

## Tesis de Posgrado

# Composición del aceite de Eucalyptus citriodora procedente de Puerto Istueta, Gobernación de Misiones

Ragusa, Ricardo F.

1951

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Ragusa, Ricardo F.. (1951). Composición del aceite de Eucalyptus citriodora procedente de Puerto Istueta, Gobernación de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0659\\_Ragusa.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0659_Ragusa.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Ragusa, Ricardo F.. "Composición del aceite de Eucalyptus citriodora procedente de Puerto Istueta, Gobernación de Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0659\\_Ragusa.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0659_Ragusa.pdf)

T.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

COMPOSICION DEL ACEITE DE EUCALIPTUS CITRIODORA  
PROCEDENTE DE  
PUERTO ISTUNTA - GOBERN. DE MISIONES

T E S I S

Para optar el título de Doctor en Química  
presentada por;

R I C A R D O R A G U S A

AÑO 1 9 5 1



*Tesis: 659*

PADRINO DE TESIS:

PROFESOR DR. ADOLFO L. MONTES

A MIS PADRES

---

El mérito del presente trabajo, si es que lo  
tiene, se debe a la guía y eficaz colabora-  
ción del Profesor Dr. Adolfo L. Montes.-  
A él, pues, mi sincero reconocimiento.

---

I N D I C E

	pag.
Antecedentes bibliográficos. . . . .	1
Descripción botánica. . . . .	1
Características de los aceites esenciales de E.Citriodora. . . . .	3
Composición de los mismos. . . . .	3
Características de los componentes hallados en aceites de E.Citriodora. . . . .	7
Métodos generales de extracción de los aceites esenciales. Con- sideraciones acerca de la extracción del aceites de E.citriodora. . . . .	11
Parte experimental. . . . .	16
Características físicas. . . . .	18
Características químicas. . . . .	21
Aislamiento, diseño y caracterización de componentes. . . . .	36
Ácidos libres. . . . .	37
Aldehídos. . . . .	39
Hidrocarburos terpénicos. . . . .	44
Alcoholes. . . . .	45
Esteres. . . . .	49
Resumen de las características y composición del aceite de E.Citriodora. . . . .	50
Comparación de la esencia estudiada con las de otros países. . . . .	52
Comentario final. . . . .	53
Bibliografía. . . . .	54

- - - - -

- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS -

Descripción botánica:

La planta de Eucalyptus Citriodora corresponde a:

División:	Fanerógamas
Subdivisión:	Angiospermas
Clase:	Dicotiledoneas
Orden:	Dialipétala , Hipogincas
Familia:	Mirtáceas
Sub-familia:	Leptospermoideas
Tribu:	Leptospermas
Sub-tribus:	Eucalyptinas
Género:	Eucalyptus
Especie:	Citriodora (1)

El Eucalyptus es originario de Australia y de Tasmania donde se conocen más de quinientas especies, además de otras variedades e híbridos.-

En el " Index Kewensis " (VII supl.1926-1930), se incluyen 497 especies, habiendo sido descritas después de esa fecha varias otras.-

El E.citriodora constituye una de esas tantas especies y tiene su hábito nativo en la costa de Queensland en Australia, llegando por el sur hasta la región de Puerto Jackson. Los anglo-australianos lo llaman " citron scented eucalyptus " o " lemon- scented gum-tree ".Según algunos sería una variedad del E.maculata Hook. " Spotted gum-tree " cuyas hojas también tienen olor a limón aunque menos intenso.Baker-Smith (2)afirman que puede tratarse de una especie distinta.-

Es un árbol de crecimiento lento, que alcanza dimensiones regulares, de tronco recto y liso, poco frondoso; corteza lisa, un poco brillante, blanquecina, algunas veces de color grisáceo-rojiza, marcada de manchas blancas-azuladas o marrón rojiza, denotando los ////////////////

//////////rudimentos de la vieja corteza. La epidermis que presenta olor aromático, se desprende con mucha facilidad.-

Las hojas son alternas generalmente polimorfas en un mismo árbol (lanceoladas, oblanceoladas, faloiforme), enteras, penínervas finamente reticuladas, coriáceas.-

Las hojas de las plantas tiernas son más anchas y más cortas que las de mayor edad; a medida que el árbol va creciendo, toman sucesivamente nuevas formas, se vuelven más largas y angostas hasta que adquieren su verdadera forma, lo que ocurre de ordinario durante el primer o segundo año de plantado.-

Las nervaduras laterales de las hojas adultas, son finas, paralelas mientras que las nervaduras marginales tienden a confundirse casi con el borde.P

Por transparencia presentan numerosas puntuaciones glandulares.-

Las hojas frescas desprenden un olor característico de citronela, parecido al limón y a rosa que sirve para indicar al *E.citricidora*. Sin embargo puede haber confusión con el *E.maculata*, cuyo aroma se asemeja mucho y cuyo caracteres botánicos son tan aproximados al punto de ser considerado una mera variedad.-

Las flores numerosas y blancas se disponen en racimos compuestos corto-pedunculados.-

El fruto es una capsula ovoidal o globosa, truncada, trilobular de operculo hemisférico.-

Este *E.citricidora* resulta ser una especie propia de regiones intertropicales. Igualmente sensible a las sequías como a las heladas se revela, sin embargo, capaz de rehacerse rápidamente de los daños causados por las bajas temperaturas.-

El clima caliente y húmedo ofrece las mejores condiciones de cultivo.-

La reproducción de los eucaliptos se hace generalmente por simiente

La siembra suele hacerse en los meses más calientes, debiendo protegerla en los primeros días contra lluvias intensas. Debe evitarse una humedad excesiva que favorece el desarrollo de hongos muy dañinos.-

Cuando la planta ha alcanzado un desarrollo de 20 a 25 cm., se procede a la elección de las mejores eliminándose las otras por simple corte y verificándose el trasplante.-

El cultivo del *E.citriodora* requiere muchos cuidados, especialmente en los primeros años, debido a la delicadeza de la especie que no tiene la rusticidad de las otras.-

#### CARACTERISTICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE E.CITRIODORA.

Es común cuando se alude a los aceites de eucaliptus, suponer que en todos ellos existe en mayor o menor cantidad, como constituyente principal el cineol o eucaliptol. Sin embargo se conocen numerosas especies, cuyos aceites esenciales no contienen este compuesto. Es el caso del aceite esencial del *E.citriodora*, que se caracteriza por la ausencia absoluta de cineol, aproximándose por su composición química a los aceites de tipo citronela.-

La composición química y por tanto las características físicas de los aceites de eucaliptus varían fundamentalmente de una especie a otra. Puede sin embargo decirse, que para una misma especie, la composición química suele permanecer aproximadamente constante, porque pueden producirse modificaciones dentro de límites más o menos estrechos, bajo la influencia de diversos factores.-

Con datos extraídos de diversos libros y revistas hemos construido el cuadro I, en el que podemos observar la discrepancia que guardan entre sí los aceites esenciales de *E.citriodora*, cultivados en distintas regiones, no sólo en lo que respecta a las características físicas, sino también al contenido de citronelal, revelando con ello la influencia que tiene en

///// la composición de la esencia la naturaleza de los suelos.-

Aun para una misma región se ha podido comprobar variaciones en las características de la esencia, con la época de recolección debido muy probablemente a variaciones en las condiciones climáticas. Una confirmación de ésto la tenemos en las experiencias realizadas por A.R. Penfold(3) sobre un aceite de *E.citriodora* proveniente de Nueva Gales del Sur, en cuyos resultados que reproducimos hace figuras las épocas de recolección

	Rend %	Dens. 15°	$\alpha_D$	N	Sol. alcohol.	citronelal
mayo 1918	0.84	0.8607	-1°	1.4498	1,2	98%
octubre 1919	1	0.8667	-1°,1	1.4515	1,2	95%
nov. 1921	0.5	0.8692	±0°	1.4536	1,2	95%
agosto 1925	0.61	0.8667	-0°85	1.4558	1,3	90%
mayo 1926	0.5	0.8705	-0°25	1.4547	1,3	90%

Además de los factores ya apuntados influyen en la composición de la esencia el método utilizado en la extracción y el tiempo transcurrido entre el corte y la destilación. El juego de todos estos elementos introducen modificaciones en el producto final y trae aparejado, además, variaciones en el rendimiento.-

La ausencia de cineol en este tipo de eucalipto ha sido causa de que durante mucho tiempo se lo considerara como una especie prácticamente desprovista de importancia. Sin embargo por lo que se deduce de su composición química, la esencia de *E.citriodora* puede adquirir gran importancia industrial y comercial como sustituto ventajoso de la esencia de citronela, con la que tiene un cierto parecido.-

	CITRONELAL	GERANIOL
<i>E.citriodora</i> sol. Argentina	60%	15% mezcla geraniol y citronelol
<i>Cymbopogon nardus</i> citronela de Java	35-50%	29-33%
<i>Cymbopogon conflertiflorus</i> citronela de Ceilan	7-11%	29-33%

A continuación reproducimos algunos de los trabajos realizados sobre esta esencia.

En el Chemical Abstracts 1949 43 pag.1185, se menciona la existencia de una esencia de *E.citriodora* de las siguientes características:

Dens.15°	0.867-0.874
n.20°	1.4496 a 1.4580
$\alpha_D$	-0°,2 a + 2°7
citronelal	65 - 85%

De Geoffrey Martin (4) hemos extractado los siguientes valores:

Dens.15°	0.865 - 0.8905
n20°	1.464 - 1.468
$\alpha_D$	-1° a + 2°
citronelal	95%

En la revista "Parfums de France" N° 23,18 (jan 1925 ), se ha publicado un trabajo mas o menos completo sobre esta esencia :

Dens.15°	0.894
n20	1.46248
$\alpha_D$	+0°3
soluble en 5 vol.de alcohol de 70°	
Compuestos acetilables:90,54%	
citronelal	55,06%

En la misma revista "Parfums de France" N° 25,72 (March 1925), se encuentra tambien un analisis completo de esta esencia en la que fueron hallados los siguientes componentes:

Pineno	probablemente dextrógiro
Cineol	trazas
Citronelal	50 - 55 %
Isopulegol	1 - 2 %
Citronelol (d. yl.)	15 - 20 %
Geraniol	5 %
Sesquiterpenos compuestos	
Esteres aceticos de los alcoholes	
Butirato de citronelilo	
Citronelato de citronelilo	

Finnemore, a su vez, describe un aceite originario de Queensland (5) qde rendimiento 0.8 % cuyas características físicas se encuentran en el cuadro 1

Compuestos acetilables	87 %
Citronelal	90 - 95 %
Cineol	no contiene
Esteres y alcoholes libres	

En la revista "La Flora medicinal" (2), se publica un trabajo completo sobre una esencia originaria de S. Paulo (Brasil), cuyas características físicas tambien se hallan en el cuadro 1 y cuyos componentes son los siguientes:

Acidos libres (en acetico)	0.6 %
Esteres en acetato de geraniol	5,8 %
Citronelal	51 %
Geraniol libre	51,8 %
compuestos acetilables	87,3 %
Pineno	6,5 %
Sesquiterpenos	2,5 %
Fenoles	vestigios

	E. citriodora de	P. esp. 15°	Rot. optica	Ind. refrac. n	Citronel				
British C. abst. (1935) 524	Seychelles	0.8715	1° 0'	1.4521	78.7	2.9	3.8	21.1	24.9
					82.02	3.5			
British C. Abst. (1934) 987	Iste de Africa	0.8725	2° 7'	1.4521			2.5	7.9	
							5.5	11	
Finnemore pag. 593	Queensland	0.8657 0.8697	1° 1° 7'	1.4515 1.4526	90	12			7
					95				
Rev. da Flora Medicinal	S. Paulo (Brasil)	0.8830	0° 6'		51	2	6.2	17.3	23.5
Chemle et Industrie (1928) 476	N. Gales del Sud	0.8607 0.8705	1° 1' 0°	1.4428 1.4558	90	1.2			
					98				
	Puerto Istueta Misiones Argentina	0.8715	1° 6'	1.452		2.9	6.5	0.48	6.98

Características de los componentes hallados en aceites de E.citriodora

Los aceites de E.citriodora están caracterizados en primer lugar por la ausencia de cineol entre sus constituyentes y en segundo lugar por su contenido relativamente alto de citronelal y contenido no despreciables de alcoholes de gran valor perfumístico con son el geraniol y citronelol.

Se menciona también entre sus constituyentes la existencia de un alcohol ciclico, el isopulegol,.

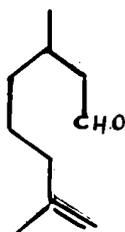
En cuanto a los terpenos se cita la presencia de pineno.

Respecto de los éteres, los aceites de E.citriodora, los contiene en cantidades variables especialmente en forma de éteres del geraniol y citronelol.-

También se mencionan cantidades no muy grandes de ácidos libres.-

Citaremos a continuación las principales características de los distintos componentes (6),(7),(8).

CITRONELAL



El citronelal (dihidrogenaniol), es un aldehído no saturado, frecuentemente se lo encuentra en los aceites de tipo citronela establecidos en las gramíneas de los géneros Andropogon y Cymbopogon y raro en los eucaliptos. Fue encontrado en el E.citriodora en notable cantidad y en menor proporción en los E.dealbata y E.planchoniana.

Presenta un compuesto isomérico que se conoce con el nombre de rodinal. El citronelal es un líquido oleoso e incoloro. La extracción y purificación de este aldehído puede realizarse a través de un combinación bisulfítica que luego se desdobla por la acción de carbonato alcalino.-

El citronelal se resinifica con mucha facilidad por la acción de los ácidos y de los álcalis.-

Forma compuesto de adición con el bromo.-

Por oxidación ligera con óxido de plata se transforma en ácido citronelico que se presenta en forma oleosa. Por oxidación energética con permanganato de acetona.-

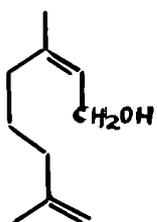
Cuando es calentado con anhídrido acético, el citronelal es convertido en el alcohol ciclicoisomérico (isopulegol).-

H.E. Burgess (9), ha observado que el citronelal da un color amarillo claro, perfectamente estable cuando un poco del aldehído es mezclado con dos o tres veces la cantidad de una solución al 10 % de sulfato mercurioso en ácido sulfúrico diluido (25%).- El Citral da, en cambio, una coloración rojo clara pero efumante.-

Entre los principales compuestos del citronelal que favorecen su identificación tenemos:

2-4- dinitrofenil hidrazona	P.F. 78°
semicarbazona	P.F. 82°5
citronelal dimedona	P.F. 77° - 79°

### GERANIOL



Es el principal componente de los aceites de geranio y palmarosa. Es también uno de los principales constituyentes del aceite de rosa y del aceite de citronela. Se lo encuentra en los eucaliptos, generalmente en pequeña cantidad, en las especies citricodora, Mac Arthuri, Steigeriana, acervula y otras.

Es un líquido oleoso de olor parecido a rosas y a geranio.-

Tiene la curiosa propiedad no presentada por el citronelal y otros compuestos terpénicos, de unirse al cloruro de calcio anhidro, dando un

////////// compuesto cristalizado insoluble en eter que permite separarlo de los demás. El agua al actuar sobre este compuesto de adición lo descompone disolviendo el cloruro de calcio y regenerando el geraniol.-

Calentado a 200 ° con agua en un autoclave, se transforma en linalol

En frío es el geraniol regularmente indiferente a los álcalis; calentado a 150° con álcali alcohólico concentrado se forma metil heptenol.-

El ácido fórmico en caliente lo transforma en terpeno dipenteno y terpineol.-

Sus ésteres son muy importantes en particular el acetico.-

Disuelto en cloroformo y tratado con bromo da un derivado tetrabromado.-

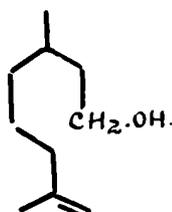
Entre los principales compuestos que sirven para su caracterización se encuentran :

3-5 dinitro benzoato de geraniol P.F. 62°

ftalato ácido de geraniol P.F. 47°

difenil carbamato de geraniol P.F. 82°

### Citronelol



Es un aceite con olor a rosas. Existe en aceite de rosas predominando en su forma levógiro; también se lo encuentra en el aceite de citronela y geranio. En el E. citriodora se lo encuentra en cantidades no despreciables que varían entre 15 y 20%.

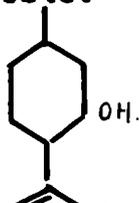
El citronelol es mucho más resistente que el geraniol a los agentes químicos; en éste se fundan los métodos de separación.-

Es estable contra los álcalis así como contra el agua, aun bajo presión en frío y en caliente.-

Calentado con ácido fórmico, no se descompone como el geraniol, sino que forma el éster correspondiente.

El citrenolol tiene olor muy fino, parecido a rosa, por cuya razón es en perfumería un aceite muy valioso en particular para la preparación de aceites artificiales de rosas. Cualitativamente es de más valor que el geraniol y mucho más caro que éste.

Isopulegol



Este alcohol ha podido ser identificado por Hayes (12) en el aceite de lemon-grass del Africa Ecuatorial Francesa. Penfold (12a), identifica además este alcohol en el *Leptospermum liveroides* Variedad B. En el *E. citricolora* se lo encuentra en proporciones que varían entre 1 y 3%. Hayes ha podido comprobar que el isopulegol existe sólo en aquellos aceites donde el citrenolol es también constituyente.

El isopulegol es un líquido incoloro que posee un olor típico que recuerda al mentol.-

Puede ser caracterizado por oxidación a isopulegona, preparando luego la oxima. La oxima ópticamente activa funde a 121°; la ópticamente inactiva alrededor de 140°.-

α Pineno



El pineno es un terpeno típico, muy difundido en la naturaleza, del que se conocen 4 isómeros: α pineno, β pineno, δ pineno e isopinano.-

El α pinano existe en las formas dextrógira y levógira, mientras que el β pineno sólo existe en su forma levógira. Ambos se encuentran en los aceites de eucalipto.-

Para diferenciar α del β pineno puede tratarse con Cl.H O, formando el α pineno un nitrocloruro característico.-

Ambos producen en cambio el cloruro de berrillo (alcanfor artificial) P.F. 132°5; cuando se hace burbujear Cl.H gaseoso y seco, sobre una solución enfriada y seca del pineno en éter.-

PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPONENTES DEL AROMA SUCILLI PUN CITHRIFLORA

<u>COMPONENTES</u>	<u>IND. REF. FRAC.</u>	<u>ROT. OPTICA</u>	<u>COMUNICACION DE IDENTIFICACION.</u>				
<u>ALDEHIDOS</u>	CITRONELAL.	206° 95	0.8538	1.4481	-3° 5 + 11°	Semicarbazona Ac.naftocinchonínico	P.F. 84° P.F. 223°
	GERANIOL.	229° 65	0.8894	1.4798	0°	Geraniol Etalato de Ac. Tetrabromuro	P.F. 133° P.F. 70°
	CITRONELIL.	225°	0.862	1.4566	+4°	Citronelil Etalato de Hg.	P.F. 125°
	ISOTULEGOL.	91° a 12 mm	0.9154	1.472	-2° 5 - 3°		
<u>ACIDOS</u>	ACETICO.	118°	1.049	1.5715		Derivado de la p.toluídina	P.F. 153°
	BUTIRICO.	163° 5	0.964	1.3979		Derivado de la p.toluídina	P.F. 75°
	VALERIANICO.	257°	0.9568		+20° 65	Amida	P.F. 84° 5
	ACETICO DE GERANIOL.	115° a 10 mm.	0.9174	1.4628			
<u>ESTEROS</u>	ESTEROS DE CITRONELIL.	119° a 18 mm.	0.8928	1.4466	-2° 57		
	BUTIRICO DE GERANIOL.	151° a 18 mm.	0.9008				
<u>TERPENOS</u>	α TERPENOS	155°	0.865	1.7656	+48° 4	Nitrosocloruro	P.F. 115°
	β TERPENOS	164°	0.865	1.4755	-19° 29	Ac.napofínico	P.F. 125° - 127°

Métodos generales de extracción de los aceites esenciales

Por regla general los aceites esenciales se encuentran almacenados en el vegetal en ciertas células llamadas células oleíferas, de donde pueden ser extraídos por: (10)-(11)

1°).- Estrujado o expresión

2°).- Destilación por arrastre con vapor

3°).- Extracción con solvente 

{	volátil	{	en frío
	no volátil		en caliente

1°).- Estrujado o expresión: Se aplica casi exclusivamente para la obtención de los aceites de ciertos frutos cítricos (limón, bergamota).-

Este procedimiento da sólo rendimientos bajos, ya que no agota por completo el contenido, en esencia, del material.-

Hay dos formas de hacer la expresión: a mano y con esoudillas.

a).- a mano o método de esponja: El fruto se mantiene en agua durante un cierto tiempo; luego se lo corta y se le quita la parte interior. Separada así la corteza se la aprieta con la mano contra una esponja. Las glándulas que contienen la esencia se rompen a causa de la presión y la esencia es absorbida por la esponja, la cual es exprimida en una vasija.-

b).- con esoudilla: La esoudilla resulta ser una vasija de forma semi esférica de 20-25 cm. de diámetro, de cobre entañado, cuya parte interior está cubierta de puer cortos de 6 mm. de largo. El fondo está unido con un tubo por el que pasa la esencia a un recipiente.-

El fruto entero se pone en la esoudilla y mediante un movimiento de rotación se rompen las glándulas que contienen la esencia, y ésta fluyen hacia afuera.-

Con este método se obtienen aceites mezclados con sustancias de naturaleza albuminosa, azúcares y jugos vegetales que se separan por decantación.

Una vez purificados, estos aceites tienen un valor superior a los obtenidos por otros métodos, ya que evitan las causas de alteración de los componentes. Hoy día se utilizan prensas hidráulicas con mayor rendimiento.-

Destilacion: Todos estos metodos de extraccion por destilacion se fundan en el hecho de que todo compuesto organico forma con el agua mezclas que destilan a temperatura mucho mas baja que la que corresponden al punto de ebullicion del compuesto.-

Es conveniente que el vegetal que contiene la esencia sea fresco y esté convenientemente cortado o triturado para favorecer la accion del vapor de agua.-

Esta destilacion puede ser:

a).-en agua hirviente. Se coloca el material a extraer en un aparato de destilacion conjuntamente con el agua. Por calentamiento destilan mezclados el agua y el aceite.

En este método se observa una accion quimica muy marcada (hidrolisis de esteres, etc).- Por otra parte este metodo puede provocar reaccionamientos locales, que a su vez puede originar descomposiciones que modifican el olor del destilado.-

b).-destilacion con vapor saturado: El material esta colocado sobre grillas a cierta altura sobre el liquido, siendo el vapor el que se pone en contacto con el vegetal, arrastrando la esencia como en el caso anterior.-

c).-destilacion con vapor seco: El material esta colocado sobre espartos perforados a traves de los cuales se le hace llegar vapor vivo.-

El vapor es regenerado en recipientes a parte y llega a presion mayor que en el caso anterior.-

La ventaja que posee el vapor regenerado, es que resulta por menos reactivo que el vapor saturado.

3º.-Extracción con solventes: Este metodo tiene aplicacion, especialmente para las esencias de flores delicadas, que por destilacion se descomponen en parte.-

Existen dos formas de hacer esta extraccion:

Extraccion con solventes volatiles

Extraccion con solventes no volatiles

{ en frio  
en caliente

Extracción con solventes volátiles: Los solventes que más suelen utilizarse son: alcohol, éter, bencol, cloroformo, éter de petróleo, sulfuro de carbono, acetona y tetracloroetano.

El disolvente debe estar cuidadosamente depurado antes de su empleo, a fin de evitar la contaminación de la esencia, con productos que pueden disminuir su valor perfumático.

El éter de petróleo de peso específico 0.650, constituye, sin duda, el disolvente más usado en las extracciones influyendo en ello su bajo costo fácil purificación, la propiedad de no dañar por desmenuzamiento a los aceites obtenidos y de disolver sólo una pequeña proporción de sustancia coloreada.-

El uso del alcohol como disolvente directo es desventajoso, porque disuelve también el agua contenida en las células, diluyéndose rápidamente, perdiendo con ello sus propiedades disolventes y requiere una rectificación frecuente, cosa que no ocurre con el éter de petróleo.-

Una vez verificada la extracción se elimina el solvente por destilación.-

El producto extraído está constituido por una mezcla de esencias, sustancias grasas, resinosas y materias colorantes. Para su purificación se disuelven la mezcla en alcohol, obteniéndose los llamados extractos de flores, que por enfriamiento a  $-10^{\circ}\text{C}$ ., se obtiene la solidificación de las sustancias cereas, que se separan de la esencia que permanece disuelta en alcohol, por simple filtración.-

Por evaporación del alcohol se obtiene el aceite esencial.-

Extracción con disolventes no volátiles: Este método que los franceses llaman de enfleurage se puede efectuar en frío o en caliente.-

a).-en frío: (enfleurage propiamente dicho) Este proceso se basa en la propiedad que tienen las grasas y los aceites de solubilizar y retener las sustancias olorosas que se encuentran al estado de vapor en el aire.

El aceite esencial obtenido por este procedimiento resulta ser de la mejor calidad.-

Las grasas utilizadas que son de las mejores se las somete a un proceso previo de purificación, mediante un lavado con agua en aparatos apropiados con agitación hasta que el agua salga limpia; luego se la funde con dos por mil de alambre, se la deja decantar y se filtra. Para impedir el enranciamiento, se la suelo hervir por espacio de una hora con seis por mil de su peso en benzina.-

El proceso de extracción consiste en lo siguiente: las grasas neutras purificadas se funden en bandejas y sobre ellas se colocan las flores frescas. Despues de uno a tres dias se substituyen estas flores por otras nuevas y así hasta saturación de las grasas. Entonces se separan éstas y se venden como "pomada".-

Ademas de las grasas animales, se puede utilizar aceite vegetal, en especial, aceite de oliva.-

Hoy dia se esta utilizando con cierta frecuencia el empleo de parafina sólida y líquida o vaselina, que tienen la ventaja de ser inalterables al aire, mientras que las grasas animales o vegetales, despues de un año de empleo, no son mas utilizables, debido a que se enrancian a pesar de todos los tratamientos por conferirles en maximo grado de estabilidad.-

Por otra parte estos aceites minerales favorecen las sucesivas operaciones de extracción de la esencia, porque son dificilmente solubles en alcohol, que se utiliza posteriormente, para separar la esencia de las grasas.

El poder absorbente de estos aceites minerales, es un poco menor que el que presentan las grasas animales o vegetales, aunque debe mencionarse que las esencias extraidas con los aceites de parafina, son mucho mas pures y de calidad altamente superior.

Obtenidas las grasas sólidas perfumadas y los aceites perfumados, se procede a la extracción de la esencia por medio del alcohol en aparatos extractores adecuados; evaporando luego el disolvente, se obtiene la esencia

b).-en caliente Este proceso es tambien llamado de infusión o maceración.

Las flores contenidas en sacos de tela delgada, vienen sumergidas en grasas vegetales o animales, aceites de parafina, vaselina liquida etc. previamente purificadas, mantenidas a temperaturas entre 46° y 70°, y puestas en contacto por espacio de varias horas. Luego se extraen, se exprimen los sacos en prensas hidraulicas, o bien se centrifugan con dispositivos adecuados, para recuperar la mayor parte del solvente, del cual eran embebidas. La misma grasa sirve para muchas extracciones y recién cuando esta suficientemente saturada de esencia, se procede a su aislamiento, que se efectúa como en el caso del "enfleurage" en frio .-

#### Obtencion de la esencia de N. otridpra.

La obtencion del aceite esencial fue efectuada por simple destilacion por arrastre de vapor de agua sobre las hojas y ramas tiernas.

En todos estos casos se utilizan equipos moviles de ~~la~~ caldera y alambique que son llevados a las zonas de desmonte, economizando con ellos los gastos de transporte.

El destilado se recoge en vaso florentino, donde el aceite se separa del agua, pasando luego el primero a recipientes de decantacion para separar el resto de agua que puede contener. Por ultimo se realiza una simple filtracion para separar los pequeños cuerpos que puedan tener en suspensio

-----

## DETERMINACIONES FISICAS

### Color

Esta esencia que fue obtenida por arrastre con vapor, presenta color amarillo amber.-

### Olor

Por su aroma el E.citriodora se diferencia por completo de los aceites esenciales de eucalipto, para clasificarlo desde el punto de vista perfumistico, entre los aceites de citronela de lemon-grass y palmarosa. En efecto: a la nota citrica conferida por la presencia del citronelal, se adiciona una fragancia a rosas debido a la presencia del geraniol y citronol. Se consigue percibir adimismo un suave olor terpenico.-

### Solubilidad

Todas las esencias son poco solubles en agua, pero se disuelven en mayor o menor grado en los disolventes organicos tales como: eter de petroleo, vaselina, benceno, tolueno, acetona, eter, cloroformo, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, alcohol, acido acetico glacial, aceites grasos etc

Tiene sin embargo cierta importancia la determinacion de solubilidad de las esencias en alcohol diluido, toda vez que es solubilidad esté notablemente influida por su composicion quimica.-

La presencia de grandes cantidades de terpenos en las esencias determina una menor solubilidad en alcohol diluido, mientras que por el contrario la presencia de gran cantidad de compuestos oxigenados aumenta dicha solubilidad.-

La solubilidad en alcohol diluido se expresa como el volumen de alcohol de una determinada dilucion, necesaria para disolver un volumen dado de esencia a una temperatura especificada.-

Se introduce en un tubo de ensayo 1 cc de esencia, agregandole gota a gota el alcohol de graduacion determinada hasta completa solubilidad.

alcohol de 70°

alcohol de 70° 2.4

alcohol de 80° 0.9

Debe mencionarse que este aceite de L. citriodora es tambien ligeramente soluble en agua, a quien comunica un sabor amargo y un intenso olor caracteristico.

### Residuo de evaporacion

El residuo de evaporacion constituye el porcentaje de componentes no volatiles a la temperatura de 100° que existe en el aceite esencial.

Esta determinacion puede constituir un dato de cierto interes sobre todo para juzgar respecto de la presencia de adulterantes en la muestra.- Un valor relativamente bajo, puede indicar la existencia de fraude, mediante el agregado de terpenos, a la esencia.-

Sin embargo en la interpretacion de los resultados debera tenerse en cuenta, los procesos de polimerizacion que pueden tener lugar, como así mismo la tendencia que tienen sustancias fijas, para retener a otras de mayor volatilidad, todo lo cual puede influir logicamente al expresar los resultados.-

La determinacion se efectuó calentando en bañomaria, hasta constancia de peso, un cristizador con 5 gr.de esencia obteniendose un residuo de evaporacion de 9.04%.

### Densidad

Fue efectuado a la temperatura de 25° mediante el metodo del piconometro obteniendose un valor de 0.8716.-

Esta densidad esta de acuerdo con los datos referidos para los aceites controlados.-

### Rotacion optica

Se determino a 20° utilizandose luz de sodio. La esencia se coloco en tubo de 2cm de largo, expresandose el resultado para 10 cc.

La desviacion observada fue de + 1°6.

La literatura refiere valores que oscilan entre - 1° y + 2°

Indice de refraccion

Para esta determinacion fue empleado el refractometro de Abbe, que presenta un arteificio compensador que permite eliminar la dispersion de la luz, con el cual es posible determinar el indice de refraccion para la luz de sodio, utilizando directamente luz solar.-

La determinacion fue efectuada a la temperatura de 25° con el siguiente resultado:

Ind.de refrao. 1.468

Destilacion fraccionada

Siendo las cuencias, mezclas mas o menos completas y complejas de diversas sustancias organicas, la destilacion fraccionada aplicada sobre la misma, podria, constituir un medio para separar cada uno de los componentes entre si. En la investigacion cientifica se requiere un fraccionamiento repetido, con complicados desflamadores y aun asi la separacion de los componentes de diferentes puntos de ebullicion resulta ser sumamente incompleta.-

Lo por esa razon, que en nuestro caso la destilacion ha tenido un solo fin de orientacion, ya que de la observacion de las distintas fracciones obtenidas, sobre las cuales son frecuentes la realizacion de diversas determinaciones fisicas y quimicas, nos permitira conocer con mayor certeza, el analisis de la esencia a estudio.-

La determinacion fue realizada en un balon tipo Ludemburg a 760mm con 25 cc. de esencia obteniendose el siguiente resultado:

	cantidad en cc	%	Ind.refrao	Rot.optica a 25°
hasta 150°	0.7	2.8	1.4685	- 0°5
150° -180°	0.6	2.4	1.468	± 0°
180° -200°	3	12	1.464	+ 0.75
200° -230°	16.5	66	1.4585	+ 1°15
230° -250°	0.7	2.8	1.4736	+ 0°5

### Fluorescencia

El aceite presenta fluorescencia azul lilaceo a los rayos ultravioletas de una lampara de cuarzo con vapores de mercurio filtrados con filtro Wood.-

### Espectro de absorcion en ultra violeta

Los espectros de absorcion pueden constituir en ciertos casos un medio para determinar la identidad de muchas sustancias que poseen espectros que los caracterizan.-

Estas observaciones que han sido efectuadas sobre gran numero de sustancias orgánicas, estan siendo aplicadas con cierto éxito en el reconocimiento de los aceites esenciales, utilizandose en este caso soluciones con disolventes aducundos.-

La experiencia puede ser efectuada con un espectrofotómetro, analizando la luz que pasa a traves de una solucion de la esencia y observandose la absorcion que se verifica en la parte visible del espectro. Queriendo observar tambien la absorcion en la zona del ultravioleta debe recurrirse al empleo de espectro fotometro que permite fotografar las radiaciones ultravioletas que no han sido absorbidas por la solucion o bien utilizar un espectro fotometro con equipo de cuarzo como el modelo Beckmann usado por nosotros.

Las soluciones utilizadas suelen ser sumamente diluidas (1:1000 a 1:10000) en razon de que en los aceites esenciales se encuentran sustancias que poseen un fuerte poder absorbente para las radiaciones ultravioletas.

El espesor de las soluciones atravesadas por los rayos, en general se hace variar gradualmente entre 5 y 50 mm. para construir despues con ellas la curva de absorcion.- Nosotros usamos un espesor de 1 cm.-

Como la absorcion está en relacion con el espesor y con la concentracion de la solucion, se tiene en el examen de los espectros de absorcion un modo para determinar con cierta aproximacion la cantidad de componentes esenciales de la esencia, cuando ellos poseen un espectro de absorcion caracteristico que no viene enmascarado por la presencia de////////

//////los otros constituyentes.-

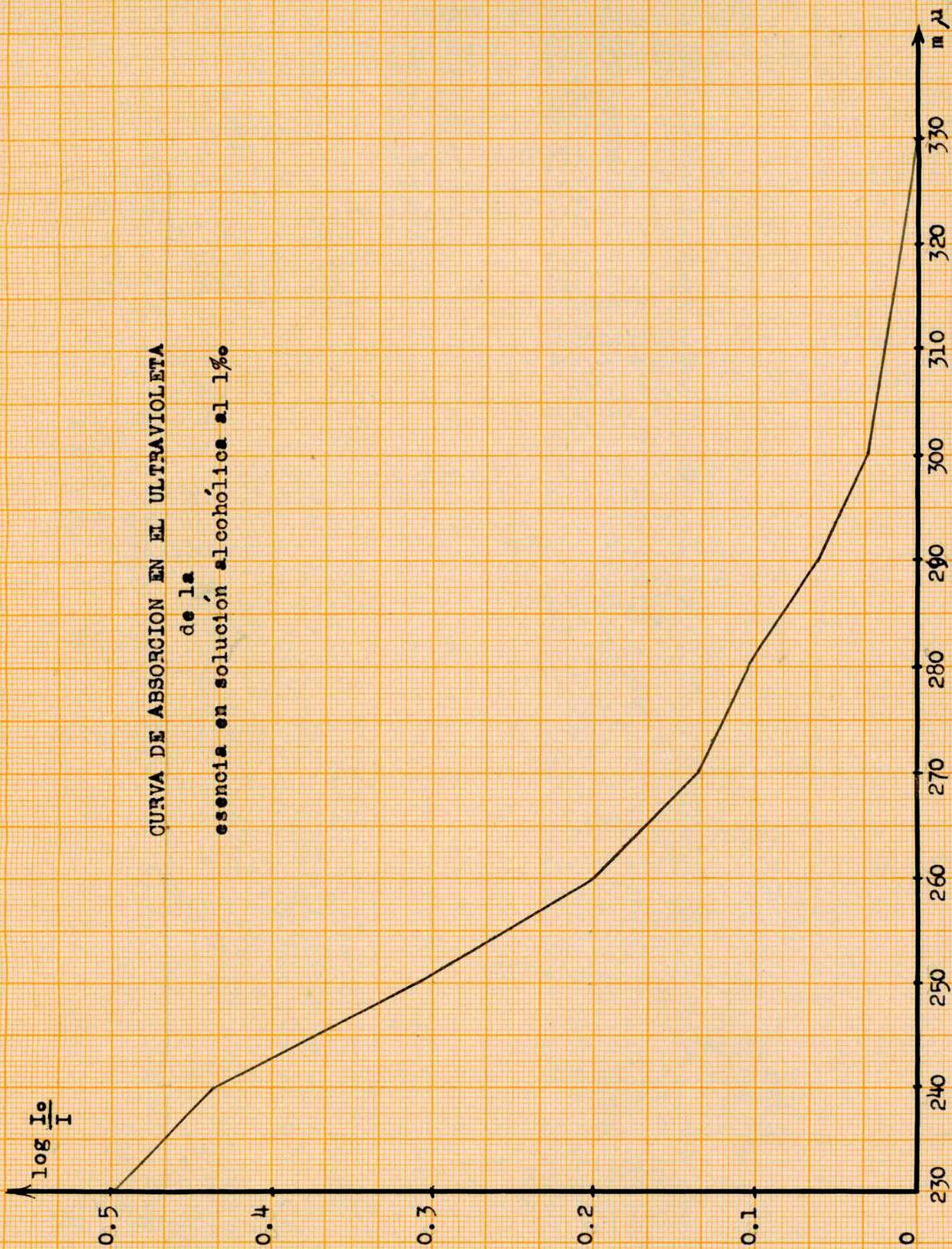
En el presente trabajo se efectuó la determinación por gentileza del Dr. Paladini en los laboratorios de la Fundación Campomar, empleándose un espectro fotómetro de Beckmann equipado con prismas y cubeta de cuarzo.

La determinación fue efectuada sobre una solución al 1 x 1000 y al 2 x 1000 de la esencia en alcohol etílico obteniéndose el siguiente resultado:

Longitudes de onda m $\mu$	Extinciones esencia al 1% en alcohol absoluto	Extinciones esencia al 2% en alcohol absoluto
230	0.498	1.38
240	0.436	1.17
250	0.310	0.79
260	0.202	0.472
270	0.137	0.316
280	0.105	0.274
290	0.063	0.252
300	0.032	0.130
310	0.021	-----
320	-----	0.047
330	0.	-----
350	-----	-0.604

-----

CURVA DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA  
de la  
esencia en solución alcohólica al 1%



DETERMINACIONES QUIMICAS

La mayoría de las determinaciones han sido hechas de acuerdo a los métodos dados por Guenther (186)

Numero de Acido

Este indice de acido expresa el numero de miligramos de KOH, necesario para neutralizar los acidos libre contenidos en un gramo del aceite esencial.-

Como por regla general los aceites esenciales contienen muy pequeña cantidad de acidos libres, los indices de acidos elevados pueden indicar falsificaciones mediante el agregado de acidos libres (por ejemplo: acido oleico, benzoico, salicilico etc.).-

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que es este indice de acido factible de aumentar en las esencias envejecidas debido a procesos de hidrolisis sobre los esteres, como así mismo a reacciones de oxidacion sobre los aldehidos todo lo cual produce un aumento de la acidez.-

Se trabaja con 2 gr. de esencia.

En un erlenmeyer se coloca el aceite, 15 cc. de alcohol de 95° neutro y 3 gotas de fenolftaleina y se titula con solución 0.1 N de NaOH hasta la aparición del color rosado que perdura durante 10 segundos

$$I. acido = \frac{5.61 \times N^{\circ}}{p}$$

p

N<sup>o</sup> = numero de cm de 0.1 N NaOH gastados

p = peso de aceite

Conociendo el indice de acido se puede calcular la acidez libre expresada en un acido determinado.-

$$\% \text{ acido libre} = \frac{I. acido \times P.M. del acido}{561.04}$$

gr. esencia	cc. g. gastados	I. ácido
1.518	1.74	6.5
1.5579	1.8	6.6
1.229	1.4	6.4
1.044	1.2	6.5
1.0093	1.17	6.51
	promedio	6.5

0.695 % de ácido libre (expresado como ácido acético)

Indice de esteres

Los esteres de los alcoholes  $C_{10}H_{18}O$  y  $C_{10}H_{20}O$ , constituyen por su olor agradable, los componentes mas apreciados de los aceites esenciales.-

Todos estos esteres son facilmente saponificables mediante solución alcohólica de potasa, pudiéndose efectuar esta saponificación ya sea en frío o caliente segun la naturaleza de los esteres.-

Se trabajó con 1.5 gr. de esencia, habiéndose efectuado en realidad la determinación del indice de saponificación.-

En un balon de saponificación se coloca el aceite, 5 cc. de alcohol de 95°. Se agrega luego 10cc de solución 0.5N de potasa alcohólica y se calienta a baño maria durante una hora, con condensador a reflajo. Luego se enfría y se titula con solución 0.5N de HCl.

Se hace un ensayo en blanco paralelo.

$$I. \text{sap.} = \frac{28.05 \times n}{p}$$

n = N° de cc. de K.OH 0.5N usado en la sap.

p = peso del aceite

$$I. \text{ester} = I. \text{sap.} - I. \text{ácido}$$

Con el indice de ester se puede calcular el porcentaje de ester, expresado en un ester determinado.

$$\% \text{ ester} = \frac{I. \text{ester} \times P.M. \text{del ester}}{561.04}$$

Para calcular el porcentaje de alcohol combinado se aplica la siguiente formula:

$$\% \text{ alcohol combinado} = \frac{\text{I. ester} \times \text{P.M. del alcohol}}{561.04}$$

gr. esencia	n	I. sup.
1.7062	0.42	6.74
1.7134	0.45	7.02
1.5336	0.38	6.95
1.3944	0.35	7.04

I. sup. promedio: 6.98

I. acido: 6.5

I. ester: 0.48

% de ester (expresado como acetato de geranilo): 0.1676

% de alcohol comb. (expresado como geraniol): 0.1317

### Alcoholes

La estimacion de los alcoholes totales presentes en los aceites esenciales puede ser efectuada convirtiendolos en su ester acetico por tratamiento con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio o bien por tratamiento con cloruro de acetilo en presencia de dimetil anilina determinando luego la cantidad de álcali requerida para la saponificacion del ester formado.-

Sin embargo este metodo de acetilacion con anhídrido acético y acetato de sodio, no puede ser utilizado cuando existen alcoholes terciarios presentes, pues éstos en general al ser tratados con anhídrido acético sufren procesos de descomposicion o deshidratacion y los resultados que se obtienen no son exactos. Para evitar estos inconvenientes se ha propuesto diluir el aceite con esencia de trementina. (5 gr. de esencia y 25 gr. de trementina).-

Otra tecnica recomienda diluir la esencia con piridina, siendo esta la utilizada en nuestro caso.

Segun R.Sabetay y R.Delaby (13), con este metodo de acetilacion con anhidrido acetico y piridina, solo se dan alcoholos primarios y secundarios, mientras que los terciarios reaccionan en muy pequena proporcion.

En cambio el metodo de acetilacion con cloruro de acetilo y dimetil anilina permite dar alcoholos primarios, secundarios y terciarios.-

Metodo de acetilacion con anhidrido acetico y piridina

Se trabajó con 1.5 gr. de esencia.-

En balon de acetilacion se mezcla la esencia y una cantidad suficiente de mezcla acetilante (1 parte de anhidrido acetico y 2 partes de piridina) de tal modo que finalmente queden en la proporcion de 1 gr. de esencia por 3 gr. de mezcla. Se calienta en bañomaria durante una hora con refrigerante a reflujo, se enfria luego y se añade 50 cc. de agua, titulándose a continuacion el exceso de acido acetico formado con solucion de Na.OH N/2.-

Paralelamente se efectua ensayo en blanco.-

Con los datos obtenidos se calcula el indice de acetilo expresando como tal el numero de mgr. de K.OH necesarios para neutralizar el acido acetico proveniente de la hidrolisis de 1 gr. de aceite acetilado.

$$I. acetilo = \frac{28.05 (N - n)}{p}$$

N: N° de cc. de alcoholi N/2 gastado en el blanco

n: N° de cc. de alcoholi N/2 gastados en la muestra acetilada.

p: peso de la muestra

Este indice de acetilo debiera ser corregido por la acidez del medio, debido a que parte del alcoholi gastado en la titulacion, se consume en la neutralizacion de los acidos que se encuentran en la esencia.-

El I. acetilo corregido será:

$$I. acetilo corregido = \frac{28.05 (N-n)}{p} + I. acido$$

La experiencia debe realizarse en ausencia absoluta de agua, para lo cual el material debe estar perfectamente seco y la esencia secada con sulfato de sodio anhidro.-

Es importante hacer notar que este método no puede ser aplicado a esencias que contengan grandes cantidades de citronelal (14), debido a que este aldehído en presencia de ciertos ácidos y del anhídrido acético se transforma en isopulegol, aumentando así el contenido alcohólico de la muestra con lo que se alteraría fundamentalmente los resultados.

Esto ha podido ser comprobado en el presente trabajo al efectuarse la acetilación sobre la esencia completa y sobre la esencia desprovista de aldehídos mediante tratamiento con bisulfito de sodio.

**Determinaciones efectuadas sobre la esencia original**

gr. esencia	(N-n)	I. acetilo	I. ácido	I. acetilo corregido	% alcohol
1.0012	2.97	82.16	6.5	89.66	24.92
1.5252	4.5	82.89	6.5	89.49	24.87
1.5078	4.42	82.23	6.5	88.73	24.62
1.5947	4.68	82.44	6.5	88.98	24.72
1.4939	4.2	78.86	6.5	86.46	23.75
<b>promedio:</b>					<b>24.48</b>

**Determinaciones efectuadas sobre esencia libre de aldehídos**

gr. muestra	(N-n)	I. ácido (S/frac. libre de aldehídos)	I. acetilo (S/frac. libre de aldehídos)	% alcohol (S/frac. libre de aldehídos)	% de alcohol referido a esencia total
0.6907	1.1	4.7	49.36	13.72	2.74
1.4817	2.84	4.7	58.47	16.25	3.25
0.995	1.84	4.7	56	15.56	3.13
<b>promedio:</b>					<b>3.02</b>

Metodo de acetilacion con cloruro de acetilo y dimetil anilina

En balon de acetilacion enfriado con hielo, se colocan 10 cc. de aceite previamente secado con sulfato de sodio anhidro. Una vez frio el aceite se agregan 20 cc. de dimetil anilina pura. Se mezclan bien y se agregan 8 cc. de cloruro de acetilo, y 5 cc. de anhídrido acético (actúa como disolvente para evitar la cristalización de la masa reaccionante) se enfria unos minutos, luego se deja a temperatura ambiente por media hora y finalmente se calienta en baño de agua a 40° por tres horas.-

El aceite acetilado se lava con 75 cc. de agua helada, (3 veces). Luego con porciones de 25 cc. de ácido sulfúrico al 5% para eliminar la dimetil anilina y mas tarde con carbonato de sodio al 10% para eliminar el ácido.- Finalmente con agua destilada hasta reaccion neutra. Se separa el aceite, se seca con sulfato de sodio anhidro y sobre una parte exactamente pesada se determina el indice de ester.-

Con los datos obtenidos se calcula el indice de acetilo.-

$$I. acetilo = I. ester_D - I. ester_A$$

$I. ester_D = I. ester$  despues de acetilar

$I. ester_A = I. ester$  antes de acetilar

$$\% \text{ de alcohol} = \frac{I. acetilo \times P.M. alcohol}{561.04}$$

Esta determinacion fue efectuada sobre la esencia original y sobre la esencia desprovista de aldehidos.

La esencia desprovista de aldehidos fue obtenida por tratamiento sucesivo de la esencia con solucion de bisulfito de sodio hasta reaccion negativa a la fucsina decolorada.

Determinaciones efectuadas sobre la esencia original

I. ester ( esencia original) = 0.48

I. acido (después de acetilar) = 1.2

gr. esencia	K.OH N/2 cc.	I. sup. después de acetilar	I. acetilo	% alcohol
1.5096	10.78	200.5	199.82	55.55
1.5091	10.85	201.57	199.99	55.6
1.4029	10.1	201.94	200.26	55.67
1.4763	10.6	201.4	199.76	55.52
1.5200	10.9	201.48	199.8	55.55
1.5126	10.9	203.05	201.37	55.98
1.6321	11.8	202.8	201.12	55.91

Determinaciones efectuadas sobre esencia libre de aldehidos

I. ester de la esencia libre de aluchido 1.5

gr. esencia	K.OH N/2 cc.	I. ester después de acetilar	I. acetilo	% alcohol S/frac. libre de aldehidos	% alcohol referido a esen. total
1.519	5	92.34	89.84	24.97	4.99
1.5068	4.78	88.85	86.35	24	4.8
1.5237	5.15	94.81	92.31	25.66	5.13
1.5067	5.15	95.94	93.44	25.97	5.19
1.5232	5.24	96.47	93.97	26.12	5.22
1.5172	5.24	96.87	94.37	26.23	5.24
1.5247	5.3	97.5	95	26.41	5.28
1.5047	5.05	94.13	91.63	25.53	5.1

Determinación de alcoholes primarios.

Esta determinación fue realizada basándose en la propiedad que tiene el anhídrido ftálico de reaccionar con los alcoholes formando los ésteres respectivos.-

Esta esterificación constituye en muchos casos un medio para separar los alcoholes primarios de los secundarios y terciarios. Los primarios reaccionan cuantitativamente aun con soluciones diluidas en benceno y a temperatura del baño maría; los secundarios requieren, en general, temperaturas de 120°-130° sin disolventes y los terciarios en esas condiciones no reaccionan.-

La técnica es la siguiente: En un matraz de destilación se colocan 2 gr. de esencia exactamente pesada, mezclándose con 2 cc. de benceno. Se calienta en baño maría durante dos horas, previo agregado de 1 gr. de anhídrido ftálico, agitando continuamente.- Se deja enfriar durante 30 minutos. Se le añade luego 70 cc. de solución de K.OH N/2 cuidadosamente medida con bureta. Se agita fuerte esto durante algunos minutos y se titula el exceso de alcohol con solución HCl. N/2 usando fenolftaleína como indicador.

Se efectúa simultáneamente un ensayo en blanco.

El porcentaje de alcohol primario está dado por la fórmula

$$\frac{m.(b - a)}{20.p}$$

m peso molecular del alcohol

b N° de cc. de K.OH N/2 gastados en el blanco

a N° cc. de K.OH N/2 gastado en la muestra.

Determinación de alcohol primario efectuada en la esencia original

gr. esencia	(b - a)	% alcohol
1.5058	2.81	14.51
1.5246	3	15.4
1.5498	2.85	14.35
1.5000	3	15.6
1.5018	3	15.58
1.5104	2.95	15.25

Determinación de alcoholes primarios y secundarios sobre esencia original

gr. esencia	(b - a)	% alcohol
1.483	3.24	17.6
1.6106	3.3	17.04
1.579	3.5	17.3
	promedio	----- 17.31

Determinación de alcohol primario sobre esencia libre de aldehidos

GR/MUESTRA	(b - a)	% ALCOHOL s/ frac. libre de aldehidos	% ALCOHOL ref. esencia total
1.1205	2.3	16.03	3.21
1.234	2.65	16.74	3.35
1.269	2.8	17.2	3.44
		promedio	----- 3.43

Determinación de citronelol en presencia del geraniol

La estimación del citronelol en mezcla con otros alcoholes terpenicos del tipo del geraniol, puede efectuarse por un proceso de formilación con ácido fórmico concentrado y se basa en la propiedad que tiene este último de deshidratar a la mayoría de los alcoholes terpenicos a los que transforma en terpenos. El citronelol, en cambio, es esterificado por la acción del ácido fórmico concentrado. Por saponificación del aceite formilado puede obtenerse el porcentaje de citronelol aplicando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ citronelol} = \frac{a \cdot m}{20(b - 0.014 a)}$$

m P.M. del citronelol ( 156.26)

a cc. de Na.OH. N/2 necesarios para saponificar el aceite formilado

b peso en gr. del aceite formilado.

La tecnica utilizada es la siguiente:

en balon de destilacion se colocan 10 cc. de esencia, 20 cc. de alcohol formico 100 %. Se hierve suavemente durante una hora en baño de arena. Se enfria 15 minutos y se agregan 50cc. de agua; se calienta luego a baño maria durante 15 minutos con agitacion; se lava con 100 cc. de solucion saturada de Cl.Mn. hasta neutralidad. Finalmente se secan con sulfato de sodio anhidro y se saponifican.

Determinaciones efectuadas sobre esencia original.

gr.	n	% citronelol
1.5241	4.62	23.94
1.1124	3.02	21.6

Los datos así obtenidos aunque concordantes, no pueden ser exactos toda vez que el porcentaje de alcohol primario en la esencia alcanza a 15.03 %. Por lo tanto el % tan alto de citronelol alcanzado con este método sera debido sin duda a que el alcohol formico por la accion del calor se descompone y actua como elemento reductor sobre el aldehido (citronelal) que al ser reducido a alcohol aumenta en consecuencia el contenido en citronelol.

Como vemos en la determinacion de este alcohol tambien interfiere la presencia del citronelol. La determinacion fue efectuada ademas, sobre la esencia liberada de aldehidos por tratamiento bisulfiteico, y los resultados ahora obtenidos tambien como en los otros metodos, son bajos debido a la absorcion del citronelol con el bisulfiteo.

Determinaciones efectuadas sobre esencia libre de aldehidos.

gr.	n	% citronelol o/fre. libre de aldehidos	% citronelol ref. a esencia total
1.500	3.1	16.6	3.5
1.5289	3.45	17.4	3.58
1.5224	3.03	15.99	3.19

Consideraciones acerca de los métodos utilizados para dosar los alcoholes

De todos los métodos para determinar alcoholes utilizados en el presente trabajo, sin duda alguno el método del anhídrido ftálico es el que ha dado resultados realmente exactos, habiéndose aplicado este método sin ninguna clase de interferencias sobre la esencia total. No puede decirse lo mismo respecto de los métodos de noción y formación que aplicados sobre la esencia original dan grandes errores por exceso debido a la presencia del aldehído que interfiere.)

Al aplicar estos métodos sobre la esencia liberada de aldehídos, mediante tratamiento con solución de bisulfito de sodio hasta reacción negativa a la fucsina decolorada, debido a la absorción de los compuestos alcohólicos por el bisulfito, los resultados obtenidos son ahora sumamente bajos como puede comprobarse en el cuadro siguiente en el que se ha colocado los porcentajes obtenidos al aplicar los distintos métodos sobre la esencia original y sobre la esencia libre de aldehídos.-

	Anh. Ftálico	Anh. noción y piridina	Ac. fórmico conc. (citroneleol)	Cl. de noción y dimetil anilina
esencia original	15.03%	24.45%	22.7%	55.68%
esencia libre de aldehídos	3.33%	3.02%	3.42%	5.12%

Aun cuando las determinaciones efectuadas sobre la esencia libre de aldehído no tengan gran valor desde el punto de vista cuantitativo, la observación de los distintos resultados nos permitirá en cierto modo suponer la existencia de pequeñas cantidades de alcohol terciario por el mayor valor obtenido al aplicar el método del cloruro de noción.-

Por lo tanto, de la observación de los resultados obtenidos en las determinaciones de alcoholes podemos sacar las siguientes conclusiones: 1°) Que en la esencia de E.citricidora existen alcoholes primarios en una proporción del 15.03%, alcoholes secundarios en un 2.21% y alcoholes terciarios en una proporción pequeña que no ha podido ser determinada por las interferencias señaladas.

2°) Que el tratamiento de la esencia original con bisulfito de sodio, para eliminar la interferencia de los aldehidos en la determinación cuantitativa de los alcoholes es por cierto muy conveniente si se tiene en cuenta que el bisulfito de sodio no sólo reacciona con los grupos carbonílicos, sino que también forma compuestos sulfonados solubles en agua con numerosas sustancias.-

Esta acción típica del bisulfito de sodio ha podido comprobarse perfectamente en este trabajo, dando como visto que por tratamiento de la esencia con bisulfito de sodio se ha eliminado no sólo el citronelal sino también la casi totalidad de los alcoholes primarios constituidos por geraniol y citronelol al extremo tal de haberse reducido el porcentaje de los mismos de 15.03 % en la esencia original a un 3.33% después del tratamiento.-

### Determinación de aldehidos

Para el dosage de este tipo de componente en el presente trabajo se han utilizado los métodos de absorción con bisulfito de sodio y el de la hidroxilamina.

### Método de hidroxilamina.

El reactivo antes constituido por una solución al 10% del clorhidrato de hidroxilamina en alcohol de 90°. Esta solución se neutraliza antes de ser utilizada en presencia de metil orange.-

A una cantidad adecuada de esencia, 2 gr., disuelta en alcohol y neutralizada la solución en presencia de metil orange, se le agrega una cantidad suficiente de reactivo, (20cc.) La mezcla se agita fuertemente

///////// durante algun tiempo y posteriormente se le agregan 150 cc. de agua destilada, titulándose el ácido clorídrico liberado, con solución N/2 de K.OH (Técnica del DR.A.Montes, profesor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires).-

Cada ml.de Cl.H liberado corresponde a un ml.de aldehido o cetona

$$\% \text{ aldehido: } \frac{\text{P.H.aldehido} \times a}{20 \text{ p}}$$

p: peso de aceite

a :cc.de solución K.OH N/2

El método de la hidroxilamina presenta algunas ventajas sobre los métodos de absorción; en primer lugar, reacciona solo con los grupos carbonílicos permitiendo el ensayo de pequeñas cantidades de aldehidos y cetonas con lo que se necesitan cantidades pequeñas de reactivos. Por otra parte el tiempo requerido para la reacción es relativamente corto.

Sin embargo, cuando el método se utiliza para el ensaje del citranelal (presente en la esencia del A.citricero) los resultados que se obtienen son un poco bajos en relación a los obtenidos por otros métodos. Esto se explica, señalando que el UH liberado en la reacción actúa luego sobre el resto de citranelal que todavía no ha reaccionado y lo transforma en isopulegol, disminuyendo de esa manera el contenido en aldehido de la muestra(15).-

Se ha observado también la influencia que ejercen la temperatura y el tiempo de contacto en la reacción, toda vez que los resultados que se obtenían variaban con esos factores.-

Gunther recomienda efectuar la determinación para el caso del citranelal a bajas temperaturas con un tiempo de contacto de una hora.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

grmms	Ml.OH N/2	% aldohido
1.8271	15.72	57.88
1.9998	15.25	58.71
0.7266	4.97	60.88
1.0602	8.36	60.82
1.002	7.7	59.29
1.0219	7.75	58.5
1.0037	8	61.88
1.007	7.8	59.64
promedio		59.66

Metodo de absorcion con bisulfito

Es el mas simple y usado en el comercio ya que no requiere soluciones standard ni balanzas analiticas.

Los inconvenientes son los inherentes a los metodos por absorcion aparecen como alchidos o cetonas adulterantes solubles en agua, ademas pueden formarse sulfonatos solubles a partir de compuestos con dobles ligaduras que no posean grupos carbonilicos.-

El cuadro II extractado del libro Otto K.P.(16), se pone de manifiesto esta accion del bisulfito sobre diversas sustancias, habiendose colocado en el mismo los porcentajes de compuestos mono hidrosulfonados formados a partir de 100 gr.de sustancia y el porcentaje de compuesto disuelto.-

Procedimiento del cassia flask

Este procedimiento consiste en colar en un cassia flask de 160 cc de capacidad, 75 cc.de una solucion saturada de bisulfito de sodio recién preparada; se pipetea exactamente 10 cc. de sustancia que se vierten en el matras.

CUADRO N° 2

	Cuerpo estudiado	Sol de SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	% de compuesto monohidrosulfonado	% de comp. disueltos
Hidrocarburos	Pineno	N	0	0
	Limoneno	N	0	0
	Styroleno	N	0	0
Alcoholes	Geraniol	N	181	90
	Linalol	N	182	91
	Rhodinol	N	98	99
	Alcohol cinámico	N	24	24
	Terpineol	N	101	101
	Isopulegol	N	70	70
Esteres	Acetato de geraniol	N	0	0
	Acetato de cinámico	N	0	0
	Cinnamato de etilo	N	0	0
Eter-oxido	Linalil-etílico	N	0	0
	Cinnamil-etílico	N	0	0
Acido	Cinámico	N	0	0
Acetona	metilheptenona	N	100	100
	Carvona	N	198	99
	Pulegona	N	15	15
	Benzilidenacetona	N	80	80
	Pseudo-ionona	N	0	0
	α ionona	N	0	0
	β ionona	N	0	0
Resol	isocugenol	N	0	0

Estos datos fueron obtenidos despues de permanecer en contacto el bisulfito y el cuerpo en estudio, por espacio de ocho horas

Después de una agitación completa es frecuente que se forme una masa semi-sólida, se sumerge entonces todo el ensayo en agua caliente hasta obtener la solubilización. Se agregan otros 25 cc. de solución de bisulfito y se agita para que la reacción sea completa. Después de mantener en agua hirviendo para que se separe el aceite se agrega suficiente solución de bisulfito de sodio para que aquél pase a la zona profunda del matraz.

Después de enfriar a temperatura ambiente se lee el volumen de aceite sobrenadante, ayudando a la separación con unos palpicitos curvos.

Se obtuvo el siguiente resultado:

cc. de esencia	cc. de esencia desp. trat.	% volumen absorbido	% en peso absorbido
10	1.8	82	89.6

### Método de Biales (17)

Se agita en un erlenmeyer 25 cc. del aceite esencial con 100 cc. de solución de bisulfito de sodio saturada con sulfito de sodio y se deja por 2 o 3 horas hasta que se ha combinado todo el aléhdido; se agregan entonces 100 cc. de agua y se calienta la mezcla varias horas con refrigerante a reflujo agitando a menudo hasta que sea completa la separación del aceite y de la solución del compuesto bisulfitico de ~~taxina~~ aldehído.-

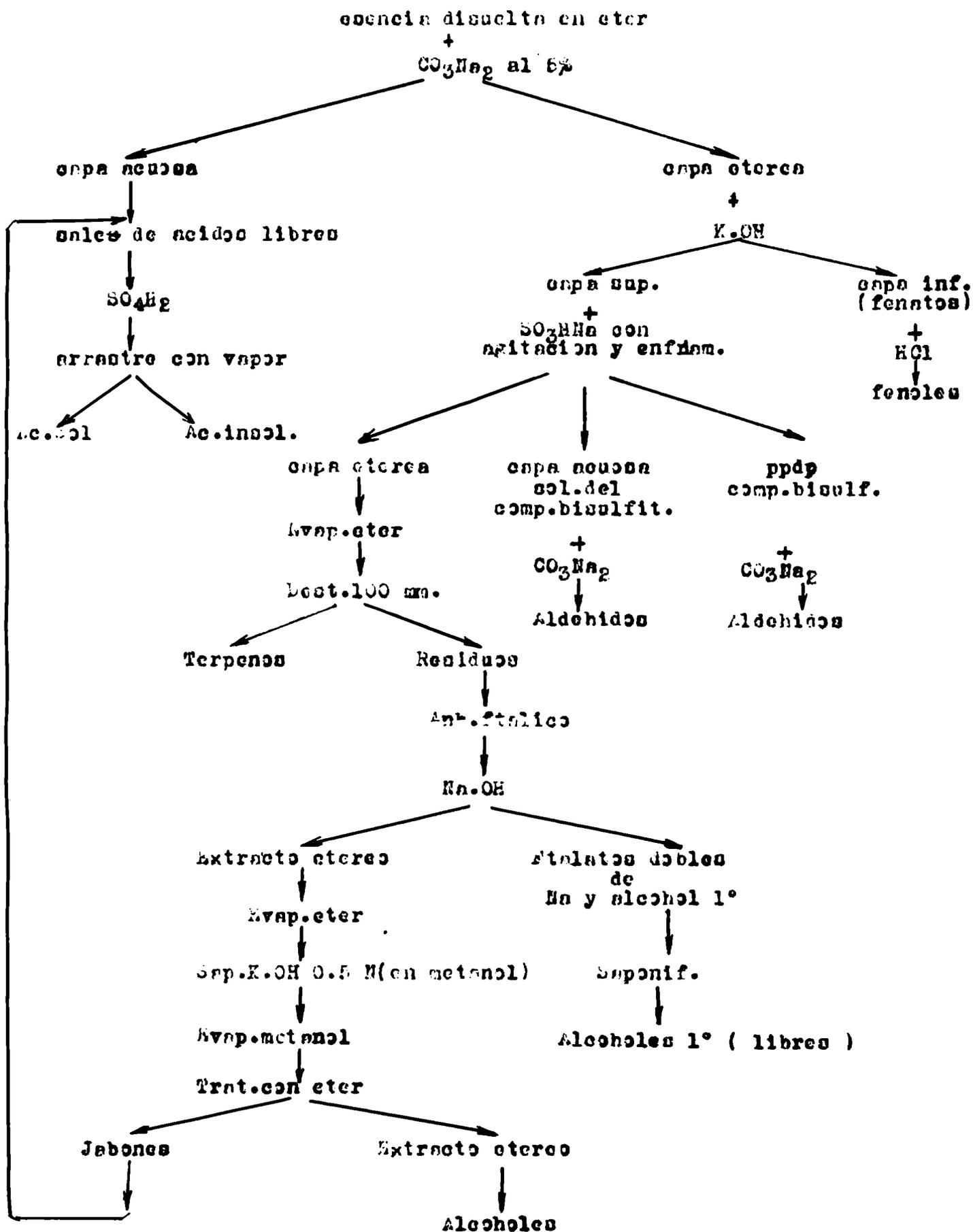
Se separa el aceite y se pesa.

cc. de esencia	cc. esencia desp. trat.	% esencia absorbida (en vol)	% esencia absorbida (en peso)
25.	4.8	80.8	79

### Fenoles

A 50cc de solución al 5% de Na.OH se le agregan 10 cc. de esencia y se agita fuertemente calentando luego a baño-maria. Una vez frío se extrae el aceite no combinado, con eter. El líquido acuoso separado, fué tratado con ClH diluido y agitado con eter. La solución eterosa que contiene los supuestos fenoles, es sometida a un baño calentamiento para evaporar el eter.

AISLAMIENTO DE COMPONENTES



-ACIDOS LIBRES-

La separación de los ácidos libres constituye la primera operación realizada sobre la esencia original, en la separación de los componentes.

Toda vez que la esencia fue obtenida con arrastre con vapor, los ácidos libres existentes en ella deben ser, por lo tanto todos ellos, de naturaleza volátil.

Para la separación de los ácidos, 200 cc. de esencia disueltos en 100. cc de eter, fueron sometidos a un tratamiento con solución a 5% de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , habiéndose verificado cuatro lavados de 25 cc. cada uno con esa solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .

De este modo los ácidos existentes en la esencia, pasaran a la capa acuosa en forma de sales sodicas.-

Sobre la solución acuosa de los ácidos, luego de decantado, se procedió a verificar la separación de los ácidos en solubles e insolubles en agua siguiendo la técnica de Polenske (18) que consiste en acidificar la solución con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  destilando luego con arrastre de vapor.-

El destilado contiene los ácidos solubles e insolubles. Por filtración se separan disolviéndose los insolubles en alcohol neutro.-

Las dos fracciones se titulan con solución 0.1N Na.OH., obteniéndose para los ácidos insolubles un valor prácticamente despreciable al gastar-se 3 puntos de una solución de alcalí. Luego la totalidad de los ácidos libres existentes en la esencia son del tipo soluble en agua.-

La solución acuosa de las sales sodicas de los ácidos volátiles solubles se concentra hasta reducir el volumen a unos pocos cc.

Caracterización de ácidos

Dada la pequeñez del material de que se disponía solo pudo efectuarse reacciones de coloración y algunas observaciones microscópicas de sus sales de plata.

### Acido acético

Para su identificación se utilizó el método de Deniges que consiste colocar en un porta objeto unas gotas de la solución del ácido a investigar y otra con una solución de nitrato de plata amoniacal al 3 %.

Luego de hacer difundir un líquido en el otro, se observan al microscopio los cristales formados comparándolos con un testigo previamente comparado.

Otra técnica utilizada fue la de Freil, Zappert Vazquez (19), que consiste en evaporar en un micro tubo de ensayo unas gotas de la solución conteniendo el ácido acético en presencia de carbonato de calcio. El residuo es calentado, colocándose en la boca del tubo un papel humedecido en aldehído orto nitro benzico alcoholizado. Se forma una coloración azul resultante del indigo formado en la reacción de la acetona proveniente de la destilación del acetato de calcio, con el aldehído.

La reacción es característica del ácido acético ya que los homólogos superiores no la dan. En nuestro caso, la reacción fue netamente positiva.

### Acido butírico

A 2 cc. de la solución se agregan 5 cc. de agua oxigenada y 1 cc. de solución al 5% de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  amoniacal en ácido sulfúrico al 1%.

Se lleva a baño maría 5 minutos, se agregan 6 gotas de  $\text{NaOH}$  N y se filtra para separar el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado. A 5 cc. del filtrado se agregan 3 gotas de nitrato prusiano de sodio al 10% y 5 cc. de ácido acético. Se agita y se produce coloración violeta en el caso de existir ácido butírico.

La reacción se basa en la producción de ácido ~~ácido~~ oxibutírico por oxidación y posterior reacción de la función cetónica con el reactivo.

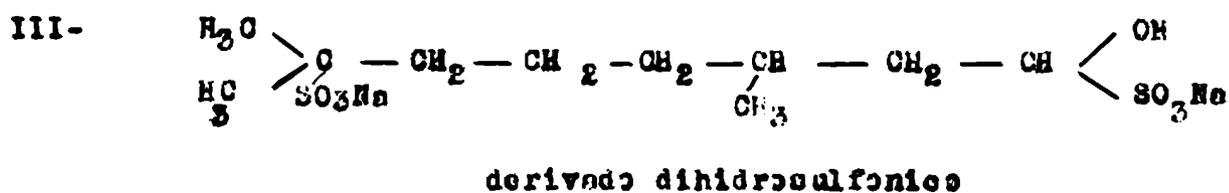
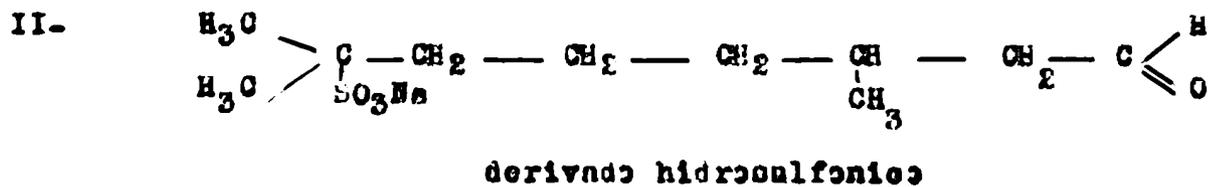
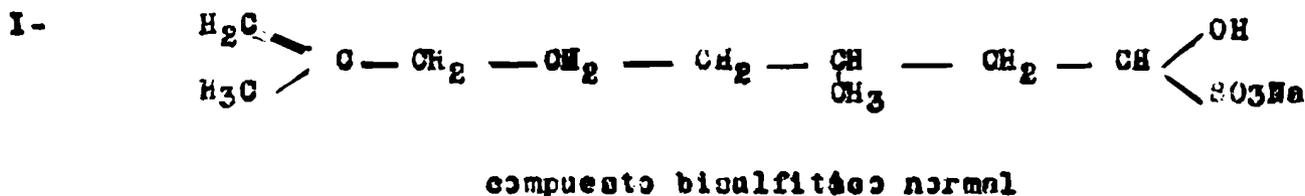
En nuestro caso dio positivo lo mismo que en la observación de los cristales de butirato de plata.

ALDEHIDOS

Aldehído del citronelal

Este aldehído que existe como principal constituyente del aceite de E.citriodora y en menor proporción en otros tipos de eucaliptus, puede ser aislado y purificado (20) y (21), a través de su compuesto bisulfítico cristalino normal obtenido por la acción del bisulfito de sodio sobre el aceite esencial que lo contiene. Pero debido a la poca estabilidad del citronelal debe tenerse gran cuidado en la descomposición de dicho compuesto bisulfítico.

Por la simple observación de la fórmula del citronelal puede verse e en él, la existencia de una ligadura etilénica y un grupo carbonílico y por lo tanto este aldehído puede generar tres formas diferentes de compuesto bisulfítico teóricamente posible y que efectivamente han sido preparados.



Tiemann demostró que el compuesto normal I, se forma cuando el citronelal es mezclado con niclo macconado y una solución fría al 25% de bisulfito de sodio, donde el exceso de anhídrido sulfúrico ha sido eliminado previamente en corriente de aire.

El derivado sulfonado III se forma por tratamiento del citronelal

////////// con un exceso de solución de bisulfito de sodio que contiene además sulfito de sodio. Este compuesto cristalino puede ser aislado pero es muy higroscópico. Tratando este compuesto con alcohol diluido resulta descomposición y convertido en el monoderivado II del cual el citronelal no puede ser regenerado ni aun con solución de NaOH.

Con sulfito de sodio neutro gran cantidad del citronelal forma los derivados hidrosulfonados II y III a partir de los cuales el citronelal no puede regenerarse.

Esta reacción del citronelal con sulfito de sodio neutro puede servir para la separación del citral el cual se reacciona rápidamente con el sulfito de sodio. Solo es necesario en este caso neutralizar el NaOH a medida que se va liberando en el curso de la reacción.-

Tiemann también demuestra que su método puede aplicarse a la separación del citronelal de pequeñas cantidades o de acil heptanona.

Esta cetona no reacciona con solución concentrada y neutra de bisulfito de sodio y bicarbonato de sodio.

Zimmermann sugiere otro método para aislar el citronelal que consiste en utilizar una solución a 35% de sulfito de sodio anhidro que ha sido neutralizada en presencia de fenolftaleína con ácido sulfúrico diluido y añadido de 2% de sulfato de sodio. Después de enfriar y agitando se añade lentamente el aceite. El compuesto bisulfitado que se forma es luego separado. La temperatura deberá siempre mantenerse por debajo de 20°-21°. El líquido alcalino se neutraliza con ácido acético al 10% pero teniendo cuidado de que la masa remanente quede ligeramente alcalina. Después que el resto de la esencia ha sido añadida se agita la mezcla por espacio de medio hora. El precipitado se libera del resto de esencia por lavado con éter.

En el presente trabajo hemos verificado la separación del citronelal utilizando para el efecto la técnica de Tiemann.-

A una solución acuosa de bisulfito de sodio a 35 % previamente liberada de anhídrido sulfúrico mediante corriente de aire y convenientemente enfriada, se le añade la esencia, también enfriada mediante el agregado

////// de trocitos de hielo y la mesala de a ltu. La combinacio bisulfition normal que se deposita es aislada y lavada convenientemente con eter para eliminar las impurezas organicas que la acompa $\tilde{n}$ an.-

El compuesto bisulfiteo normal formado resulta ser relativamente estable, facilmente soluble en agua tibia, mientras que el agua hirviente lo descompone en parte. Los acido y los alcalis tambien lo descomponen con regeneracion del aldehido.-

Sin embargo dada la poca estabilidad del citroneol, hemos creido conveniente verificar la descomposicion del compuesto bisulfiteo con adicion de carbonato de sodio.

La solucion acuosa del compuesto bisulfiteo fue adicionada de eter, agregandosele luego solucion de carbonato de sodio. La capa eterera conteniendo el aldehido se separa, se lava con agua y se seca con sulfato de sodio anhidro. Se evapora luego el eter quedando el citroneol como un liquido incoloro y claro sobre el cual se efectuaron las reacciones tipicas de caracterizacion.

### Identificacion del citroneol

La identificacion del citroneol fue efectuada por :

- a) Formacion de la 2 - 4 dinitro fenil hidrazona
- b) Formacion de la semi carbazona
- c) Formacion del acido citroneoil  $\beta$  Nafto cinchoninico
- d) Determinacion del indice de refraccion.

### Formacion de la 2 - 4 dinitro fenil hidrazona del citroneol (22)

Se prepara una solucion de 2 - 4 dinitro fenil hidrazina en alcohol al 1% por calentamiento a reflujo. A 5 cc. de esta solucion en tubo, se adicionan 5 cc. de alcohol y unas pocas gotas del compuesto carbonilico; el todo es cuidadosamente calentado a ebullicion. Despues de retirado de la llama se agregan lentamente una o dos gotas de  $ClH$  concentrado; el color cambia inmediatamente al amarillo o naranja.

La mezcla es hervida durante 2 minutos, se agrega luego agua gota a gota hasta principio de nubosidad o cristalización. La nitro fenil hidrazona se filtra cuando la solución está fría.

El mejor solvente para derivados de bajo punto de fusión es el alcohol del cual puede luego recristalizarse. Para los compuestos de alto punto de fusión que son menos solubles en alcohol, se requiere el acetato de etilo o cloroformo.

Se obtuvo por este tratamiento un derivado de P.F. de 78°

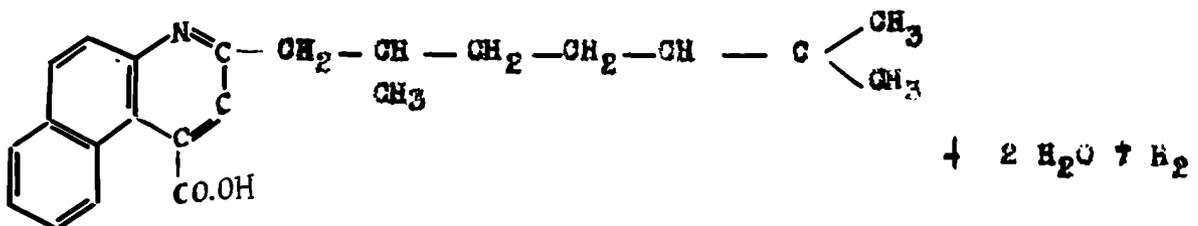
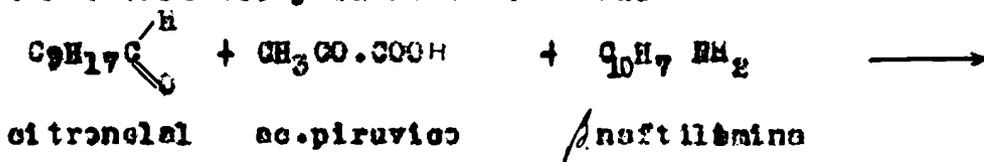
Formación de la semicarbazona (23)

Se hace reaccionar durante 48 horas cantidades equimoleculares de acetato de sodio fundido y de clorhidrato de semicarbazina, previamente disueltos en una pequeña cantidad de agua; luego se adiciona alcohol para obtener una sola fase en presencia del citronelal. Se agrega cuidadosamente un exceso de agua y se deja la masa reposar durante algún tiempo. Los cristales obtenidos se filtran y secan entre papel de filtro.

Se obtuvo por este tratamiento un derivado de P.F. 84°

Formación del ácido citronelil<sup>2</sup>nafto cinchonínico (24)

El compuesto del citronelal con el ácido  $\beta$ nafto cinchonínico es también característico y su P.F. es de 225°



Debner recomienda disolver 12 gr. de ácido piruvico y 20 gr. de citronelal en alcohol absoluto. Disolver a parte también en alcohol absoluto 20 gr. de naftal amina. La mezcla es calentada a baño maría con refrigerante/////

////// a reflujó por tres horas. Se dejó enfriar se filtran los cristales formados y se purifican lavándose con éter. El producto así obtenido se recristaliza de alcohol conteniendo ácido clorhídrico; el hidrocloruro formado es disuelto en amoníaco. La sal de amonio es luego descompuesta con ácido acético y el compuesto recristalizado de alcohol diluido.-

El P.F. fue de 226 °

Determinación del índice de refracción

El índice de refracción efectuado sobre el líquido resultante de la descomposición del compuesto bisulfítico dio un valor de 1.448

-----

## HIDROCARBUROS TERPENICOS

Eliminado los acidos fensles y aldehidos se realizo una destilacion a 100 mm.de Hg. y se recoge la fraccion destilable hasta 110°.

El resto sera posteriormente utilizado en la determinacion de alcohales y esteres.

Sobre una pequeña porcion de la fraccion terpenica así obtenida se hace un simple y rapido ensayo de orientacion, consistente en una reaccion de coloracion que pone de manifiesto la presencia del pineno.-

### Reaccion de coloracion

Cuando se adiciona una solucion concentrada de nitrito de sodio, a una de pineno o fraccion que lo contenga, en presencia de acido acetico glacial, se produce un color verde esmeralda.

Baker-Smith (26) estudiaron minuciosamente esta reaccion, llegando a la conclusion que es debido a los pinenos, siendo que el d.pineno se presentaria con mayor intensidad que el l.pineno.

Al hacer esta reaccion se obtuvo un color verde bien noto que pone en evidencia la existencia del pineno.-

Una vez realizada esta reaccion se procedio a caracterizar al pineno mediante la formacion de un compuesto de P.de fusion definido.

### Identificacion del pineno

Dada la pequeña cantidad de material solo se realizo la formacion del nitroso cloruro siguiendo la tecnica de Wallach .

Se enfria una mezcla de partes iguales de acido acetico glacial y nitrito de etilo y la mezcla que contiene los terpenos. Se agregan luego gota a gota ClH al 33% (15 cc para 150 gr.de mezcla), se separan los cristales de nitroso cloruro de pineno que son filtrados por succion y lavados con alcohol. En el presente trabajo se observo la formacion de pequeños cristales prismaticos de nitroso cloruro.

- 45 -

ALCOHOLIS

La esencia desterpeneada y liberada de ácidos, fenoles y aldehidos fue sometida a un tratamiento con anhídrido ftálico, con el objeto de separar los alcoholes primarios del resto de la esencia constituidos despues de este tratamiento por éteres, alcoholes terciarios y sesqui-terpenos.

Separacion de geraniol del citronelol

Este proceso de ftalizacion puede servir simultaneamente para la separacion del geraniol en presencia del citronelol segun el método de Flatau y Labbe (26)

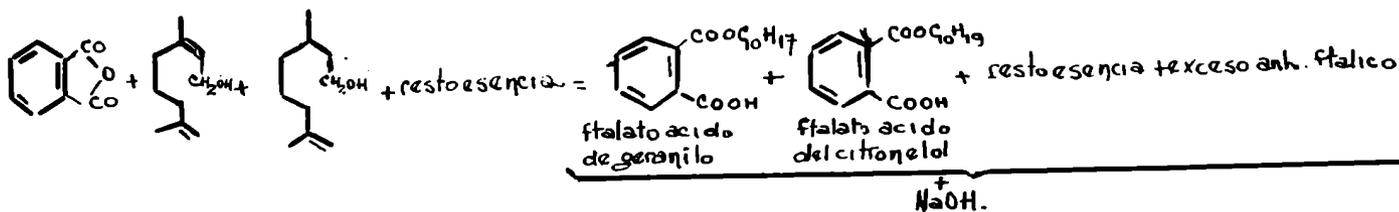
El proceso descripto por estos autores se basa en la diferente solubilidad de los ftalatos acidos de estos alcoholes que en éter de petroleo

La fraccion conteniendo ambos alcoholes es hervida en un aparato a reflujo con una cantidad adecuada de anhídrido ftálico disuelto en benceno. Despues de hervir la mezcla, el benceno es evaporado y el residuo tratado con Na.OH, formandose en consecuencia los ftalatos dobles de sodio y alcohol respectivo.

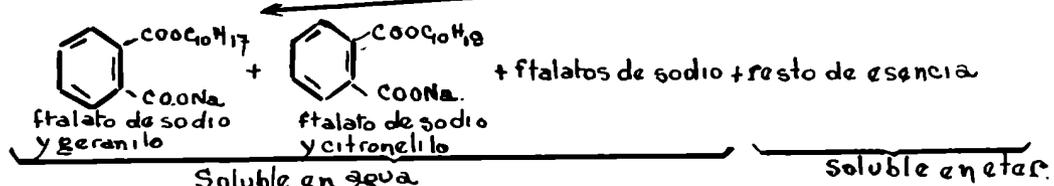
La masa gelatinosa obtenida es disuelta en agua y la solucion acuosa conteniendo los ftalatos dobles es lavada con éter para eliminar impurezas. Los extractos etereos contienen el resto de la esencia que por evaporacion del éter queda lista para efectuar las investigaciones correspondientes.

La capa acuosa purificada es acidificada con Cl.H diluido, formandose nuevamente el geraniol y citronelil ftalato acidos que son extraidos con éter de petroleo.

Esquemáticamente puede representarse así:



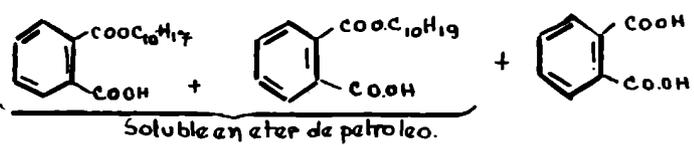
+ NaOH.



Soluble en agua

Soluble en eter.

+ HCl



La solución en eter de petróleo conteniendo los ftalatos noidos se enfria a -5° donde la casi totalidad del geranil ftalato acido cristaliza quedando en solución el compuesto del citronelol.-

En esta forma hemos conseguido la separación del geranil de citronelol, procediéndose ahora a la caracterización mediante la formación de algun compuesto de P. P. definido.

Identificación del geranil

La cantidad de geranil ftalato acido precipitado por el enfriamiento de la solución en eter de petróleo fue realmente poca, indicando con ello la escasa proporción de geranil en el total de alcoholos primarios

Su caracterización se realizó mediante la formación del geranil ftalato de plata.-

Formación del geranil ftalato de plata (27)

El geranil ftalato acido obtenido por el metodo anteriormente descrito fue adicionado de varios centímetros cubicos de NH<sub>4</sub>OH con el objeto de formar el ftalato doble de amonio y geranilo, adicionandose luego 10 cc. de agua para aumentar su volumen. se diluye luego toda la solución con 25 cc de alcohol y se añaden varios cc. de solución 0.1 N de NO<sub>3</sub>Ag.

Se forma un precipitado blanco cristalino que es filtrado y lavado con alcohol y luego con eter dejandose secar al aire.-

Este precipitado puede ser purificado por disolucion en benceno puro. A esa solucion se le añade luego dos veces un volumen de alcohol metilico. Se deja enfriar, se precipitan cristales prismaticos cuyo punto de fusion establecido fue de  $132^{\circ}5$ .- Confirmandose la existencia del geraniol puesto que su geraniol ftalato de plata funde a  $133^{\circ}$

### Identificacion del citronelol

Despues de la separacion del ftalato acido de geraniol la solucion en eter de petroleo debe contener en nuestro caso puramente citronelil ftalato acido que no precipita por enfriamiento.-

Evaporando la solucion eterica se obtiene un liquido amarillento viscoso que no cristaliza, Caracteristico ésta que coincide con la del igual compuesto del citronelol.

La cantidad del ftalato acido del citronelol así obtenida es mucho mayor que la cantidad de ftalato acido de geraniol obtenido, revelando esta circunstancia el mayor porcentaje de citronelol.

Sobre una pequeña cantidad del citronelil ftalato acido, se realiza la formacion de la sal de plata siguiendo la tecnica utilizada para la obtencion del geraniol ftalato de plata.-

El citronelilftalato de plata obtenido fundio a  $124^{\circ}8$ .

Sobre el resto del ftalato acido del citronelol se procedio a realizar una saponificacion con el objeto de obtener el citronelol libre. Se obtuvo un liquido sumamente oloroso que recuerda al aroma de rosa.

Sobre el mismo se determino el indice de refraccion.

Dosaje de citronelol

Este dosaje que se efectúa por formilación con ácido fórmico concentrado, fue ejecutado (pag. 30) sobre la esencia total y sobre la esencia liberada de aldehído por tratamiento con  $\text{SO}_2\text{HNa}$ . Sin embargo los resultados obtenidos no fueron exactos debido en el primer caso a la interferencia del aldehído y en el segundo caso a la absorción del alcohol por el  $\text{SO}_2\text{HNa}$ .

Para poder dosar el citronelol sin los inconvenientes apuntados, se provocó la destilación a presión de 15 mm. de Hg, de 30 cc. de esencia recogiendo la fracción que destila entre  $114^\circ$  y  $120^\circ$ ; encontrándose en ella los alcoholes constituidos por geraniol y citronelol. Sobre esa fracción alcohólica se realizó la formilación siguiendo la técnica descrita en la pag. 29

Los resultados obtenidos son:

Gr. muestra	g	% de alcohol en la fracción	% citronelol ref. a esencia total
1.521	13.9	81.8	12.27
1.7531	15.6	79.72	11.91
0.804	8.15	80.6	12.1
		promedio	<u>12.1%</u>

Esteres

Debido a la escasa proporción existente y a dificultades técnicas que se presentaron no fué posible la separación en forma de sales; habiéndose, en cambio, efectuado una saponificación con potasa alcohólica (alcohol metílico) para separar sus constituyentes, sobre la escoria resultante de los tratamientos anteriores.

Luego de calentar a baño María durante una hora con refrigerante a reflujo, se procedió a eliminar a baja temperatura el alcohol metílico

El resto constituido por las sales de potasio de los ácidos grasos alcohólicos y exceso de álcali, fue tratado con agua que disuelve las sales de potasio y el exceso de álcali y con éter para separar los alcohólicos.-

En la fracción alcohólica fue identificado el geraniol y pequeñas cantidades de citronelol, indicando que la casi totalidad de los alcohólicos combinados está constituida por geraniol.

En la otra fracción que contiene los ácidos fue identificado el ácido acético y butírico, entre los ácidos solubles y también pudo ser separado un ácido insoluble que no se identificó.

Esteres

Ácidos	Alcoholos
soluble { acético butírico	Geraniol Citroneolol
insolubles No ident.	

RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE

DEL

EUCALIPTUS CITRIODORA ESTUDIADO

Zona de cultivo:	Puerto Ixtueta - Miniones
Cosecha:	Marzo - mayo de 1948
Método de extracción:	Arrastre con vapor de H <sub>2</sub> O
Rendimiento:	

Características físico-químicas

Color	Amarillo
Olor	A rosas y citronela
Sabor	Amargo y picante
Aspecto	Límpido
Residuo de evaporación	9.04 %
Solubilidad en alcohol de 70°	2.9
Peso específico	0.8715
Poder rotatorio	-1.6
Índice de refracción	1.452
Índice de ácido	6.6
Índice de ester	0.48
Índice de saponificación	6.98
Índice de sap. después de neutralizar	201.83

Composición química

Aldehídos (método de la hidroxilamina)	59.60 %
Aldehídos (absorción con SO <sub>2</sub> HNa en cascía flask)	80.6 %
Aldehídos (método de Boules)	79 %
Alcoholes primarios totales	16.347%
Alcoholes primarios combinados	1.317 %
Alcoholes primarios libres	15.03 %
Geraniol libre	2.9 %
Citronelol libre	12.13 %
Alcoholes secundarios libre	2.21 %
Esteres (acetato de geraniol)	0.167 %
Ácidos libres expresados en acetico	0.695 %
Fenoles	vestigios

Componentes identificados

**Aldehidos:** Citronenial

**Alcoholes primarios:** citronelol  
geraniol

**Acidos:** acetico  
butirico

**Hidrocarburos:** Pineno

-----

-----

COMPARACION DE LA ESENCIA ESUCLIPTICA CON LA DE OTROS PAISES

No obstante la importancia que tiene este tipo de eucaliptus, pocas han sido los estudios y analisis completos que se realizaron sobre su aceite esencial.-

Siendo , en general, la composicion quimica de los aceites esenciales muy compleja y sujeta a variaciones, debido a multiples factores que en ella interfieren, como son naturaleza de los suelos y condiciones climaticas, logico es esperar que las caracteristicas para una esencia, varien de una region a otra.-Sin embargo, de la observacion de las caracteristicas de los aceites de *E.citriodora* de distinta procedencia, recopiladas en el cuadro I, surge en forma clara que el aceite en estudio presenta ciertas semejanzas con los aceites procedentes de Queensland en los que respecta a sus caracteristicas fisicas e indice de saponificacion, mientras que en lo referente al porcentaje de citronelal, que es el principal componente de este eucaliptus, existen diferencias, siendo menor en el nuestro.-

Asi mismo puede decirse que su analogia es aun mayor con el de procedencia de Seychelles, no sólo en lo que respecta a caracteristicas fisicas, solubilidad en alcohol, sino tambien en lo referente a contenido en citronelal, cuyo porcentaje es considerablemente semejante.

Otra caracteristica importante es su escasa proporcion de éster, en comparacion con los aceites de eucaliptus de otra procedencia.-

-----  
-----

COMENTARIOS FINALES

La realizacion del presente trabajo efectuada con la direccion del Prof. Dr. Adolfo L. Montes, con el objeto de poner de manifiesto las características y composicion quimica de aceites esenciales argentinos, nos ha permitido enfocar el estudio del aceite de una de las especies mas importantes del genero de eucaliptos, el *E. citriodora*, Hook, acolintrado ya en nuestro pais.

En este trabajo hemos determinado propiedades fisicas y quimicas, prestando especial atencion a las experiencias de aislamiento, dosage e identificacion de componentes, habiendose efectuado, por otra parte, determinaciones de gran valor sobre la absorcion en el ultravioleta, determinaciones éstas no muy comunes en esta clase de trabajos. Hemos querido en esta forma contribuir con este pequeño aporte, al conocimiento y el estudio de las esencias de plantas nativas, abriendo nuevos horizontes a la materia prima que poseemos y que en el caso del *E. citriodora*, constituye un potencial economico por sus multiples aplicaciones que tiene en las industrias perfumísticas para aromatizar jabones y entrar en la composicion de mezclas aromaticas mas finas, ya que por destilacion fraccionada en el vacio podrian obtenerse del aceite de *E. citriodora* fracciones muy ricas en citronelol y geraniol. - Estas fracciones alcoholicas podrian substituir a las carisimas y muy falsificadas esencias de rosas en muchas preparaciones de perfumeria. -

En farmacia puede ser empleado con ventaja sobre los decodriantes usuales para enmascarar el olor desagradable de ciertas preparaciones externas (lociones antisépticas fenoladas). Puede ser tambien incluido en formulas repelentes para insectos. Igualmente su hidrolato es susceptible de empleo terapeutico como substituto del hidrolato de melisa.

Por su bajo costo, que puede ser disminuido por su explotacion sistematica, puede substituir con ventaja a los aceites de citronela.

-----  
-----

BIBLIOGRAFIA

- (1)-.Bol.Inst.Bot.Univers.Central- Quito-Sucumbor. Enero 1942
- (2)-.Rev.de Flora Medicinal.São Jooeiro (abril--maio 1946)
- (3)-.Chemie et Industrie 1928 pag.476
- (4)-.Geoffrey Martin.Perfums,Essential oil e fruit essences 1921 pag.24
- (5)†.Finnemore H.The Essential oil (Their Chemistry and Tecnology)
- (6)-.Allen's Commercial organic analysis,1924 tomo IV.
- (7)-.Kalliken and Huntress.Identification of pure organic compounds 1941.
- (8)-.Heilbron-Dictionary of organic compounds 1934.
- (9)-.Analist.1900,pag.266
- (10).Guareschi-Suelli.-Enciclopedia di Chimica 1915 2 pag.1096.
- (11).Griizard.-Chimie organique 1948,tomo XVI.
- (12).Guether E.The Essential oil 1946
- 1  
a)I pag.208  
b)I pag. 236 y segs.  
c)II pag.263 y segs.
- (13).Bull.de la Soc.Chimique de France 2 1935
- (14).Allen's.Commercial organic analysis (19 pag.264
- (15).Bull.de la Soc.Chimique de France 48 1930,pag.1022
- (16).Otte M.P.L'industrie des parfums.1924,pag.146
- (17).Bull.de la Soc.Chimique de France ,1912 11, pag.916.
- (18).Villaviechia.Tratado de quimica analitica aplicada.1944,Vol.II,pag500
- (19).Mikrochemie 17 165 (1945)
- (20).Guenther.The essential oil.Vol II pag.336.
- (21).Bull.Soc.de Chimique de France,1891- 21,pag.207
- (22).J.Am.Chemical Soc. 52,pag.2956.
- (23).Bull.Soc.Chimique de France,1929,45 pag.1099-
- (24).Guenther.The essential oil.Vol.II,pag.339.
- (25)Parry H."The chemistry of essential oil and artif.perfums,London 1922.
- (26).J.of Chemical Soc.of London,1898,74, abstracts 1-pag.618
- (27).Journ.prakt.Chem.Za.S 56, 28 , pag.1897

*Adolfo L. Santos*

*Adolfo L. Santos*