

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la composición del aceite esencial de *Salvia officinalis* de la Provincia de Buenos Aires

Jacobovich, Bernardo

1953

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:**

Jacobovich, Bernardo. (1953). Estudio de la composición del aceite esencial de *Salvia officinalis* de la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0743\\_Jacobovich.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0743_Jacobovich.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Jacobovich, Bernardo. "Estudio de la composición del aceite esencial de *Salvia officinalis* de la Provincia de Buenos Aires". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0743\\_Jacobovich.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0743_Jacobovich.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

RESUMEN DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE  
ESENCIAL DE SALVIA OFFICINALIS DE LA PROVINCIA DE  
BUENOS AIRES

DE LA TESIS  
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA  
PRESENTADA POR

BERNARDO JACUBOVICH

1953

TESIS: 740

Introducción

En este trabajo se ha hecho un estudio del aceite esencial de Salvia Officinalis, cultivado en la Prov. de Bs. As. Se obtuvo por destilación con vapor de agua, con un rendimiento respecto del material seco de 1% en peso.

Determinaciones físicas

Caracteres organolépticos:

Aspecto: Producto oleoso

Color: amarillento

Olor: Pronunciado, agradable, fresco

Sabor: Fuerte, en parte picante

Peso específico  $\frac{20^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C}}$  : 0,915

Indice refracción  $n_D^{21}$  : 1,46205

Poder rotatorio : tubo 1 dm. longitud  $\alpha_D^{24}$  : -2°,0

Residuo evaporación : 5,37%

Solubilidad en alcohol:

90°: soluble en todas proporciones

80°: soluble 1:1,2

70°: insoluble

Destilación fraccionada a presión normal: Se obtuvieron 3 fracciones y un residuo

Temp	Peso	$n_D^{20}$
150-170°	1,725 g.	1,4661
170-190°	10,219 g.	1,4582
190-200°	23,975 g.	1,4540
Residuo	5,384 g.	

Determinaciones químicas

Indice de ácido : 0,186

Indice de éster :

la. hora de saponificación : 10,297

Dos horas " : 13,229

Seis " " : 18,128

Indice de éster después de la acetilación : 38,340

Alcoholes totales (Fiore) expres. en borneol : 10,74 %

" " libres " " " : 7,03 %

" libres secundarios " " " : 7,1 %

Cetonas expresados en tuyona : 30,8 %

Cineol (Cocking) : 14,6%

Hidrocarburos (60,5°C a 30 mm. Hg) : 13%

Componentes identificados

α pineno

cineol

tuyona


alcanfor

borneol

ácido acético

Conclusiones: Se comprobó la semejanza de dicho aceite con los otros aceites de *Salvia Officinalis* de distintos orígenes. En lo que respecta a las cantidades de los distintos componentes, y a las propiedades físicas, los valores hallados son muy similares a la *Salvia* de origen italiano.

Se puede obtener un aceite esencial de buena calidad, mediante cultivos adecuados.

- o - o - o -  




UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE

SALVIA OFFICINALIS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

PRESENTADA POR

BERNARDO JACUBOVICH

1953

TESIS: 743

743

PADRINO DE TESIS

PROFESOR ADJUNTO DE/ ADOLFO L. MONTES

DEDICADA A :

MIS PADRES Y ABUELOS

FOENBA

Agradezco sinceramente al  
Profesor Dr. Adolfo L. Montes,  
sus oportunas indicaciones y  
facilidades dadas en los labo-  
ratorios de la Cátedra de pro-  
matología y Análisis Industria-  
les, bajo cuya sabia dirección  
se ha hecho este trabajo.



## INDICE GENERAL

### I.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

	<u>Pág.</u>
1) Descripción botánica	1
A: Datos botánicos 2) Ubicación en la sistemática	5
3) Usos	5
B: Características y composición del aceite esencial de Salvia Officinalis	6
C: Propiedades físicas y químicas de los componentes del aceite esencial de Salvia Officinalis	10
D: Antecedentes del aceite esencial de Salvia Officinalis estudiado y consideraciones sobre su extracción	17
E: Métodos de extracción de los aceites esenciales	18

- o - o - o -

### II.- PARTE EXPERIMENTAL

A: <u>Determinaciones físicas:</u>	
1) Caracteres organolépticos	26
2) Peso específico	26
3) Índice de refracción	26
4) Poder rotatorio	27
5) Residuo de evaporación	27
6) Solubilidad	27
7) Destilación fraccionada	28
B: <u>Determinaciones químicas:</u>	
1) Índice de ácido	31
2) Índice de éster	32
3) Índice de saponificación	33
4) Determinación de alcoholes	34
5) Determinación de cetonas	39
6) Determinación de cineol	40

### III.- PARTI EXPERIMENTAL

Pág.

C: <u>Aislamiento, dosaje e investigación de los componentes principales</u>	
1) Separación e identificación de cineol	44
2) Separación e identificación de hidrocarburos terpénicos	43
3) Separación e identificación de cetonas	45
4) Separación e identificación de ác. acético	48
5) Separación e identificación de borneol	49
6) Separación e identificación de hidrocarburos sesquiterpénicos	51

- o - o - o -

### IV.- RESUMEN, CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

A: Resumen de las características y composición del aceite esencial de Salvia Officinalis	53
B: Conclusiones	55
C: Bibliografía general	56

- o - o - o - o -

## I.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

	<u>Pág.</u>
1) Descripción botánica	1
A: Datos botánicos 2) Ubicación en la sistemática	5
3) Usos	5
B: Características y composición del aceite esencial de <i>Salvia Officinalis</i>	6
C: Propiedades físicas y químicas de los componentes del aceite esencial de <i>Salvia Officinalis</i>	10
D: Antecedentes del aceite esencial de <i>Salvia Officinalis</i> estudiado y consideraciones sobre su extracción.	17
E: Métodos de extracción de los aceites esenciales	18

A: DATOS BOTANICOS

1) DESCRIPCION BOTANICA

La *Salvia Officinalis* es un arbusto duro perenne con un tallo ramoso cuadrangular, llevando en forma opuesta y entrelazadas, las hojas, característica de todos los miembros que pertenecen a la importante familia de las Labiatae. Las hojas de La *Salvia Officinalis* son de color verde grisáceo, ocasionalmente salpicadas de rojo o púrpura. Las flores son azules, y los frutos tienen el aspecto de nueces negras, sostenidos en cálices abiertos, en forma de taza.

La *Salvia Officinalis* de Dalmacia da un aceite que posee un aroma muy fino y característico. La búsqueda de una cantidad de variedades botánicamente no muy bien diferenciadas, fué una de las dificultades con que se ha chocado en el intento de hacer crecer en los E.E.U.U. un tipo de *Salvia* que contenga un aceite esencial volátil, cuyo olor y sabor fueran idénticos a los de la *Salvia Officinalis* de Dalmacia.

Condiciones climáticas y de suelo, como también de cosecha, contribuyen a las dificultades de producir el tipo deseado de planta en el hemisferio occidental. En efecto, en numerosos casos de aceites de *Salvia*, sólo algunos eran iguales en olor a los aceites de Dalmacia.

Aparte de las diferentes variedades de la *Salvia Officinalis*, existen algunas otras especies de *Salvia*, cuyas hojas han sido usadas como adulterantes de las de Dalmacia, ej: *Salvia española* (*Salvia Lavandulae Folia Vahl*) y *Salvia de Grecia* (*Salvia Triloba L.*) con sus hojas anchas, gruesas y cortas.

La llamada *Salvia de Chipre*, original de la isla del mismo nombre, puede ser una variedad de la *S. Officinalis*, pero de inferior calidad.

La *Salvia Leucophylla*, que crece en forma salvaje en California, contiene un buen porcentaje de alcanfor y cineol, siendo su fuerte olor indicativo de estos constituyentes. Sin embargo, si las hojas son

trituradas y dejadas estacionar un cierto tiempo, el olor a cineol y alcanfor se debilita, dejando una nota residual sugestiva a la *S. Officinalis* de Dalmacia.

Salvia de Dalmacia- La *Salvia Officinalis* L., la verdadera salvia de Dalmacia, crece en la forma de un arbusto bajo y copetudo en las rocosas y soleadas laderas de las islas de Dalmacia y en la costa adyacente al mar Adriático. La planta tiene una altura de 2 pies. Cortar es un trabajo tedioso y delicado, pues no todas las hojas son deseables. Si no se corta como corresponde, la planta puede perecer; las máquinas de siega no son utilizadas. El Distrito Dubrovnik produce el mejor tipo de planta de *Salvia*, y las más aromáticas. En esta región la siega comienza en Junio, cuando la planta ya está bastante alta y continúa hasta Septiembre. Las plantas jóvenes que no han llegado al florecimiento, contienen la mayor cantidad de aceite y de fino aroma. Las hojas son colocadas en grandes láminas o placas de leña, secadas y guardadas cuidadosamente en bolsas o sacos. El material es almacenado; luego las hojas son elegidas para eliminar cualquier sustancia foránea antes del empaque, para la exportación. En otros distritos de Dalmacia es costumbre cortar las plantas con pequeños segadores y secadas en el suelo al aire libre. Algunas de las plantas recolectadas son destiladas localmente para obtener el aceite esencial, que en los últimos años ha reemplazado a las hojas.

Aceite de Salvia- La obtención de éste, se hace por destilación del material seco con vapor vivo, trabajo que requiere una hora de tiempo. Desde que el aceite de salvia requiere cuidadosa destilación es producido exclusivamente en plantas bien equipadas y solamente en pequeña cantidad en primitivos destiladores.

Rendimiento- Al principio de la siega el rendimiento del aceite llega al 2%, pero decrece al final a 0,7%; el promedio de producción

es de 1,4%.

Tres especies de Salvia al ser destiladas por el método de Clevenger, rendían 1,2% ; 1,1 %; y 1,3% del aceite volátil, de acuerdo con una comunicación de la Asociación de Farmacéuticos Americanos. Clevenger comunicó un rendimiento de 1,2 a 2,3 cc. de aceite por 100 gr. de hojas de Dalmacia (*S. Officinalis*), mientras que las hojas de Grecia (*S. Triloba*), rendían 2,1 a 2,6 cc. por 100 gr. de hojas.

Los fertilizantes de PO<sub>4</sub>--- ; K y N hacen que crezca mejor la planta y sea mayor el rendimiento en aceite. En ciertos casos la deficiencia en uno de los principales nutrientes origina un inexplicable aumento en la cantidad de aceite.

El secado de las hojas al sol produce una pérdida del 24% del aceite esencial. El secado a la sombra entre el 2-10 %. La temperatura de 25-30° es la mejor, primero por la poca pérdida y segundo por dar un producto de buena apariencia.

Salvia de América- En E.E.U.U. se hicieron tentativas para cultivar la Salvia *Officinalis*, pero se obtuvo un producto cuyo sabor y aroma eran inferiores. Sin embargo, gracias al trabajo realizado por el Ministerio de Agricultura, se obtuvo una excelente calidad de la verdadera Salvia (*S.O.*) cuyo sabor y apariencia eran iguales al producto de Dalmacia. Sin embargo, el costo de producción es alto y las hojas secas encontraron su camino en las casas de carnes envasadas para el condimentado de ellas, mientras que una pequeña cantidad se utilizan para la obtención del aceite.

Crece cerca de Sapato, en el estado de Washington y en las colinas a lo largo de la costa sudeste del Pacífico, especialmente alrededor de Tarzana, California, donde las condiciones del suelo, y clima son similares a los de Dalmacia.

La salvia crece en suelos fértiles, bien drenados y alimentados

con nitrógeno. El mejor suelo es un barro rico en arcillas. La palta no crece muy bien en un suelo liviano y arenoso, debido a que la tierra se enloda fácilmente por la lluvia y cubre las hojas bajas. Las hojas son cubiertas por un fino vello en el cual la arena es retenida en tal cantidad que el producto puede ser inservible en el mercado.

Para el cultivo en gran escala, las semillas deben ser echadas en la primavera, en hileras separadas por una distancia de 2-3 pies.

Las plantas jóvenes tienen tendencia a producir hojas estrechas o angostas. Pero las variedades que dan hojas anchas, que no están listas para florecer, son las más deseables pues dan una mayor producción de hojas.

En E.E.U.U. se hace mucha propaganda en favor del cultivo de la salvia como un producto remunerativo. Pero existen pro y contras.

En pro:

- 1) Se ahorraría mucho dinero si los agricultores podrían producir las un millón y medio de libras de salvia que se consumen anualmente en el país. Se necesitan aproximadamente 1.500 acres. A esto debe agregarse 500.00-600.000 libras de salvia que entran como aceite destilado.
- 2) Las casas de carnes envasadas serían los mejores clientes.
- 3) En condiciones ordinarias, la salvia es una planta resistente, y probablemente no sería afectada por enfermedad o insecto nocivos.

En contra:

- 1) El cultivo y recolección de la salvia envuelve mucha mano de obra.
- 2) Existen muchas variedades de salvia. La identificación no ha sido bien establecida. Hay productos indeseables por el olor y sabor.

Rendimiento- De acuerdo con Crooks y Sievers, el rendimiento en el primer año está afectado por muchos factores, aunque aproximadamente

200 a 600 libras de hojas secas pueden esperarse por acre.

- o - o - o -

## 2) UBICACION EN LA SISTEMATICA

La descripción botánica de la Salvia *Officinalis* es como sigue:

División: Embriófitas sifonógamas

Subdivisión: Angiospermas

Clase: Dicotiledóneas

Subclase: Metaclamídeas o semipétalas

Orden: Tubiflorales

Familia: Labiáceas

Género: Salvia

Especie: *Officinalis*

- o - o - o -

## 3) USOS

Las hojas son utilizadas como aromatizantes de la carne. Son usadas también medicinalmente. El aceite volátil de la S.O.L. es empleado como un convulsivo, espasmódico.

Una solución en Et<sub>2</sub>O de la fracción de la extracción con C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> de salvia seca produce los mismos efectos que la foliculina cuando es inyectada en ratas femeninas castradas. Un Kg. de hojas secas contiene alrededor de 6.000 unidades internacionales de sustancia estrógena. La salvia ha sido prescripta para desórdenes femeninos desde tiempos antiguos.

Las hojas son muy aromáticas después de secadas y por lo tanto empleadas para rellenar las aves de corral, carnes trituradas, condimentos en sotas y distintos alimentos.

- o - o - o -



**B: CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE**  
**ESENCIAL DE SALVIA OFFICINALIS**

El verdadero aceite de Dalmacia tiene un olor y sabor fuertes, aromáticos y en parte picante. La calidad del aceite es determinado principalmente por el contenido en tuyona, pues un alto porcentaje de este compuesto indica buena calidad. Por el porcentaje de tuyona el comercio distingue dos tipos de aceite de Salvia de Dalmacia, los así llamados "high test oils" y "low test oils". El genuino aceite de Salvia de Dalmacia importado por Fritzsche Brothers Inc., y analizado en sus laboratorios de N. York tiene propiedades que varían entre los siguientes límites:

	<u>High Test Oils</u>	<u>Low Test Oils</u>
Pe 15°	0,915-0,923	0,921-0,927
$\alpha$	8°10' a 28°56'	4°0' a 11°42'
$n_D^{20}$	1,4571- 1,4639	1,4647-1,4680
Contenido éster (calc. acetato de bornilo)	1,6-4% en un caso: 6,2%	2,2%-4,9%
Conten.alcohol(calc. borneol)	6,9%-16%	11,6%-15%
Conten.cetonas(calc.tuyona) con el método del clorhidrato de hidroxilamina	41,6-61,2%	22-39,7%
Solubilidad	Claro a turbio en 3,5-8,5 vol. y más en alcohol de 70°.	Claro a turbio en 7,5-10 vol. de alcohol 70°.
	Alg. aceites no muy bien solubles en 10vol/ale. 70°	

Un aceite italiano de Salvia Officinalis descrito por Morani, tiene las siguientes características:

Pe 15°	0,91948
$\alpha$ a 25°	-11°38'
$n_D^{15}$	1,47,58
Conten. éster (calc. como acet. bornilo)	2,51%

Contenido total alcohol (calc. borneol)	13,04%
Solubilidad	Soluble en 9,5 vol. de alcohol de 80°.

Este aceite fué destilado de la *Salvia officinalis* que crece en las regiones litorales del Mediterráneo (Italia). Al igual que el aceite de la zona este del Mediterráneo atribuido a *Salvia friloba*, el aceite investigado por Morani era levorrotatorio y ésto lo diferencia del aceite de S.O. producido por la tierra de Dalmacia. De acuerdo con el mismo autor el aceite contiene:

Terpenos	15%
Cetonas ( $\alpha$ tujona y d-l alcanfor)	31,5%
Cineol	15%
Alcoholes (l borneol y probabl. d-l borneol)	11,2%
Esteres	2,3%
Sesquiterpenos	20%

Morani demostró que la composición química del aceite de *Salvia* tiene marcadas diferencias si el aceite es obtenido en primavera o verano de las flores solas o de la planta en flor, o en invierno de las plantas que no están en flor.

	<u>De la planta en flor</u> <u>(verano)</u>	<u>De la planta no en flor</u> <u>(invierno)</u>
Cineol	32- 35%	13 - 20%
Sesquiterpenos	alred. 30%	alred. 20%
Borneol	9 - 14%	7,5 - 12%
Alcanfor y tujona	5 - 10%	20 - 32%
Terpenos	?	alred. 15%
Esteres	2%	2,2 - 3,7%

Si el resultado de Morani es correcto, el aceite de invierno es de más alta calidad que el aceite de verano, pues la tujona es el constituyente más importante de aceite de *Salvia* y el responsable del

olor y sabor que caracterizan a dicho aceite.

De acuerdo con Clavenger, el aceite destilado del verdadero S.O.L. se distingue por ser dextrorrotatorio, mientras que la Salvia de Grecia (Salvia Triloba) es levorrotatorio ( $-4^{\circ}6'$  a  $-21^{\circ}0'$ ).

La levorrotación del aceite de Salvia Triloba fué confirmada por Luisi quien dió a conocer lassiguientes propiedades de un aceite destilado en Sicilia:

Pe 16,5°	0,9123
$\alpha$	-12°
$n_D^{18}$	1,4735
Cont. éster (calc. como acet. bornilo)	3,55%
Cont. total alcohol (calc. como borneol)	15,65%
Cont. cetona (como C10H16O)	9,95%
Cont. en cineol	25%
Solubilidad	Soluble en 1 vol.alcohol 80°

En el Chemists Year Book, año 1944, pág. 22 se da también las características de un aceite de S.O.

Pe 15°	0,910 - 0,932
$\alpha$ 20°	2° a 25°
$n_D^{20}$	1,457 - 1,469
Solubilidad	1 parte en 2 de alcohol 80°

En A.L.U.U. se hicieron análisis de 3 aceites obtenidos de plantas que crecen cerca de Wapato (Washington). El rendimiento era de 0,6 - 1%.

Tienen las siguientes propiedades:

	I	II	III
pe 15°	0,922	0,926	0,925
$\alpha$	4°28'	4°56'	4°30'
$n_D^{20}$	1,4699	1,4637	1,4650
Cont. éster (calc. como acet. bornilo)	4,3%	3,3%	6%

	I	II	III
Contenido total alcohol (calc. borneol)	13%	----	-----
Conten. cetona (calc. como tuyona) Método clorhidrato hidroxilamina	35,4%	46,6%	46,7%
Solubilidad	Sol. en 1 v. y más de alcohol 80°	Sol. en 1 v. y más alcohol de 80°	Sol. en 5,5 v. y más alcohol 70°

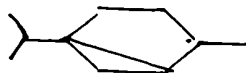
El olor y sabor pueden compararse con el producto de Dalmacia.

ADULTERACION- El adulterante más común del aceite de Dalmacia es la tuyona, que puede ser aislada del aceite de la hoja de cedro (*Juniperus Virginiana L.*). Siendo la tuyona el constituyente más importante del aceite de Salvia de Dalmacia, estas adiciones son difíciles de probar por análisis de rutina.

C: PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS COMPONENTES  
DEL ACEITE ESENCIAL DE SALVIA OFFICINALIS

Este aceite está constituido por una mezcla de varios componentes. A continuación se detallan las propiedades físicas y químicas de los compuestos identificados en el aceite de Dalmacia.

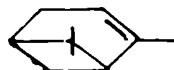
SALVENO



PM:138,24    P<sub>eb</sub>:142°-145°    d<sub>20</sub>:0,800    e<sub>d</sub>:-1°40'    n<sub>D</sub>:1,4438

Fué obtenido del aceite de salvia después de repetida destilación sobre Na metálico y llamado "salveno" por Seyler. Las primeras fracciones constituyen un 1-2% del aceite total y entra en ebullición debajo de 155° a 760 mm. Seyler le asignó la fórmula que ahora se sabe es de tujano. La oxidación de salveno con MnO<sub>4</sub>K da cuantitativamente un ácido (probablemente el ácido tanacetónico), la semicarbazona del cual funde a 204°.

d cc PINENO



Quizás el más abundante de los terpenos en las esencias, ópticamente activo, dextrógiro, levógiro o inactivo. Se halla también en la esencia de trementina, obtenida por destilación al vapor de las resinas de pino. Además, se encuentra en los aceites esenciales de eucaliptos, naranjas etc.

Wallach convirtió la fracción que hierve a 156-158° en dipenteno, y el compuesto nitrosocloruro de la fracción funde a 130°, identificando el hidrocarburo en cuestión como el d cc pineno. Parece que el pineno se encuentra en el aceite de salvia como una mezcla de los dos isómeros ópticos; uno o el otro predomina.

Aislamiento: Puede aislarse del aceite esencial por destilación fraccionada y subsiguiente purificación. Se produce cristalización con el método del nitrosocloruro. Mayor rendimiento se obtiene, de acuerdo con Ahlström y Aschn, si la mezcla del aceite, más ác. acéti-

co glacial y nitrito de etilo es saturada a bajas temperaturas, con una corriente de HCl seco.

PROPIEDADES- Es un aceite móvil, incoloro, parcialmente resinifica expuesto al aire. Tiene tendencia a isomerizarse bajo la acción del calor, ácidos o catalizadores.

	d	l	dl
Peb	156°-156°,5	156°-157°	156,2°
Pf	-57°	-55°	-120,2°
d20	0,8584-0,8600	0,8590-0,8598	
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>			0,8582-0,8592
dl5	0,8631		
α 20	51°,8'	-51°,17'	
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4658-1,4663	1,4662-1,4670	1,4658-1,4664
n <sub>D</sub> <sup>18</sup>	1,4684		

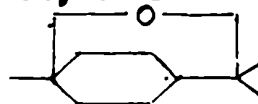
El pineno por hidrogenación (platino) da pinano, que presenta un espectro Raman característico, utilizándose moderadamente este método para la caracterización del α y β pineno.

Para diferenciar el α del β pineno se utiliza la reacción del ClON, siendo el Pf del nitrosocloruro inactivo: 103°-105° y del activo: 81°-81,5° C. (ClOH16.NOCl).

USOS- El principal uso del α pineno es en la preparación del borneol sintético, alcanfor y terpineol. También sirve como importante constituyente en muchos aceites esenciales artificiales.

Fracciones conteniendo α y β pineno son usados como disolventes y como agregados olorosos en muchos preparados técnicos, como sales de baño, desinfectantes, insecticidas, etc.

CINEOL



Se lo conoce también como eucaliptol, siendo empleado por sus

propiedades antisépticas.

PROPIEDADES- Es un líquido incoloro de olor característico y aromático, manifiestamente alcanforado y sabor picante. Insoluble en agua y soluble en 5 volúmenes de alcohol de 60°. Miscible en cloroformo y éter. Densidad a 25°: 0,924 ; a 20°: 0,9267 ; PF: 1,5°. Pcong: 0°  
 $n_D^{20}$ : 1,456 ;  $P_{64}^{764}$  mm: 175°-177°.

IDENTIFICACION: 1) Se humedece la pared de un tubo de ensayos con el cineol y se hace llegar vapores de Br; se forman cristales de color rojo ladrillo ( $C_{10}H_{18}OBr_2$ ). 2) Por el iodol (Hirschsohn). Se disuelve en caliente un poco de iodol en unas gotas de la esencia y se formarán cristales que recristalizados en alcohol, funden a 112°C. 3) Para aislar el cineol se puede utilizar la combinación bromhídrica, para lo cual se disuelve la esencia o fracción en su volumen de éter de petróleo; se enfría bien y se hace pasar HBr gaseoso, que formará un ppdo. blanco cristalino que enjuagado a la trompa y lavado con éter de petróleo funde a 56-57° y que en contacto con el agua, se desdobra en cineol y HBr.

Se puede separar el cineol con la resorcina, pues se forma un compuesto de adición de fórmula  $(C_{10}H_{18}O)_2.C_6H_6O_2$  PF 80-85° del cual se puede regenerar cineol. Sirve si la proporción de cineol es elevada sino hay que fraccionar la esencia. Se mezcla la esencia con igual o doble volumen de solución de resorcina al 50%. A veces se forma sólo después de que se han agregado algunos cristales de cineol-resorcina. Después de formada la masa cristalina es filtrada por un filtro de succión, prensada entre hojas de papel de filtro y descompuesta con álcali, con lo que el cineol se separa.

El compuesto cineol-resorcina cristaliza en la forma de agujas que son fácilmente solubles en alcohol, éter y  $C_6H_6$ ; sólo poco soluble en éter de petróleo y agua.

La reacción cineol-resorcina puede ser usada cuantitativamente para la determinación del cineol.

5) Por combinación molecular que forma con el  $\text{PO}_4\text{H}_3$ . Es el método de Scammel (modificada por Baker y Smith). Se basa en la formación de un compuesto molecular del cineol con el  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , del cual se puede luego separar el cineol por adición de agua.

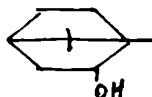
Procedimiento: Se coloca 10 ml. de aceite en un vasito de 50 ml. y se enfría en baño de hielo y sal; se agregan por gotas 4 ml. de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  siruposo, mezclando bien, y luego se deja por 5' para lograr la formación completa del compuesto de adición. Se agregan entonces 10 ml. de éter de petróleo (Peb. aprox.  $50^\circ\text{C}$ ) previamente enfriado con hielo, mezclando bien. Se pasa entonces a un Buchner de 50 cm. de diámetro, enfriado, filtrando rápidamente la porción no combinada. Pásase la torta a una placa porosa y se la distribuye con espátula en área de 6 x 8 cm. aproximadamente; se prensa con papel de filtro. Se pasa a una "cassia flask" y se agrega agua caliente para descomponer el compuesto y luego para llevar el cineol a la parte graduada del cuello, después de enfriar a la temperatura ambiente.

6) Método de Kleber y von Rechenberg- En él se determina el Punto de congelación del aceite mismo y de él se deduce el contenido de cineol, sin que interfieran en general los otros compuestos oxigenados. Es difícil trabajar a tan bajas temperaturas como requiere el método cuyo detalle es el siguiente: se colocan 10 ml. del aceite en un tubo de paredes gruesas provisto de camisa de aire o vacío. Se sumerge el tubo en mezcla de hielo y sal o de  $\text{CO}_2$  sólido y acetona. La verdadera temperatura de solidificación está entre aquélla en la que aparecen los primeros cristales de cineol y aquélla en que al permitir subir la temperatura en la cual se disuelve. Se hacen varias determinaciones para obtener un buen resultado. Del contenido en cineol depende el punto de congelación que es:



para 100% de cineol, 1,2°C ; para 99,4%, 1°C ; para 97,3%, 0°C ; para 73,7%, -13°C ; para 64,8%, -19°C etc. Dado que el contenido en cineol de la esencia de hojas de salvia es alrededor de 13-20% se comprende que este método no es el indicado para dosarlo por la baja temperatura a que habría que llegar.

BORNEOL

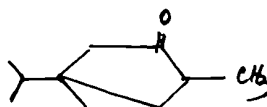


Acetilizando las fracciones que hierven entre 205-215°C, Schimmel encontró que ellos contienen alrededor del 8% de un alcohol que posee la fórmula empírica molecular  $C_{10}H_{18}O$ . Por tratamiento con cloruro de benzilo y saponificación del éster benzoico dió un compuesto que parece ser borneol; funde a 204°C ;  $n_D^{20} 1.5231$  (en 10% sol. alcohól.).

Se encuentra en la naturaleza al estado libre en ambas modificaciones ópticas así como en muchos aceites etéreos como alcohol libre y esterificado con distintos ácidos grasos. Los ésteres del borneol son estables a la solución de  $MnO_4K$  en medio neutro o ácido mientras que los otros alcoholes sufren fuertes modificaciones.

PROPIEDADES- Por acción del  $NO_3H$  se produce alcanfor. Con  $Cl_3P$  da cloruro de isobornilo. El borneol forma el feniluretano da PF 138°C que sirve para su caracterización.

TUYONA



Se encuentra en la naturaleza en 2 diastereoisómeros como l-rotatorio " $\alpha$  tuyaona" y dextrorrotatorio " $\beta$  tuyaona". La última es la tanacetona de Semmler. No son enantiomorfos, sino estereoisómeros del mismo tipo que la mentona e isomentona.

Aislamiento- Wallach identificó la l- $\alpha$  tuyaona como semicarbazona; funde a 186°C. Se la puede separar de este compuesto por descomposición con anhídrido ftálico. También identificó el d- $\beta$  tuyaona como semicarbazona; PF 174°C.

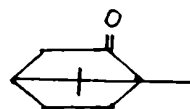
El  $\beta$  isómero puede ser aislado de aceites conteniendo un alto porcentaje de tuyona con  $\text{SO}_3\text{HNa}$  que da un compuesto característico poco soluble  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{HNa}$  del cual la tuyona puede regenerarse por tratamiento con álcali.

PROPIEDADES- El  $\alpha$  tiene aroma fresco.  $\text{Peb: } 199-201^\circ\text{C}-\text{D}_{20^\circ}: 0,9152$ .  $n_{\text{D}}^{20^\circ}: 1,4530$   $\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}: -11,58^\circ$ . Con el calor da carvacrol y carvotanacetona.

La  $\beta$  tuyona tiene olor parecido a mentol.  $\text{Pe: } 201-2^\circ\text{C}$ .

La tuyona es el constituyente más importante del aceite de Dalma-  
cia. Fué aislado de la fracción que hierve entre  $198-203^\circ\text{C}$ ; origina-  
riamente fué llamado salviol por Muir y Sugiyura. Semmler creyó que el  
salviol es idéntico a la tuyona o tanacetona. Posteriormente se demos-  
tró que lo son.

ALCANFOR



En la forma  $\underline{d}$  se encuentra en la esencia de *Salvia officinalis* y también en el *Cinnamomum Camphora*. En cambio el  $\underline{l}$  se encuentra en el *Matricaria Camphora*, en el aceite de *Artemisia* etc. Actualmente se obtiene a partir del pineno de la esencia de trementina.

PROPIEDADES. El alcanfor por acción de los agentes oxidantes fuertes se transforma en ácido canfórico. Forma compuestos de composición definida con  $\text{HI}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{Br}$ .

El  $\underline{d}$  alcanfor puede caracterizarse por los siguientes derivados: oxima: agujas de  $\text{PF: } 118^\circ\text{C}$ . Soluble en alcohol etílico. Semicarbazona agujas de  $\text{PF: } 236-8^\circ\text{C}$ . Soluble en alcohol caliente. Ozasona:  $\text{PF: } 55^\circ\text{C}$ . soluble en etanol. Fenilhidrazona.  $\text{Pe: } 230-5^\circ\text{C}$ .

El  $\underline{l}$  alcanfor puede caracterizarse por su oxima (prismas de  $\text{PF: } 115$  o la semicarbazona ( $\text{PF: } 238^\circ\text{C}$ ) y por supuesto por su poder rotatorio  $\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}: -44^\circ,2$ .

OLEORESINA DE SALVIA

Después de destilar con vapor, el material residual todavía contiene ciertos constituyentes no volátiles de considerable valor en el sabor o gusto. A veces las plantas son extraídas con agua caliente después de la destilación con vapor, y los extractos acuosos son concentrados. Alrededor del 20% del extracto concentrado es obtenido, calentado sobre todo el material.

Esta oleoresina puede ser usada en conjunción con los correspondientes aceites esenciales en el condimentado de todas clases de productos de carnes.

D: ANTECEDENTES DEL ACEITE ESENCIAL DE  
SALVIA OFFICINALIS ESTUDIADO Y  
CONSIDERACIONES SOBRE SU EXTRACCION

El aceite esencial de salvia *Officinalis* empleado proviene de la planta del mismo nombre, cultivada en el sur de la Provincia de Buenos Aires. Fué destilado por Cydea S.R.L. de esta capital. El método de destilación se hizo con vapor de agua, con un rendimiento, respecto del material seco, de 1% en peso, aproximadamente.

El equipo de destilación consta de una caldera generadora de vapor, la cual llega al alambique donde se encuentra el material a destilar; una cúpula o domo, por donde se carga el alambique; un "cuello de cisne" y un condensador provisto de un serpentín enfriado con agua.

Estos aparatos son de hierro.

Puede haber inconvenientes si no se mantiene fría el agua del refrigerante pues pueden perderse los componentes volátiles, y si quedan algo, aún así se desmejoran. El agua se separa del aceite en el llamado vaso florentino, aprovechando la diferencia de densidad.

El agua destilada que ha sido separada contiene una cierta cantidad de perfume, redestilándosela a veces.

## MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES

Las extracciones pueden realizarse sobre las flores, hierbas y frutos y deben ser tratadas cuanto antes después de la recolección. La sumidad florida es el extracto obtenido de las flores que se cortan junto con las hojas o ramas.

Los métodos de extracción más importantes son:

a:Destilación en agua hirviendo

1.- DESTILACION: b:Destilación sobre agua y corriente de vapor

c:Destilación con corriente directa con vapor

a) Destilación en agua hirviendo: las flores se ponen en contacto directo con el agua en ebullición, en alambiques de cobre o estaño, recogándose y separando la mezcla de aceite y agua. Se usa para ciertas flores como los pétalos de rosas, almendras amargas y bobones florales de naranjo, que en la destilación directa con vapor se aglutinan y forman masas compactas a través de las cuales el vapor no penetra.

En este método se observa una acción química pronunciada del agua (hidrólisis de algunos ésteres), pues la cantidad de agua hace variar la composición de la esencia.

b) Destilación sobre agua y corriente de vapor: se coloca el material en un plato perforado o grilla que se encuentra a cierta distancia del fondo del alambique, mientras el agua llega un poco por debajo del plato. El vapor está saturado siempre y nunca sobrecalentado.

c) Destilación con corriente de vapor directo: lo único que llega al material colocado sobre la grilla es el vapor vivo saturado o sobrecalentado a presión mayor que la atmosférica.

Se tritura el material en forma conveniente. La parte del aceite esencial que se encuentra en la superficie es rápidamente arrastra-

do por el vapor, mientras que el resto del aceite llega a la superficie después de haber difundido a través del tejido vegetal. A la temperatura de ebullición del agua una parte del aceite volátil se disuelve en el agua contenido en las glándulas y el sistema aceite-agua pasa por ósmosis a través de las membranas hinchadas y llega a la superficie exterior donde es arrastrado por el vapor. La presencia de agua facilita la difusión y aumenta por lo tanto la cantidad de aceite obtenido por destilación; por este hecho parecería más conveniente la destilación con agua o con agua y vapor al empleo de vapor solamente, pero hay que tener en cuenta que la cantidad de agua presente determina una retención de aceite o de algunos constituyentes del mismo.

Debido a la hidrólisis que se produce durante la destilación se prefiere utilizar el vapor saturado o sobrecalentado ligeramente, pues es mucho menor la hidrólisis que se produce que cuando se destila con agua hirviendo, pues la cantidad de agua empleada con respecto al aceite esencial es muy grande y la hidrólisis se ve favorecida. Es mejor que cuando se emplea agua y vapor. El tiempo de contacto del agua con el aceite tiene mucha importancia pues cuanto mayor lo sea, mayor será la hidrólisis.

Otro factor que influye mucho es la temperatura del vapor. Al principio es baja, liberándose los componentes de menor  $P_{eb}$ , y al disminuir la cantidad de aceite en el vapor y predominar los componentes de mayor  $P_{eb}$ , la temperatura aumenta hasta alcanzar la de vapor saturado a la temperatura dada. Como en general los aceites son inestables a elevadas temperaturas, es indispensable que la temperatura sea baja durante la destilación para obtener un aceite de clase excelente o por lo menos disminuir el tiempo de destilación.

Los distintos métodos de destilación descriptos pueden realizarse

a presión reducida y a sobre presión. A presión reducida tiene la ventaja de que los productos no se descomponen por el calor, debido a la baja temperatura de destilación.

El método de destilación a presión mayor que la atmósfera no es recomendable pues es debido a la descomposición de muchos productos.

Una vez obtenido el aceite se separa el agua que lo acompaña, haciéndolo pasar por tierra de infusorios, CO<sub>3</sub>Mg etc. Ciertos aceites esenciales van acompañados por SH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, alcohol metílico, ácido acético, producidos durante la destilación y por lo tanto son rectificadas para separar los componentes volátiles de los fijos, mientras que las materias colorantes quedan como residuo.

2.- EXPRESION- El prensado se puede realizar sobre el producto o fruto entero o sobre éste sin cáscara. El producto obtenido está formado por jugos y sólidos provenientes del fruto y el aceite esencial. Los sólidos se separan por filtración, centrifugación o decantación; el aceite se decanta y luego se purifica por filtración o destilación.

Actualmente se realiza este método por procedimientos mecánicos y se aplica principalmente para los frutos cítricos, pues da un aceite esencial de mucha mejor calidad que los obtenidos por destilación.

3.- EXTRACCION CON SOLVENTES VOLATILES- El solvente puro agota sistemáticamente las flores frescas colocadas en extractores especialmente contruídos, y disuelve además del aceite, grasas, albuminoides y materias colorantes. La solución se encuentra concentrada a bajas temperaturas y luego al vacío liberándose el solvente. Como la temperatura es baja, los componentes esenciales no sufren alteración, obteniéndose esencias que conservan los caracteres naturales del perfume que se encuentra en las flores.

Los concentrados de flores son de color más o menos negro debido a su contenido en pigmentos vegetales y para su disolución requieren

alcohol, de 96°C.

La aplicación de este método es menor que la destilación con vapor de agua, pues las instalaciones son costosas y el personal debe ser expuesto. Se aplica productos que dan bajo rendimiento por arrastre de vapor de agua, o que sufren alteraciones.

El producto de la extracción obtenida de vegetales frescos se denomina concreto, que es una mezcla de aceites esenciales y resinas, ceras y otras sustancias, no arrastrables por vapor de agua y solubles en los solventes más comunes.

El producto de la extracción obtenida de vegetales secos, se denomina resinoides, también mezcla de aceites esenciales y otras sustancias no arrastrables por vapor de agua.

Por tratamiento con alcohol etílico en caliente, se disuelven todos los componentes aromáticos de los concretos y resinoides, y al enfriar a -20° a -25°C se precipitan las ceras u otros acompañantes. Al filtrar y evaporar el alcohol se obtiene una fracción que contiene todavía de 50-80% de productos cerosos solubles; son líquidos viscosos y contienen sólo de 20-25% de aceite volátil.

Es importante la elección del disolvente en este método. Debe reunir las siguientes condiciones:

- a) debe disolver completa y rápidamente los principios odoríferos y la menor cantidad posible de materias como grasas, albuminoides y pigmentos.
- b) poseer un P<sub>eb</sub> bajo para separarlo con facilidad del aceite.
- c) no debe disolver agua.
- d) no debe reaccionar con los componentes de las flores.
- e) debe tener un P<sub>eb</sub> bajo y evaporar sin dejar residuo pues pequeñas cantidades de P<sub>eb</sub> elevado dan olor desagradable a la esencia.

Los que reúnen en parte estas condiciones y se aproximan más al



solvente perfecto son: el éter de petróleo, el benzol y el alcohol. Muchas veces se mezclan varios solventes. Conviene que los disolventes no formen mezclas explosivas con el aire y que no sean tóxicos. No deben ser inflamables, aunque es un inconveniente difícil de salvar. No se usan los disolventes halogenados, que si no son inflamables presentan el inconveniente de liberar HCl en contacto con el agua dando cloruros metálicos por acción sobre los aparatos que influyen en la oxidación. Para material fresco se usa benzol o éter de petróleo y para material seco los mismos disolventes adicionados de pequeño porcentaje de acetona o de alcohol; también alcohol de alta graduación.

La solubilidad de los productos extraíbles es variada; las ceras son solubles en benzol frío, alcohol caliente, y éter etílico, algo menos en éter de petróleo y acetona; los derivados oxigenados son solubles en todos los disolventes y los derivados bencénicos también, excepto en éter de petróleo; los glicéridos se disuelven bien en éter de petróleo, benceno y éter etílico, menos en alcohol caliente y en acetona.

Las materias primas que se utilizan son los vegetales frescos y las flores aunque estas últimas deben ser tratadas rápidamente con los disolventes.

Por tratamiento con alcohol, los concretos y resinoides dan los "absolutos", fracción que contiene productos serosos solubles.

Los aparatos utilizados son de diverso tipo: estáticos, rotativos, cerrados y armados en batería.

Los rendimientos en concreto son mayores en los extractores rotativos y menores las pérdidas de disolvente.

**4.- EXTRACCION CON SUSTANCIAS GRASAS (ENFLEURAGE)**- Se usan principalmente para flores cuyo porcentaje de esencia es bajo.

Se presentan dos variantes: en frío y en caliente.

a) Extracción en frío: se colocan las grasas en contacto con flores frescas y el perfume pasa íntegramente a las grasas. Las grasas están formadas por 2 partes de grasa de cerdo y 1 parte de sebo. Se utilizan 1,5-3 Kg. de flores por Kg. de grasa y se emplean placas de vidrio de 50x60 cm. Los pétalos de las flores se dejan en contacto con grasa un día o más intercalando las flores entre las capas de grasa de 1,5 a 2 cm; luego se sustituyen por flores frescas los pétalos anteriores que caen al dar vuelta a las placas, separando con pinzas las más adheridas. Se van sustituyendo continuamente por flores frescas hasta saturar la grasa, que recibe el nombre de ponada. Esta contiene, junto con la grasa que ha quedado, los aceites esenciales y otros productos aromáticos de las flores. Se extrae el aceite esencial de la grasa saturada con alcohol concentrado y esta solución alcohólica se llama extracto. Al eliminar el alcohol por destilación se obtiene un residuo de consistencia semisólida debido a las grasas que pasan solubles y que recibe el nombre de absoluto de enfleurage.

Los aparatos que se utilizan son mezcladores de distinto tipo, a temperatura ambiente o en caliente a 45-60°C. La solución alcohólica se enfría a -15°C, se filtra en frío por filtros Buchner. Luego por destilación a presión reducida se elimina casi todo el alcohol. Con agua salada se solubiliza la esencia, se extrae ésta con éter de petróleo y luego se destila a presión reducida.

Este método se utiliza principalmente para las flores como la tuberosa y el jazmín, caracterizadas de continuar su actividad fisiológica después de separadas de la planta.

b) Extracción en caliente (maceración): se utiliza para aquellas flores que cesan su actividad fisiológica al ser cortadas, como las rosas, acacias, mimosa etc. El método es idéntico al anterior. Se uti-

liza grasa fundida o aceite calentado a 50-70°C; se hace la inmersión de los pétalos hasta obtener la pomada. Se usa 5 a 10 veces su peso en flores. La separación se hace por centrifugación o filtración.

Este método actualmente se reemplaza por la extracción con solventes volátiles.

5.- EXTRACCION POR EL METODO DE VERREY- Se obtienen los llamados "polvos", constituidos por carbón de madera o negro animal y que se van saturando por renovación continua de las flores. Los "polvos" contienen los productos aromáticos (aceites esenciales) y otras impurezas. Se separa la esencia con alcohol.

**II.- PARTE EXPERIMENTAL**

**A: DETERMINACIONES FISICAS**

	<b>Pág.</b>
<b>1) Caracteres organolépticos</b>	<b>26</b>
<b>2) Peso específico</b>	<b>26</b>
<b>3) Índice de refracción</b>	<b>26</b>
<b>4) Poder rotatorio</b>	<b>27</b>
<b>5) Residuo de evaporación</b>	<b>27</b>
<b>6) Solubilidad</b>	<b>27</b>
<b>7) Destilacion fraccionada</b>	<b>28</b>

A: DETERMINACIONES FISICAS

1.- CARACTERES ORGANOLEPTICOS

Aspecto: Producto oleoso.

Color: Amarillento

Olor: Pronunciado, agradable, fresco.

Sabor: Fuerte, en parte picante

2.- PESO ESPECIFICO

Se utilizó el método del picnómetro; la determinación se hizo a 22°C con respecto al agua a 22°C.

1a. determinación

peso picnóm.+esencia: 44,1012 g.  
tara " : 18,7042 g.  
peso esencia:  $\frac{25,3970}{}$  g.

peso picnóm. + agua: 46,5370 g.  
tara " : 18,7042 g.  
peso agua:  $\frac{27,8328}{}$  g.

$$Pe \frac{22^{\circ}C}{22^{\circ}C} = \frac{25,3970}{27,8328} = 0,912$$

2a. determinación

peso picnóm.+esencia: 34,3933 g.  
tara " : 17,2531 g.  
peso esencia:  $\frac{17,1402}{}$  g.

peso picnóm. + agua: 35,9856 g.  
tara " : 17,2531 g.  
peso agua:  $\frac{18,7325}{}$  g.

$$Pe \frac{22^{\circ}C}{22^{\circ}C} = \frac{17,1402}{18,7325} = 0,915$$

$$\text{Promedio: } Pe \frac{22^{\circ}C}{22^{\circ}C} = 0,9135$$

Corrección a 20°C. Factor utilizado : 0,00077.

$$Pe \frac{20^{\circ}C}{20^{\circ}C} = 0,915$$

3.- INDICE DE REFRACCION

Se determinó como el refractómetro de Abbe; experimentalmente se realizó la detrmnación a 21°C. El refractómetro permite hacer la lectura con luz blanca, puesto que dispone de un sistema compensador para obtener el dato para la línea D del espectro.

1a. determinación

$n_D^{21}$ : 1,4621

2a. determinación

$n_D^{21}$ : 1,4620

Promedio:  $n_D^{21}$ : 1,46205

4.- PODER ROTATORIO

Se usa el polarímetro de Lippich y luz sódica, a 24°C, empleando tubos de longitud adecuada, según el color del aceite esencial y su poder rotatorio:

En tubo de 1 dm. de longitud:  $\alpha_D^{24}$ : -2°,0

5.- RESIDUO DE EVAPORACION

Es el porcentaje de componentes no volátiles en el aceite esencial. La técnica es la siguiente: Pesar al mgr. una cápsula o cristalizador limpio después de estar en un desecador durante 30'. Agregar el aceite (pesado al mgr.) y calentar en baño de vapor (100°C) hasta que entre dos pesadas sucesivas no haya variación. Luego enfriar a temperatura ambiente en el desecador y pesar al mgr. Calcular el residuo no volátil obtenido y expresar en % del aceite original.

Peso crist.-esencia: 51,545 g.  
Tara " : 47,973 g.  
peso esencia: 3,572 g.

Peso crist. - residuo: 48,165 g.  
Tara " : 47,973 g.  
peso residuo: 0,192 g.

$$3,572 : 0,192 :: 100 : x$$

Residuo de evaporación ..... 5,37%

Se recomienda utilizar cristalizadores de 8 cm. de diámetro por 4,5 cm. de alto. Es importante muchas veces esta determinación pues la consistencia en caliente y en frío, como el color dan idea de los adulterantes que se agregan, sean aceites fijos, resinas, ésteres, sesquiterpenos.

6.- SOLUBILIDAD

En general las esencias son insolubles en agua, pero miscibles en todas proporciones en alcohol absoluto de 96° o 90°, pero la baja en

la graduación del alcohol hace que varíe completamente la solubilidad de las esencias. Bajan la solubilidad por su contenido en terpenos y la aumentan por su contenido en compuestos oxigenados.

**Técnica:** Introducir exactamente 1 cc. del aceite en un tubo de ensayos limpio y seco y mantenerlo en un baño de agua a 20°C. Agregar lentamente ne pequeñas proporciones alcohol de determinado porcentaje. Sacudir el tubo después de cada adición. Cuando se obtiene una solución clara, anotar el porcentaje y número de volúmenes requeridos. Continuar las adiciones de alcohol hasta agregar 10 cc. Si aparece opalescencia o turbidez, anotar el momento en el cual se produce. Si no aparece una solución clara, repetir la determinación usando alcohol de mayor porcentaje.

La solubilidad en alcohol se expresa como el volumen de alcohol de una determinada dilución, necesaria para disolver un volumen dado de esencia.

Para preparar alcohol de 70°, 80° y 90°, se utilizaron las siguientes proporciones, en peso:

Graduación	Alcohol 95°	Agua destilada
70°	67,50	32,50
80°	79,60	20,40
90°	92,70	7,30

**Resultados:** Solubilidad en alcohol de 90°: soluble en todas propore.  
" " " " 80°: 1 : 1,2  
" " " " 70°: insoluble

### 7.- DESTILACION FRACCIONADA

Puede hacerse a presión normal o a presión reducida. Con éste último método se obtienen fracciones de mínimas alteraciones. Pero difícilmente se consiguen fracciones con menos de dos componentes. Con

la destilación a presión normal se tiene una idea general de los componentes que intervienen en el aceite esencial. Para obtener cierta concentración y pureza de determinado compuesto es necesario hacer varias destilaciones. Pero se producen inconvenientes debido a la formación de azeótropos.

Destilación fraccionada a presión normal- Se coloca 50 ml. del aceite en un matraz Ladenburg de 3 bulbos. Colocarlo en un baño de aceite mineral hirviente. Destilar el aceite a velocidad uniforme a razón de 1 gota por segundo hasta obtener el destilado requerido.

Temp.	Peso	$n_D^{20}$
150-170°	1,725 g.	1,4661
170-190°	10,219 g.	1,4582
190-200°	23,975 g.	1,4540
Residuo	5,384 g.	



II.- PARTE EXPERIMENTAL  
B: DETERMINACIONES QUIMICAS

	Pág.
1) Índice de ácido	31
2) Índice de éster	32
3) Índice de saponificación	33
4) Determinación de alcoholes	34
5) Determinación de cetonas	39
6) Determinación de cineol	40

B: DETERMINACIONES QUÍMICAS

1.- INDICE DE ACIDO

Se lo define como el número de mgr. de OHK necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 gr. de aceite esencial.

Técnica: "Se pesan exactamente 1,5-2 gr. de aceite esencial en un erlenmeyer o en un matraz de saponificación. Se agregan 10 ml. de alcohol neutro a 95° (neutralizado con OHK 0,5N con fenolftaleína); se agregan unas gotas de solución alcohólica al 1% de fenolftaleína. Agitando continuamente se valora con solución acuosa 0,1N de OHK desde bureta, hasta aparición de color rosado persistente".

El índice de ácido se calcula según la siguiente fórmula:

$$I.A. = \frac{5,61 \text{ ml. OHK } 0,1 \text{ N}}{\text{peso aceite (g)}} = \frac{28,05 \text{ ml. OHK } 0,5 \text{ N}}{\text{peso aceite (g)}}$$

Puede calcularse el porcentaje de ácido libre, expresando en un determinado ácido, de peso molecular M, con esta fórmula:

$$\% \text{ ácido libre, M} = \frac{M \cdot \text{ml. OHK } 0,1 \text{ N}}{100 \cdot \text{peso aceite}} = \frac{M \cdot \text{ml. OHK } 0,5 \text{ N}}{20 \cdot \text{peso aceite}}$$

Para ácidos dibásicos se divide por 2, y así sucesivamente.

La acidez libre la expresamos en ácido acético.

Peso muestra g.	OHK 0,1 N ml.	Índice de ácido	% ácido acético
1,5904	0,47	1,66	0,178
1,6874	0,51	1,71	0,182
1,8086	0,56	1,75	0,187
1,8272	0,58	1,79	0,192
1,780	0,56	1,78	0,190
1,805	0,56	1,75	0,187

Promedio: 0,186

## 2.- INDICE DE ESTER

Es el número de mgr. de OHK necesarios para saponificar los ésteres de 1 gr. de esencia.

### Técnica:

"En un matraz de saponificación de 250 ml., con boca esmerilada para adaptar tubo de refrigerante de un metro, se coloca una cantidad exactamente pesada del aceite esencial, y se disuelve en alcohol neutro y se agrega 10 ml. de solución alcohólica N/2 de OHK exactamente medidos; se adapta el tubo y se calienta a reflujo a baño maría, por 1 hora o más. Se enfría a temperatura ambiente y valora el exceso de álcali con HCl 0,5 N. Se lleva una determinación paralela en "blanco" para conocer el consumo de ácido para el volumen de álcali usado y calcular exactamente la cantidad de álcali empleada en la saponificación de los ésteres".

Con los datos obtenidos se calcula el índice de éster, así:

$$\text{I.E.} = \frac{28,05 \cdot a}{b}$$

a: ml. OHK N/2 necesarios para saponificar el aceite.  
b: peso del aceite, en gramos.

Suele expresarse el contenido en ésteres, para el predominante en el aceite, por cien gramos del mismo. En tal caso, se aplica la fórmula:

$$\% \text{ éster, M} = \frac{M \cdot \text{I.E.}}{561,04} = \frac{a \cdot M}{20 \cdot b}$$

( si fuera de ácido bibásico, se divide por dos, etc.)

donde:

M: peso molecular del éster predominante.

a: número de ml. de álcali 0,5 N, usado en la saponificación.

g: peso de la muestra, en gramos.

Algunos ésteres necesitan más de una hora de saponificación: silicatos, 2 horas ; acetato de mentilo, 2 horas ; acetato de cedrilo, 4 horas ; isovalerianatos, 6 horas.

En nuestro caso, hemos saponificado durante 1, 2 y 6 horas. Además, nosotros lo expresamos en el éster que se encuentra en la esencia: acetato de bornilo.

Cuadro de valores:

Tiempo de saponif.	Peso muestra	OHK 0,5N usados	% de éster	Indice de éster	Promedio
Horas	g	ml	-	-	-
1	1,5904	0,55	3,4	9,809	10,297
1	1,6874	0,64	3,7	10,786	
2	1,8086	0,83	4,52	12,939	13,229
2	1,8272	1,05	4,72	13,519	
6	1,780	1,11	6,13	17,529	18,128
6	1,805	1,2	6,55	18,727	

3.- INDICE DE SAPONIFICACION

Es el número de mgr. de OHK necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres y saponificar los ésteres de lgr. de aceite esencial.

Para la esencia de Salvia Officinalis y teniendo presente el tiempo de saponificación, se tiene:

Tiempo de saponif.	Indice de saponif.
Horas	IA + IE = IS
1	0,186 + 10,297 = 10,483
2	0,186 + 13,229 = 13,415
6	0,186 + 18,128 = 18,314

#### 4.- DETERMINACION DE ALCOHOLES

Los alcoholes presentes en las esencias pueden ser: primarios, secundarios y o terciarios. Son, en general, de aroma suave. Pueden estar presentes, combinados como ésteres o libres.

Los métodos de valoración son: la esterificación mediante distintos radicales ácidos o sus derivados (anhidridos o cloruros, principalmente).

##### a) Determinación de alcoholes totales.

Se aplicó el método de acetilación descrito por Fiore y adaptado por la "Essential Oil Ass, of U.S.A.":

##### Técnica:

"En un erlenmeyer de 125 ml. de tapa esmerilada, se coloca, enfriando con hielo, 10 ml. de aceite esencial (secado previamente con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro) y una vez frío agregar 20 ml. de dimetilnilina (libre de monometilnilina, susceptible de acetilarse), se mezcla bien y agregan 8 ml. de cloruro de acetilo y 5 ml. de anhídrido acético (sirve como disolvente, para evitar la cristalización de la masa reaccionante). Se enfría unos minutos y deja luego a temperatura ambiente por media hora; se sumerge en baño de agua a  $40^\circ\text{C}$  más o menos  $1^\circ\text{C}$  por 3 horas. Luego el aceite acetilado se lava con 75 ml. de agua helada, por 3 veces y después por porciones de 25 ml. de

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> al 5%, para eliminar el ácido y finalmente con agua destilada hasta neutralidad. El aceite se seca con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y determina su índice de éster, según procedimiento indicado para los ésteres".

Se aplica la siguiente fórmula para calcular el % de alcoholes totales, expresándolo en el predominante, o en el único alcohol que se encuentra en la esencia:

$$\% \text{ alcoholes totales, expres. en M.} = \frac{a \cdot M}{20 \cdot (g - 0,021 \cdot a)} \cdot (1 - 0,0021 \cdot e)$$

en donde:

a: número de ml. de álcali 0,5 N necesarios para saponificar el aceite acetilado.

M: peso molecular del alcohol.

g: peso del aceite acetilado empleado en la determinación, en gramos.

e: % del éster.

0,021: peso que se incorpora al aceite durante la acetilación, por ml. de solución de álcali 0,5 N gastado (es decir, peso de radical acetilo, menos un hidrógeno que pierde el alcohol, por ml. de solución 0,5 N.

0,0021: corrección debida al índice del aceite original.

El porcentaje de alcohol se expresa en borneol, único alcohol que se encuentra en la esencia.

Datos obtenidos: P.M. del borneol: 154,25

Peso aceite acetilado	OHK N/2 consumidos 2hs. sapon.	% promed. éster aceite original 2hs. saponif.	% borneol	Promedio
g	ml	--	--	--
1,991	2,75	4,62	10,86	10,74
2,085	2,82	4,62	10,63	

**b) Determinación de alcoholes libres totales.**

Se calcula mediante la fórmula:

$$\% \text{ alcoholes libres totales, expres. borneol} = \frac{d.M}{561,04 - (0,42.d)}$$

de donde:

**d:** diferencia entre el índice de éster después de acetilar y el índice de éster del aceite original.

Peso aceite acetilado	OHK N/2 consumidos (2hs sapon)	Ind. éster aceite acetilado (2hs sapon)	Ind. éster aceite acetilado Promedio	Ind. éster aceite original (2hs sapon)	Alcohol expresado en borneol %
g.	ml.	(2hs sapon)	Promedio	(2hs sapon)	%
1,991	2,75	38,743	38,340	13,229	7,03
2,085	2,82	37,938			

**1.- Determinación de alcoholes libres secundarios.**

Se aplicó el método de la ftalización:

**Técnica:**

"En un balón o erlenmeyer de acetilación con refrigerante a reflujo se pesan 2 gr. de anhídrido ftálico bien pulverizado y bien pesado. Se agregan 2 gr. de esencia secada previamente con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y se calienta sobre baño de aceite mineral durante 2 horas; agitar frecuentemente y dejar enfriar a temperatura ambiente por media hora. Se agregan 70 cc. de OHK N/2 aq. medidos exactamente. Tapar el frasco de acetilación."

lación con tapón de vidrio y agitar en frío hasta disolver todo el anhídrido ftálico (ayudarse en caso necesario con una varilla de vidrio) para llevar el anhídrido ftálico no combinado a ftalato. Se titula exceso de álcali con HCl N/2 con fenolftaleína. Hacer ensayo en blanco, sin aceite y de este dato se calcula cual es la cantidad de álcali que será necesario para la cantidad de anhídrido ftálico usado en la determinación".

El cálculo se hace así:

$$\% \text{ de alcohol, expresado en borneol} = \frac{m \cdot (b - a)}{20 \cdot s}$$

de donde:

m: P.M. del alcohol

b: número de ml. de OHK N/2 requeridos por la cantidad de anhídrido ftálico agregado.

a: número de ml. de OHK N/2 utilizados realmente.

s: peso de la muestra en gramos.

la. determinación:

Peso aceite: 1,7378 g.; peso anh. ftál. : 2 g.

" " " "blanco" : 2 g.

Titulación: ml. HCl 0,5N. f 0,927, gastados:25,1; corregid:23,267

"blanco" : " " 0,5N. f 0,927, " :23,45; " :21,738

Cálculos: El factor de la solución de OHK N/2 era: 1,062.

2 g. anh. ftál."blanco" \_\_\_\_\_ (70x1,062) - 21,738 = 52,602 ml.

2 g. " " ensayo 1 \_\_\_\_\_ b=52,602 ml. sol. OHK N/2

Para calcular el valor de a fué necesario descontar los ml. de solución de OHK N/2 consumidos por los ácidos grasos libres que contenía la esencia.



Se determinó así:

El valor promedio del índice de ácido es: 1,74.

1 g. esencia \_\_\_\_\_ 1,74 mg OHK (Por def. de I.A.)  
1,7378" " \_\_\_\_\_ x = 3,02 mg OHK

Además

28,05 mg OHK \_\_\_\_\_ 1 ml sol. OHK N/2  
3,02 " " \_\_\_\_\_ x = 0,1 ml

Luego:

$$(70 \times 1,062) - 0,1 = 74,240$$

$$a = 74,240 - 23,267 = 50,973$$

$$b - a = 52,602 - 50,973 = 1,629$$

$$\% \text{ de alcohol expres. en borneol} = \frac{154,25 \times 1,629}{20 \times 1,7378} = 7,2\%$$

2a. determinación:

Peso aceite: 1,8035 g; peso anh. ftál.: 2,005 g. El mismo "blanco" anterior.

Titulación: ml. HCl 0,5N. f 0,927, gastados: 24,96; correg.; 23,137.

Cálculos: El factor de la solución de OHK N/2 era: 1,062.

2 g. anh. ftál. "blanco" \_\_\_\_\_ (70 x 1,062) - 21,738 = 52,602 ml.

2,005 " " ensayo 2 \_\_\_\_\_ b = 52,733 ml. sol. OHK N/2

Cálculo de a:

1 gr. esencia \_\_\_\_\_ 1,74 mg OHK (por def. I.A.)  
1,8035 " " \_\_\_\_\_ x = 3,13 mg OHK

Además:

28,05 mg OHK \_\_\_\_\_ 1 ml. sol. OHK N/2  
3,13 " " \_\_\_\_\_ x = 0,11 ml.

Luego:

$$(70 \times 1,062) - 0,11 = 74,230$$

$$a: 74,230 - 23,137 = 51,093$$

$$b - a: 52,733 - 51,093 = 1,640$$

$$\% \text{ de alcohol expres. en borneol} = \frac{154,25 \times 1,640}{20 \times 1,8035} = 7 \%$$

Promedio: 7,1 %

### 5.- DETERMINACION DE CETONAS

Para la valoración cuantitativa se utilizó el método de la hidroxilamina.

Técnica:

"Reactivo: 5 g. de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 5 ml. de agua. Se agregan 80 ml. de alcohol de 90% (d: 0,8333). Se añaden 2 ml. de azul de bromofenol (0,1 gr. de azul de fenol + 3 ml. solución acuosa N/20 de OHNa y agua hasta volumen de 25 ml.). Se neutraliza con solución alcohólica N/2 de OHK, completándose el volumen de 100 ml. con alcohol de 90%. Se conserva esta solución en buen estado por largo tiempo.

Procedimiento: en un frasco de saponificación de 100 cc., pesado con exactitud, agregar 0,5 g. de aceite y agregar 35 cc. de la solución del clorhidrato de hidroxilamina. Permitir estacionar el frasco a temperatura ambiente por 24 horas. Se titula a temperatura ambiente el HCl liberado con solución alcohólica de OHNa 0,5 N, hasta obtener el color del "blanco", que se hace paralelamente para observar mejor la variación del color.

El cálculo se hace así:

$$\% \text{ producto carbonílico, } \frac{M \cdot a \cdot M}{20 \cdot b}$$

donde:

g: número de ml. de OHNa N/2 necesarios para neutralizar el HCl liberado, hasta color del "blanco".

M: P.M. del compuesto carbonílico.

g: peso de la muestra, en gramos.

Se expresó el porcentaje en tuyona.

Peso muestra	OHNa 0,5 N consumidos	% de cetona expresado en tuyona
g.	ml.	
0,475	1,94	31 %
0,495	1,99	30,6
	Promedio:	30,8 %

#### 6.- DETERMINACION DE CINEOL

Se hizo la determinación cuantitativa por el método de Cocking por medio del o-cresol. Consiste en la medición del punto de congelación de una mezcla del aceite en estudio con o-cresol. En los casos en que la cantidad de cineol es menor del 50%, es necesario mezclar el aceite con cineol puro en partes iguales, de modo que se obtenga un punto de congelación mayor de 25°C, que facilita las mediciones.

##### Técnica:

"El ensayo se efectúa en un tubo de ensayos, pared gruesa, atado a un alambre para suspender de la balanza. 3 g. de aceite secado previamente con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y 2,1 g. de o-cresol fundido, se pesan sucesivamente en el tubo; se usan pipetas estiradas finamente para introducir los líquidos y las pesadas se efectúan con una exactitud de una pequeña gota de las pipetas, es decir, 0,02 g.

Insertar un termómetro graduado, y agitar la mezcla

para producir cristalización; anotar la temperatura más alta que marca el termómetro. Calentar el tubo suavemente hasta que el contenido esté fundido, e insertar el tubo a través de un corcho perforado en una botella con una boca ancha que actúa como una manta de aire. El termómetro se suspende de un anillo, de tal forma que no toque las paredes del tubo interior. Permitir que la mezcla se enfríe lentamente hasta que la cristalización comience, o hasta que la temperatura haya bajado hasta la misma temperatura que nosotros hemos anotado previamente. Agitar la mezcla vigorosamente con el termómetro, raspando de arriba abajo en las paredes para que se produzca una rápida cristalización. Continuar la agitación y raspado hasta que la temperatura sube. Tomar el más alto punto como punto de congelación. Repetir el procedimiento hasta que la diferencia entre dos lecturas no sea más que 0.1°C. El porcentaje de cineol se determina en las tablas (Guenther, pág. 297)".

El porcentaje del cineol en el aceite original se determina con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ cineol} = 2 \times (\% \text{ cineol en la mezcla} - 50).$$

Las temperaturas más altas leídas fueron: 30°C ; 31,5°C ; 33°C ; 32,5°C ; 33,3°C ; 32,5°C ; 32°C ; 33°C ; 32,9°C ; 32,9°C ; 33°C ; 33°C ; 33°C.

Para la temperatura de 33°C corresponde 57,3% de cineol en la mezcla. Luego el porcentaje de cineol en la esencia es de 14,6%.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

C: AISLAMIENTO, DOSAJE E INVESTIGACION  
DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

	<u>Pág.</u>
1) Separación e identificación de hidrocarburos terpénicos	43
2) Separación e identificación de cineol	44
3) Separación e identificación de cetonas	45
4) Separación e identificación de ác. acético	48
5) Separación e identificación de borneol	49
6) Separación e identificación de hidrocarburos sesquiterpénicos	51

C:  AISLAMIENTO DOSAJE E INVESTIGACION DE LOS  
COMPONENTES PRINCIPALES

Existen distintas técnicas para aislar los componentes de los aceites esenciales, pero el más acorde con la verdadera composición de la esencia es la destilación a presión reducida, que es la que se ha seguido, pues se obtienen fracciones con una mínima transformación. Muchas veces las fracciones hay que someter a sucesivas destilaciones para obtener un compuesto de cierta concentración y pureza. Las condiciones bajo las cuales deben efectuarse dependen de la composición química de esencia y de las proporciones relativas en que se encuentran los componentes.

Para obtener los distintos P.E. de los componentes y a diferentes presiones reducidas, se consulta la tabla que figura en el libro de E. Guenther.

Se ha seguido la destilación a presión reducida y secundada por otros procedimientos de separación.

1.- HIDROCARBUROS

En nuestra esencia tenemos hidrocarburos terpénicos y sesquiterpénicos.

Separación de los hidrocarburos terpénicos-

Se hizo la destilación a la presión reducida de 30 mm. de Hg. y en la fracción que se ha recogido hasta la temperatura de 70°C, se identificó el α pineno. La temperatura de destilación de este compuesto a dicha presión es de 60,5°C.

Identificación-

Se hizo por medio de la reacción del nitrosocloruro, pues da un compuesto característico (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.NOCl). Se sigue el método de Wallach

modificado por el Dr. A. L. Montes.

Técnica:

"Se mezcla 1 ml. de hidrocarburo y 2-3 ml. de ácido acético glacial; se enfría con hielo y deja que la masa solidifique; se agrega, gota a gota, agitando y enfriando nitrito de amilo, en cantidad igual a la de ácido acético; para esta última operación tardar de 10 a 15 minutos. Se deja 10 minutos en hielo y agrega, agitando, 0,5 ml. de HCl concentrado, hasta que aparezca precipitado, y luego, un ligero exceso (0,2 ml. más). Dejar en frío durante 15 minutos y filtrar. Se recristaliza, disolviendo el precipitado en pequeño volumen de cloroformo frío y reprecipitando con algunas gotas de metanol. P. F. 115°C.

Se hizo la reacción sobre la fracción, dando cristales cuyo P. F. era de 113°C.

Se observó también al microscopio, observándose cristales de forma de tablillas irregulares.

2.- CINEOL

Separación-

Se recogió la segunda fracción de la destilación fraccionada a 30 mm. de Hg, hasta los 90°C.

Identificación-

Se hizo la reacción de la resorcina, pues el cineol da con ésta un compuesto de adición de fórmula  $(C_{10}H_{18}O)_2.C_6H_6O_2$ , de P.F. 80-85°C.

Técnica:

"Sobre la fracción separada se agrega un exceso de resorcina disuelto en alcohol, para asegurar la precipitación total. No se forman cristales pues el compuesto formado es soluble en alcohol. La solución acuosa de resorcina no se puede agregar pues ésta

descompones el precipitado formado. Se separa el alcohol por destilación y se observa cristales. Se filtra por bomba de vacío y seca entre papel de filtro."

Los cristales obtenidos dieron un P.F. : 81-82°C.

### 3.- CETONAS

Los compuestos con grupo carbonilo que se han encontrado en la esencia de *Salvia Officinalis* son: tuyona y alcanfor.

Los reactivos que se usan para la separación e identificación de las cetonas contienen en general hidrógeno activo que reacciona con el O del  $-CO$ . Algunas reacciones son de adición como las de las cianhidrinas, del  $-SO_3H$ , del  $NH_3$ , la de Grignard y la condensación aldólica.

Reacciones y productos de reacción útiles para la identificación de cetonas.

a) Con hidroxilamina (oximación)

b) Con compuestos de la hidracina:

Hidracinas hidracinas sustituidas.

Hidracidas (acil hidracidas)

Hidracidas con función  $-NH_4$  cuaternarias.

Semicarbazidas (carbamil hidracinas) y semicarbazidas sustituidas.

c) Reacciones con Na o KCN y  $CO_3(NH_4)$  para formar derivados de hidantoina.

Reacciones con bisulfito o  $SO_3Na_2$ - Es importante para el dosage de aldehidos y cetonas aunque no adecuado para productos de identificación. Sin embargo, sirven para aislar y purificar ciertas cetonas.

La forma de obtener los derivados bisulfíticos es: si la cetona es líquida se agita vigorosamente con igual volumen de solución concentrada (aproximadamente 40%) de bisulfito sólido, y si es sólida



se usa una solución etérea.

La reacción es generalmente exotérmica, pero conviene calentarla para acelerarla. El compuesto bisulfítico que se forma solidifica de una vez o bien después de enfriar y sacudir. Si en vez de  $\text{SO}_3\text{H}$  se usa  $\text{SO}_3$ --, se emplea solución saturada al 30% y el álcali que se forma en la reacción se neutraliza con  $\text{AcOH}$  diluido al 10% (agregar fenolftaleína).

Sepárase el compuesto y se lo purifica por recristalización. Algunos compuestos son muy solubles en agua y es difícil hacerlos cristalizar. La regeneración de la cetona a partir del compuesto bisulfítico se hace mediante agregado de ácido (tales como oxálico o  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido), o de álcali, preferentemente  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , lo cual se prefiere, ya que la adición de ácido provoca desprendimiento de  $\text{SO}_2$ .

#### a) TUYONA

##### Separación-

Se separó directamente de la esencia por medio del  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ .

##### Técnica:

"Se agrega a la esencia una solución saturada de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  al 30%. Se calienta a baño maría a ebullición y agitación eléctrica y se va neutralizando el álcali que se forma con ácido acético al 10%, utilizando como indicador la fenolftaleína. Después de muchas horas de agitación se separaron cristales del líquido sobrenadante. De éste, se eliminó la parte etérea, que contenía el resto de la esencia.

La solución acuosa, que podría tener disuelto algo de sulfite de cetona, se lavó varias veces con éter de petróleo liviano para eliminar vestigios de esencia, que se agregó a la capa etérea. Luego la solución acuosa se trató con solución de  $\text{OHK}$  al 10% pa-

ra descomponer el compuesto sulfitico, liberándose la cetona, que se extrajo con éter de petróleo. Se lavó la capa etérea con agua destilada saturada de sulfato de sodio, hasta neutralidad; se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro y dejó por 24 horas; se filtró y evaporó el éter.

Asimismo, los cristales separados se disolvieron en agua algo tibia y se siguió el mismo proceso anterior, juntándose finalmente ambos extractos".

#### Identificación-

Se preparó, la semicarbazona, por el método de Guenther.

#### Técnica:

"A una solución de clorhidrato de semicarbazida, se agrega una cantidad equimolecular de acetato de sodio, y a esta solución se añade una cantidad ligeramente menor que la equimolecular de la cetona, disuelta en alcohol. Se agita. Se deja estacionar por una noche. Los cristales obtenidos se filtran y secan a  $100^\circ\text{C}$ . Se determina el P.F."

Se determinó el P.F., dando:  $183^\circ\text{C}$ , que corresponde a la semicarbazona de la es tuyona.

Se confirmó la presencia de la tuyona en la esencia, por medio de la reacción de la 2-4 dinitro fenil hidrazina.

#### Separación-

Se hizo la destilación fraccionada de la esencia a la presión reducida de 28-30 mm. de Hg, destilando una cantidad apreciable a una temperatura estacionaria, que oscilaba entre  $96,5^\circ\text{C}$ - $97^\circ\text{C}$ .

#### Identificación-

Se preparó la 2-4 dinitro fenil hidrazona de la tuyona, por el método de Shriner y Fuson.

#### Técnica:

"Se prepara una solución del reactivo usando 0,4 g. de 2-4 dinitro fenil hidrazina a la que se agrega 2 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc.; se agrega gota a gota 3 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  agitando hasta solución completa; a la solución caliente se agrega 10 ml. de alcohol de 95°C.

Se prepara una solución del compuesto carbonílico, disolviendo 0,5 g. en 20 ml. de alcohol de 95°. Se le agrega la solución del reactivo y deja a temperatura ambiente. Se deja por una noche, filtra y determina el P.F."

Se determinó el P.F.: 115°C, que corresponde a la 2-4 dinitro fenil hidrazona de la  $\alpha$  tuyona o  $\beta$  tuyona.

#### b) ALCANFOR

##### Identificación-

Se hizo la reacción de la semicarbazona sobre la esencia después del tratamiento con  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  para separar la tuyona.

Se determinó el P.F. : 236°C. P.F. teórico: 236°C-238°C.

#### 4.- ACIDO ACETICO

##### Separación-

Se hizo una saponificación de la esencia con  $\text{OHK}$  alcohólico 0,5N o N/1, según el I.S., en cantidad 1,5 veces más de la necesaria. Una vez calentado a hervor sobre baño de agua durante 6 horas, se deja enfriar; se agregan 100 ml. de solución saturada de  $\text{ClNa}$  y se extrae con éter de petróleo liviano (P. eb. 40-60°C).

Capa acuosa (inferior): sales de potasio de los ácidos grasos,  $\text{CHK}$  en exceso,  $\text{ClNa}$  y el alcohol etílico de la potasa alcohólica.

Capa etérea (superior): esencia residual y alcoholes provenientes de la saponificación.

Capa acuosa: se evapora sobre baño de agua, hasta unos 50 ml. para eliminar el alcohol etílico y algo de éter de petróleo que pueda

contener. Luego se acidifica con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido (10%) hasta franca acidez y se destila siguiendo la técnica de Leffmann, Bam y Polenske. Para evitar sobrecalentamientos, se agregan unos trocitos de piedra pómez calcinado, y se destila hasta que el líquido destilado no dé más reacción ácida al tornasol. A su vez, éste se recoge en un embudo con papel de filtro, donde quedan retenidos los ácidos grasos insolubles en agua. En nuestro caso son solubles. Preparar las sales alcalinas.

Identificación-

Se hizo la reacción de la p-toluidina. Método de Kamm.

Técnica:

"Se coloca en un tubo de ensayos Pyrex 0,4 g. de las sales de los ácidos grasos, 1 g. de p-toluidina y 0,4 ml. de HCl conc. Se calienta media hora con micromechero rodeando el tubo con una placa de amianto para evitar sobresaltos. Se enfría y agregan 5 ml. de etanol hirviendo, vertiéndose todo sobre 50 ml. de agua caliente, hirviéndose hasta reducir el volumen a 10 ml. Se filtra en caliente, por filtro pequeño de papel, cristalizando en el filtrado la p-toluidina. Se puede recrystalizar de agua caliente".

Se determinó el P.F.:  $151,5^\circ\text{C}$ . Corresponde aproximadamente a la p-toluidina del ácido acético cuyo P.F. según las tablas es de  $153^\circ\text{C}$

5.- BORNEOL

Separación-

Se encuentra en la capa etérea de la saponificación de la esencia

Identificación-

Se siguió el método de la ftalización.

Técnica:

"Se lava la capa etérea con agua -adicionada de sulfato

de sodio - hasta neutralidad al tornasol, seca con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro durante la noche, filtra, evapora el éter y ftaliza la masa residual, empleando directamente el método para alcoholes 1º y 2º, con esta variante: una vez terminada la ftalización, se agrega  $\text{OHK}$  N/2 o N/1 (según el caso), hasta completa disolución del anhídrido ftálico en exceso. En ampolla de decantación extraer varias veces con éter de petróleo liviano:

Parte soluble en éter: (superior): esencia residual.

Parte soluble en agua: (inferior): ftalato de alcohol y potasio, ftalato de potasio,  $\text{OHK}$  en exceso. Se agrega sol. diluida de  $\text{HCl}$  (aprox. N/1), hasta ligera acidez al tornasol: se pone en libertad sólo el ftalato ácido de alcohol, que es extraído con éter de petróleo liviano. (Si se acidificara exageradamente se obtendría también ácido ftálico, el cual impurificaría el producto a obtener (aunque es poco soluble en éter de petróleo). Lavar los extractos etéreos con agua hasta reacción neutra al tornasol, secar con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro durante varias horas, filtrar, concentrar a pequeño volumen y enfriar con mezcla frigorífica. El derivado precipita en forma voluminosa que puede recristalizarse de éter de petróleo liviano."

Se determinó el P.F.:  $164^\circ\text{C}$

P.F. teórico:  $165^\circ\text{C}$ .

Luego, se extrajo el alcohol, libre de impurezas, saponificando el ftalato ácido de alcohol, usando esta técnica: "Se disuelve el ftalato ácido de alcohol en 5 ml. de alcohol etílico y se agregan 10 ml. de  $\text{OHK}$  alcohólico 0,5 N. Se saponifica durante 1 hora en baño de agua a  $100^\circ\text{C}$ . Una vez enfriado, se adiciona 50 ml. de agua y se extrae varias veces con éter etílico, el alcohol saponificado. Se lava la capa etérea con agua (adicionada de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) hasta neutralidad; seca con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, por una noche, filtra y evapora el

éster; como residuo queda el alcohol saponificado. Se confirmó la presencia de borneol.

Se determinó el P.F.: 205°C. P.F. teórico: 203°-204°C.

Olor alcanforado, cristales blancos.

#### 6.- SESQUITERPENOS

Se hizo la reacción del nitrosocloruro, determinando el P.F.: 157,5°C. Según las tablas corresponde al  $\beta$  cariofileno.

- o - o - o -

**IV.-RESUMEN, CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA**

	<u>Pág.</u>
A: Resumen de las características y composición del aceite esencial de Salvia Officinalis	53
B: Conclusiones	55
C: Bibliografía general	56

- o - o - o -

Ã: RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL  
ACEITE ESENCIAL DE SALVIA OFFICINALIS

ANTECEDENTES

Lugar de cultivo .....Sur de la Prov. de Buenos Aires  
Método de obtención.....Destilación por arrastre con va-  
por de agua  
Rendimiento .....1% en peso, respecto del material  
seco.

CARACTERES FISICOS

Caracteres organolépticos:

Aspecto .....producto oleoso  
Color .....amarillento  
Olor .....pronunciado, agradable, fresco  
Sabor ..... fuerte, en parte picante  
Peso específico 20°C/20°C ..... 0,915  
Indice de refracción  $n_D^{21}$  ..... 1,46205  
Poder rotatorio a 24°C ..... -2,0  
Residuo de evaporación ..... 5,37%  
Solubilidad: en alcohol etílico, a20°C:  
90° ..... soluble en todas proporciones  
80° ..... soluble 1:1,2  
70° ..... insoluble  
Destilación fraccionada a presión normal. Se obtuvieron 3 fracciones  
y un residuo.

CARACTERES QUIMICOS

Indice de ácido ..... 1,74  
Indice de éster:  
1 hora de calentamiento ..... 10,297  
2 horas " " ..... 13,229



6 horas de calentamiento .....	18,128
Indice de éster después de la acetilación .....	38,340
Alcoholes totales (Fiore) expres. en borneol...	10,74 %
"  libres secundarios  "  "  "  ...	7,1 %
"  "  totales  "  "  "  ...	7,03 %
Cetonas, expresados en tuyona	30,8 %
Cineol (Cooking)	14,6 %
Hidrocarburos (60,5°C a 30 mm. Hg)	13 %

COMPONENTES IDENTIFICADOS

ce pineno

cineol

tuyona

alcanfor

borneol

ácido acético

**B: CONCLUSIONES**

Hemos comprobado en este aceite la semejanza que ofrece con los otros aceites de *Salvia Officinalis* de distintos orígenes. En lo que respecta a las cantidades de los distintos componentes, y a las propiedades físicas, los valores hallados son muy similares a la *Salvia Officinalis* de origen italiano.

Se observa, por lo tanto, la posibilidad de obtener un aceite esencial de buena calidad, mediante cultivos adecuados, modificando inteligentemente las condiciones de cultivo, preparación del suelo, clima, métodos de extracción, etc.

El estudio de este aceite, tiene interés, tanto desde el punto de vista científico como económico.

Científicamente es una contribución y enriquecimiento de la bibliografía referente a estos temas, aún incompleta, y económicamente, a pesar de que el aceite esencial de *Salvia Officinalis*, ha tenido pocas aplicaciones, presenta algunos componentes de valor elevado, y por consiguiente, fuente de materias primas necesarias, actualmente poco abundantes.

C: BIBLIOGRAFIA GENERAL

- (1) Wattiez N. et Sternon F. : "Elements de Chimie Végétale".1942
- (2) Guenther E. : "The essential oils".1948
- (3) Gilg E. : "Botánica aplicada a la Farmacia". 1926
- (4) Shriner R.L. y Fuson R.C. : "The systematic identification of organic compounds". 1946
- (5) Naves Y.R. y Mazuyer G. : "Les Parfums Naturels. Essences, concretes, resineides, huiles et pomades. 1939.
- (6) Braun, José : "Estudio de la composición del aceite esencial de Pichana, (Tesis). 1952.
- (7) Huntress E.H. y Mulliken S.P.: "Identification of pure organic compounds". 1941.
- (8) Zappi E.: "Tratado de Química Orgánica". 1944.
- (9) Heilbron, I.M.: "Dictionary of organic compounds".1934
- (10) Dorronsoro U.B.: "Estudio químico de esencias naturales españolas" 1919
- (11) Allen's: "Commercial Organic Analysis. 1934
- (12) Chemical Abstracts- 38 (1944) 5043
- (13) " " 38 (1944) 1809
- (14) " " 40 (1946) 7390
- (15) Wettstein-: "Tratado de botánica sistemática". 1944
- (16) Kamm O.: "Análisis orgánico cualitativo.1930
- (17) Villavecchia, V.: "Tratado de Química Analítica Aplicada". 1944

- o - o - o -

