aceite de oliva, pudiendo apreciarse su forma de pirámides irregulares. Se determinó su punto de fusión: 88° C.

También se obtuvo el nitroso cloruro de pineno por otro método. Se diluyó un volumen de fracción terpénica con igual volumen de éter de petróleo y enfrió con hielo. Se hizo burbujear en esta solución el gas producido en otro recipiente por agregado de ácido clorhídrico, gota a gota, sobre nitrito de sodio en solución acuosa saturada.

Se obtuvieron cristales que luego de sucesivas recristalizaciones fueron examinados al microscopio, resultando ser idénticos a los anteriores.

Investigación del felandreno

a) Una mezcla de 1 cc. de aceite esencial de hinojo, 2 cc. de ácido acético glacial y 5 cc. de éter de petróleo, se trató con 2 cc. de solución saturada de nitrito de sodio.

Se obtuvo un precipitado cristalino que indica la presencia de más de 5% de felandreno (8). Se observó además una coloración verde esmeralda, que es una prueba de la existencia de pineno en la esencia (24), según las comprobaciones de Baker y Smith.

b) Obtención del nitrito (16)

Se disolvieron 5 cc. de la fracción terpénica en 10 cc. de éter de petróleo, agregando una solución de 5 g. de nitrito de sodio en 8 cc. de agua y luego, lentamente y con agitación constante 5 cc. de ácido acético glacial.

El precipitado resultante se filtró, lavó con agua y alcohol metílico y se purificó disolviendo en cloroformo y reprecipitando con alcohol metílico varias veces.

Finalmente se trituraron los cristales con mezcla fría de alcohol y éter y recristalizaron dos veces en éter acético. El nitrito obtenido tenía punto de fusión 110°. La determinación de este punto de fusión no tiene gran valor pues hay ocho isómeros posibles.

ALCOHOLES

Investigación de alcohol fenhílico

En la fracción que destiló entre 190 y 205° se determinó además de la fenchona, el alcohol fenhílico (28). La separación de ambos por destilación fraccionada no fué practicamente posible debido a la cercanía de los puntos de ebullición.

Se trataron 20 cc. de esta fracción con 20 g. de anhídrido ftálico, calentando con baño de aceite a 160-180° durante una hora. Se vertió luego sobre agua y la masa blanca que se separó fué triturada en mortero. Una pequeña parte de la misma se disolvió en alcohol y reprecipitó con agua, repitiendo la recristalización dos veces y determinando finalmente el punto de fusión del ester ftálico fenhílico, que resultó ser 142° C.

Al resto del ester ftálico no purificado se le agregó hidróxido de potasio hasta reacción alcalina y se extrajo con éter la fenchona no atacada.

El líquido acuoso alcalino se concentró, se calentó para saponificar, se filtró y extrajo por éter. Se liberó así el alcohol fenhílico en forma sólida por evaporación del solvente. Se determinó el punto de fusión: 43° C.

ETERES

Determinación de anetol y estragol

La determinación de anetol y estragol fué realizada en forma conjunta por un método general de determinación de grupo metoxilo.

En un principio se intentó la aplicación del método cuantita-

tivo de semi-microquímica de Zeisel (30) (31) pero luego, teniendo en cuenta la volatilidad de la esencia, se utilizó con éxito un macrométodo de determinación cuantitativa (32).

El fundamento del método es el siguiente: se trata el éter metílico con ácido iodhídrico, que separa el ioduro volátil. Este se colecta en solución alcohólica de nitrato de plata como $I\text{Ag} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; se descompone luego esta sal doble con agua, obteniéndose $I\text{Ag}$ que se determina gravimétricamente.

A continuación se esquematiza el aparato utilizado:



En el balón de 50 cc. (1) se colocaron aproximadamente 15 cc. de ácido iodhídrico, unos trocitos de porcelana y unas trazas de fósforo rojo. En el (2) se colocaron 0,5 g. de fósforo rojo y unos centímetros cúbicos de agua caliente. Los recipientes (3) y (4) contenían 20 cc. y 10 cc. de nitrato de plata en solución alcohólica respectivamente.

Se comenzó por hacer un ensayo en blanco, calentando a reflujo el ácido iodhídrico y haciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico, para comprobar que no se producía enturbiamiento en (3) y (4).

Se enfrió el aparato, introduciendo luego aproximadamente 0,150 g de la muestra exactamente pesados. Se calentó a reflujo cuidadosamente, en corriente de anhídrido carbónico.

Una vez completada la reacción se reunieron los contenidos de los recipientes de absorción, diluyeron con agua y acidificaron con ácido nítrico, hirviendo durante unos minutos. El ioduro de plata se filtró por crisol filtrante de vidrio y lavó con ácido nítrico al 1% y con muy poca agua, se secó en estufa y se pesó.

Para determinar el metoxilo existente en el aceite esencial de hinojo se hizo uso de la fórmula de transformación:

$$\text{OCH}_3 = \text{IAG} \cdot 0,1322$$

Los resultados obtenidos figuran en el siguiente cuadro:

peso de esencia	peso de IAG	metoxilo %	anetol y estragol %
0,1632	0,1770	23,4	68,5
0,1562	0,1724	22,9	69,9
0,1420	0,1580	20,9	70,3

Separación de anetol y estragol

Para la separación e investigación del anetol y estragol se utilizó la fracción que en la destilación fraccionada pasó por encima de 205° C.

Dicha fracción tenía un fuerte olor anisado y enfriada con

mezcla frigorífica se separaba el anetol impurificado con productos resinosos muy difíciles de eliminar.

Se procedió entonces a destilarla en corriente de vapor de agua y a rectificar el aceite obtenido que era una mezcla de anetol y estragol.

En esta mezcla fueron aislados y reconocidos ambos éteres metílicos aplicando la técnica de Balbiano, que se funda en el hecho de que los derivados alílicos (estragol o p-alil-anisol) dan compuestos de adición con el acetato mercuríco que son insolubles en éter, mientras que los propenílicos (anetol o p-propenil anisol) no reaccionan y pueden separarse por disolución en ese solvente (28).

Una solución de 20 gramos de la mezcla de anetol y estragol en 100 cc. de éter se agitó durante una hora con otra solución de 20 gramos de acetato mercuríco en 90 cc. de agua. Se dejó en reposo 40 horas.

Investigación del estragol

La capa acuosa se separó de la etérea y se lavó dos veces con éter, guardándose todos los extractos etéreos para la determinación posterior del anetol.

Esta solución acuosa se trató con 20 g. de hidróxido de sodio y 20 g. de zinc y se dejó a reflujo a 80° durante 8 horas con agitación constante. Se hizo luego un arrastre con vapor de agua, obteniéndose el estragol, que fué extraído por éter.

Luego de evaporar el solvente y secar con cloruro de calcio se sometió el aceite de olor intenso y característico a las determinaciones que lo identificaron como estragol o metil-chavicol.

Se determinó a tal fin el punto de ebullición: 215-216° y el

Índice de refracción a 20° : 1,5224.

Investigación del anetol

a) Aislamiento. Los extractos etéreos se trataron con solución de carbonato de sodio hasta reacción alcalina, lavando luego varias veces con agua para neutralizar. Se secó con cloruro de calcio y evaporó el éter. El residuo fué anetol. Se cristalizó con mezcla frigorífica, se prensó entre papeles de filtro con ayuda de una pequeña prensa y se recristalizó en éter de petróleo.

Se determinó su punto de fusión: 21° C; el punto de ebullición: 233-235° C y el índice de refracción a 20° C, 1,5632.

b) Obtención del picrato de anetol (21)

Se disolvió 1 gr. del anetol aislado en una pequeñísima cantidad de cloroformo, agregando a una solución de 1 gr. de ácido pícrico en 5 cc. de cloroformo hirviendo. Se obtuvo en principio una coloración anaranjada y por enfriamiento cristalizó el picrato. Luego de recristalizar dos veces de la más pequeña cantidad posible de cloroformo se obtuvieron hermosas agujas rojo-anaranjadas. Se determinó enseguida el punto de fusión, porque el picrato de anetol expuesto al aire se descompone rápidamente. El punto de fusión determinado fué 69° C.

c) Oxidación a ácido anésico (16).

Se trataron 2 gr. de anetol con una solución concentrada de dicromato de potasio en ácido sulfúrico y agua, calentando a 50° C y agitando bien la mezcla.

El precipitado obtenido se filtró, lavó y recristalizó varias veces en agua hirviendo. Se obtuvieron hermosas agujas brillan-

tes de ácido anísico, de punto de fusión 183° C.

Reacción de Grimaux

Se conoce con el nombre de reacción de Grimaux la transformación del estragol en anetol por tratamiento con potasa alcohólica, en condiciones indicadas por dicho autor.

Se aplicó la reacción de Grimaux a) sobre la esencia; b) sobre la mezcla de anetol y estragol.

a) Se trataron 20 g. de aceite esencial de hinojo con 40 g. de hidróxido de potasio y 100 cc. de alcohol, calentando a 100° durante 24 horas.

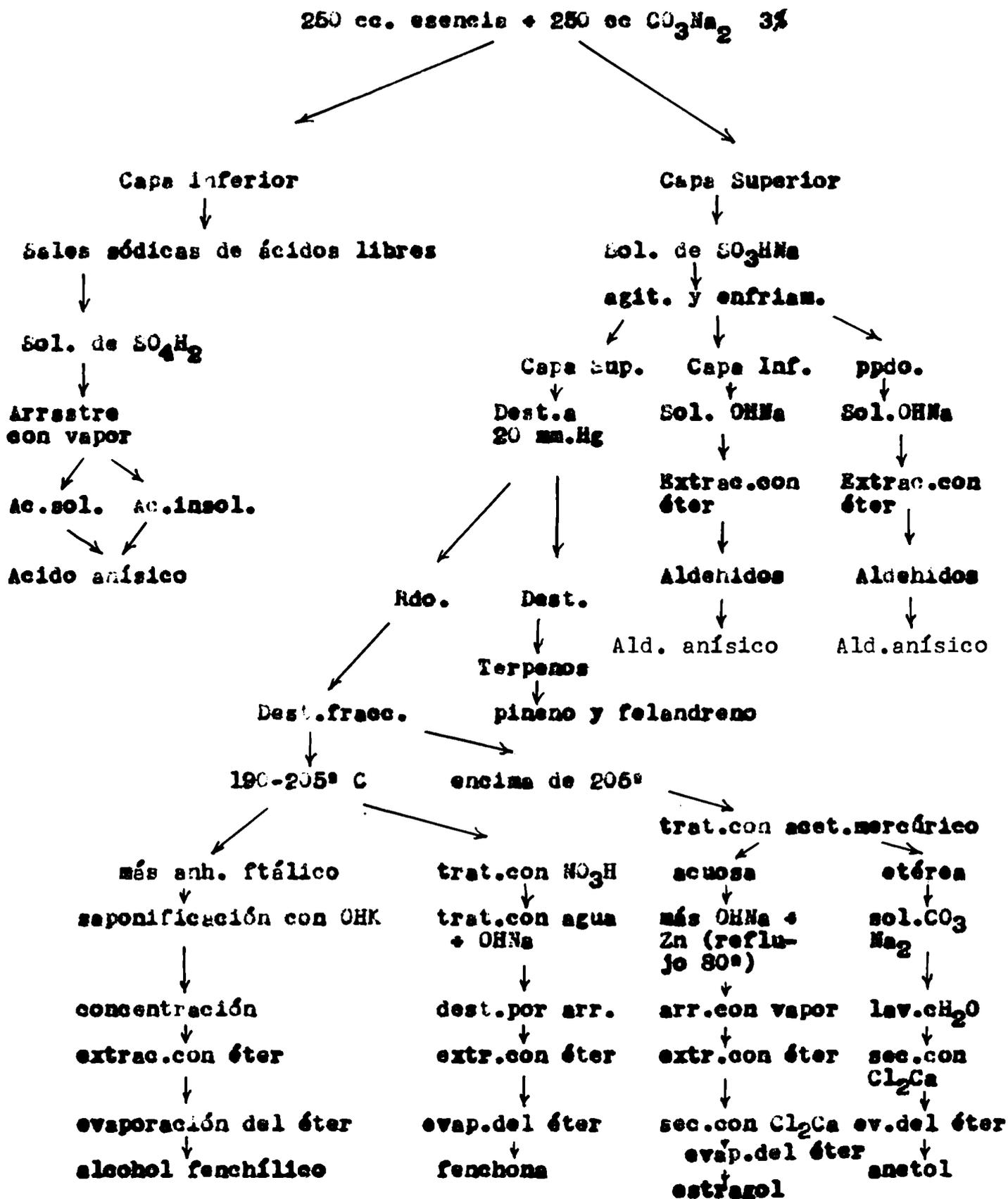
El producto de reacción se volcó sobre agua y el aceite separado se extrajo con éter. Luego de evaporar el solvente y secar con sulfato de sodio anhidro se determinó el punto de fusión: 7°C.

Pudimos ver así cómo la transformación del estragol en anetol aumentó notablemente el punto de fusión del aceite esencial.

b) También se aplicó la reacción a la mezcla de anetol y estragol, repitiendo las condiciones especificadas. El producto de reacción se volcó sobre el agua; el aceite separado se extrajo por éter y luego de evaporar el solvente se enfrió con mezcla refrigerante. Se prensaron los cristales entre papeles de filtro y recrystalizaron en éter de petróleo, determinándose luego su punto de fusión: 20° C.

La obtención de este punto de fusión permitió verificar la transformación del estragol en su isómero propenílico.

ESQUEMA DE LA MARCHA SEGUIDA PARA LA SEPARACION DE LOS
CONSTITUYENTES DE LA ESENCIA DE HINOJO



RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION
DEL ACEITE DE HINOJO ESTUDIADO

Zona de cultivo de la planta: Tunuyán (pcia. de Mendoza)
Epoca de la cosecha: Enero de 1948
Método de obtención: Destilación por arrastre con vapor
Rendimiento: 4%

Características físicas

Color: amarillo

Olor: anisado

Aspecto: lípido

Peso específico a 15° C: 0,9543

Indice de refracción a 20° C 1,5231

Rotación óptica: + 16,95°

Solubilidad en alcohol de 80° : 4,80 vol.

de 90° : 0,58 vol.

Destilación fraccionada: ver el cuadro correspondiente

Residuo de evaporación: 7,93 %

Características químicas

Número de ácido: 0,29

Acidos libres expresados en ac. anísico: 0,07 %

Número de ester: 0

Aldehidos y cetonas (Met.hidroxilamina): I) 2,00 %

II) 1,46 %

Indice de acetilo:	17,28
Alcoholes totales expr. en alcohol fenichilico:	8,49 %
Fenoles:	0

Componentes identificados

Aldehidos: aldehido anisico:	1,46-2 %
Cetonas: fenshona :	1,68 %
Alcoholes: alcohol fenichilico:	8,49 %
Eteres: anetol y estragol:	69,5 %
Hidrocarburos: pineno, felandreno:	14,0 %
Acidos caracterizados: ácido anisico	

COMPARACION DE LA ESENCIA DE HINOJO ESTUDIADA CON LAS DE OTROS PAISES

En términos generales puede decirse que la muestra de esencia de hinojo que he estudiado difiere de la gran mayoría de las esencias de esa planta que han sido analizadas en diversos países, con excepción de ciertos hinojos salvajes.

Las propiedades físicas entran dentro de los límites generales en lo que se refiere a la rotación óptica y a la solubilidad en alcohol, pero acusan valores bajos en lo concerniente al peso específico, índice de refracción y punto de congelación de la esencia.. Densidades tan bajas sólo han sido determinadas en el hinojo amargo salvaje, en la hierba de hinojo de Jersey y aún más bajas en el hinojo amargo de Francia, en el *Foeniculum officinale*, en el *Foeniculum piperitum* de Sicilia y en el hinojo de España. Es muy digno de mencionar el hecho de que haya sido imposible la congelación de la esencia por los métodos comunes, lo cual revela la pobreza de anetol de la muestra.

Los demás constituyentes hallados en las esencias de hinojo de diversos países han sido determinados en mayor o menor proporción en la esencia en estudio.

Cabe mencionar los bajos contenidos de anetol y fenchona, la riqueza en estragol y las considerables cantidades de felandreno halladas en el aceite esencial estudiado.

Las determinaciones que han sido realizadas sobre la hierba de hinojo de Jersey la hacen bastante semejante a mi muestra.

COMENTARIO FINAL

El estudio realizado sobre una variedad de hinojo cosechada en el país constituye una nueva contribución al conocimiento de los aceites esenciales argentinos.

El trabajo de análisis y aislamiento de los componentes de la esencia no fué tarea fácil dada la complejidad de la composición de la misma, si bien fué ventajoso el hecho de existir antecedentes sobre aceites esenciales de hinojo estudiados por diversos autores.

Ahora bien, ciertos compuestos hallados por dichos autores no pudieron ser identificados en este trabajo por no contarse con cantidades de esencia tan grandes como las utilizadas por los mismos.

En resumen, podemos concluir que hemos estudiado un aceite esencial proveniente de la destilación de hojas y semillas de una variedad salvaje de *Foenicullus vulgaris*, conocida en varias zonas del país.

Como característica principal debemos hacer notar su bajo contenido en anetol y fenchona, que lo hacen diferente de la mayoría de las esencias de hinojo conocidas.

Revisando los antecedentes bibliográficos comprobamos que el aceite que más se le asemeja es el de una hierba de hinojo de Jersey.

Carlos S. Spontis

Felipe Kaimowitz

BIBLIOGRAFIA

- (1) - A. Barbe. Aceites esenciales y perfumes (1947)
- (2) - Boletín de Frutas y Hortalizas. Mayo 1942
- (3) - Hauman-Merk. Botánica (1910)
- (4) - Gilg - Curso de botánica general y aplicada.
- (5) - Adolfo Lerena. Cultivos de Huerta, 384, (1945).
- (6) - Vilmorin, Andrieux y Cía. Les plantes potagères, 241
- (7) - Mass Guindal. Plantas
- (8) - Finmore H. The essential oils (Their chemistry and technology, 66 y sig., 87, 573, 660, (1927).
- (9) - Ullmann F. Enciclopedia de Química Industrial, 236 y sig., 239, 246, (1917).
- (10) - Villavecchia. Tratado de química analítica aplicada. 2,500, 417 (1944)
- (11) - Guareschi. Enciclopedia di Chimica, X, 578.
- (12) - Gildeimester y Hoffmann "The volatile oils". 2ª ed.
- (13) - Bulletin de la Societe Chimique. III, 27, 1902; 17, 660, 1897.
- (14) - J.F. Clevenger . Journal Association of Official Agricultural Chemist 25, 962 (1942) según Chemical Abstracts 36, 6259 y 28, 700 (1942).
- (15) - Jamieson G. Vegetable fats and oils, 247, 1932
- (16) - Parry E.J. The chemistry of essential oils and artificial perfumes. I, 309 y sig. II, 258 y sig., 235 (1922)
- (17) - Farmacopea Nacional Argentina, 255 (1943)
- (18) - Heilbron. Dictionary of organic compounds (1934)
- (19) - Berl-Lunge D'Ans. Métodos de análisis químicos industriales. IV, 632, 1031, 1039, 1057 (1945).
- (20) - Mulliken and Huntress "Identification of pure organic compounds. 497, 540, 573 (1941).
- (21) - Ralph Shriner y Reynold Fuson. The sistematic identification or organic compounds. 2a. ed. 142, 149, 150

- (22) - Alle's Commercial organic analysis. IV, 80, 444, 563 (1924)
- (23) - Wattias N. y Sternon F. Elements de chimie vegetale. 108, 131 (1942)
- (24) - Revista da Flora Medicinal. Abril-mayo 1945. Rio de Janeiro
- (25) - Gini Lacorte. Química Industrial, 94, 1938
- (26) - Guenther E. The essential oils. 236, 239, 246, 253, 260, 263, 412 (1948)
- (27) - Perry. Handbook of Chemical Engineering, 2627
- (28) - José M. Viguera Lobo. Ion. Revista Española de química aplicada. 3,410 (1943) según Chem. Abstracts 1312 (1944).
- (29) - Ann. 247,61 (1888)
- (30) - W. W. Scott. Standard methods of chemical analysis. II, 2527 1939.
- (31) - Hans-Mayer 5ta. ed., 487
- (32) - F.J. Bates. Polarimetry, Saccharimetry and the Sugars, 509,10 (1942).
- (33) - Bulletin de la Societe Chimique III, 21, 368.
- (34) - Ann. Chem. 21, 3 (1949).

Vally Kaindman