

Tesis de Posgrado

Componentes carbonílicos de los aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración

Richaud Garmendia, Beatriz

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. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Richaud Garmendia, Beatriz. (1953). Componentes carbonílicos de los aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0752_RichaudGarmendia.pdf

Cita tipo Chicago:

Richaud Garmendia, Beatriz. "Componentes carbonílicos de los aceites esenciales : determinación de sus características físicas y químicas, aislamiento, identificación y valoración". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0752_RichaudGarmendia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPONENTES CARBONILICOS DE LOS ACEITES ESENCIALES. DETERMINACION DE SUS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS, AISLAMIENTO, IDENTIFICACION Y VALORACION

R E S U M E N

Tesis presentada para optar al
título de Doctora en Química
por

BEATRIZ RICHAUD GARMENDIA

- 1 9 5 3 -

TEMA 752

FOFNA

RESUMEN

En el presente trabajo se ha partido de aldehidos y cetonas, a las cuales se les ha controlado sus constantes físicas, procediéndose a la purificación de aquéllas no puras, después de lo cual se han estudiado sucesivamente los métodos de determinación cuali y cuantitativa de la función carbonilo, como así también algunos métodos para separarlos del resto de los componentes esenciales.

En cuanto a los métodos ensayados, se procedió de manera cuantitativa, aún con algunas técnicas indicadas como cualitativas, con el objeto de efectuar un estudio más profundo, y tratando de economizar reactivos, de por sí ya escasos.

De los métodos ensayados aquí, podemos destacar como muy bueno, el método de oximación de Bryant Smith, que permite efectuar de manera rápida, precisa y sencilla, determinaciones de alto grado de exactitud.

Los métodos de la 2-4 dinitro fenil hidrazona y de la semicarbazona, pueden considerarse muy eficaces, de técnica sencilla y de gran reactividad aún con cantidades muy pequeñas de compuesto carbonílico como se ha verificado en este trabajo, dado la escasez de semicarbazida y de hidrazina, obteniéndose rendimientos altos y precipitados abundantes. Ofrecen la ventaja sobre el método de Bryant Smith, de permitir una identificación de aldehido o cetona original mediante la determinación en el precipitado de punto de fusión, análisis cromatográficos, absorción en el espectro, etc. Se obtienen con estas técnicas, compuestos perfecta-

FOUNDA.

mente cristalizados, blancos para las semicarbazonas, amarillos o anaranjados para las 2-4 dinitrofenil hidrazonas.

El método del bisulfito, con la técnica iodométrica, ofrece ventajas por su sencillez, rapidez y alto rendimiento en la mayoría de los casos, siendo además un reactivo fácil de conseguir con alto grado de pureza.

Las fenil hidrazonas y las hidantoinas, se obtienen mediante técnicas que dan resultados bajos. Las fenil hidrazonas no reaccionan con todos los aldehidos y cetonas, obteniéndose los precipitados con gran dificultad; las hidantoinas en cambio, reaccionan con facilidad, dando precipitados voluminosos, en su mayoría cristalinos, pero con muy bajo rendimiento y de punto de fusión muy alto, o imposible de alcanzar sin una descomposición previa del derivado.

El método de Cannizaro fué ensayado aquí por ser el único que reaccionaba solamente con los aldehidos. Los resultados son cuantitativos solo para algunos aldehidos, observándose carbonización en algunos de ellos, pese a haberse reemplazado el baño de arena, por baño maría, lo que disminuyó o hizo desaparecer dicho inconveniente, como grave obstáculo en la titulación final.

En cuanto a los métodos de aislamiento, debemos volver a señalar como muy bueno el de la hidroxil amina de Bryant Smith, con las modificaciones para mezclas señaladas por los Dres. Adolfo L. Montes y Ernesto A.C. Grandolini.

POLYMA.

El método de Cannizaro presenta en las mezclas las mismas características que para los aldehidos aislados; el bisulfito, en cambio, al ser aplicado a las mezclas, da resultados cuantitativamente más bajos.

El método del óxido de plata, ensayado solamente para mezclas de aldehidos y cetonas, dió resultados muy bajos, pese a haberse realizado repetidamente con distintas mezclas.

El método del sulfito de sodio, siguiendo la técnica de la farmacopea norteamericana, es un método preciso, rápido, sencillo, elegante, y de gran rendimiento. Los ejemplos citados en este trabajo para este método, tanto el del Doctor Ernesto L. Bechstein, como el realizado sobre la esencia de eneldo, concor- daron con determinaciones paralelas en las que se siguió el método de la hidroxilamina.

Roberto L. Bechstein

Beatrice Richard

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

COMPONENTES CARBONILICOS DE LOS ACEITES ESENCIALES. DETERMINACION
DE SUS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS, AISLAMIENTO, IDENTIFICACION Y VALORACION

TE 44.752

Tesis presentada para optar al
título de Doctora en Química
por

BEATRIZ RICHAUD GARMENDIA

PADRINO DE TESIS

Doctor Adolfo L. Montes

Recorrido ya el último tramo de mi carrera universitaria, no puedo menos que mirar hacia atrás y reunir en un solo recuerdo de respeto, cariño y agradecimiento a todos aquellos que con su saber, sus enseñanzas y sobre todo su ejemplo, me guiaron a través de ella. Incluye en ese recuerdo a todos los maestros y profesores que tuve la dicha de tener como guía y que volcaron en la enseñanza lo mejor de sus vidas, como así también a todos los compañeros y compañeras que sin excepción tuvieron siempre para conmigo, un gesto amigable, cordial y de aliento.

Y quiero destacar en estas líneas mi más profundo agradecimiento al Doctor Adolfo L. Montes que ha sido para todos los que tuvimos la suerte de trabajar bajo su dirección, un profesor consciente, estudioso, de espíritu científico amplio, y mucho más aún un amigo sincero, dispuesto siempre a tender su mano cordial, para allanar con su ayuda toda clase de dificultades.

A MIS PADRES

INDICE

	Pág.
a) <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	
Caracteres de los compuestos carbonílicos presentes en aceites esenciales	1
Descripción de métodos de aislamiento	29
Descripción de método de determinación cuantitativa	34
Descripción de métodos de identificación	37
b) <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
Determinación de las características físicas de 8 aldehídos y 6 cetonas	45
Aplicación de métodos de aislamiento	53
Aplicación de métodos de determinación cuantitativa	64
Aplicación de métodos de identificación	69
Cuadro resumen con los resultados obtenidos en la aplicación de los distintos métodos a aldehídos y cetonas puras	93
Cuadro resumen con los resultados obtenidos al aplicar los distintos métodos a mezclas carbonílicas	94
Conclusiones	96
Bibliografía	99

CARACTERES DE LOS COMPUESTOS CARBONILICOS (ALDEHIDOS Y CETONAS) PRESENTES EN ACEITES ESENCIALES: (1)

Color: Estos compuestos se presentan más o menos coloreados cuando están impuros, pero por lo general al estado puro son incoloros o debilmente coloreados. La luz y el aire les dan en el mayor número de los casos una coloración especial, pudiendo ser debilmente amarilla, verde, parda, rosada, o aún azulada. La coloración amarilla proviene de las resinas que se forman por oxidación; el rosado se debe a veces a la quinhidrona y el verde a la clorófila.

Olor y sabor: Por lo general tienen el olor de aquellas sustancias vegetales de donde han sido extraídas, pero a veces es distinto. Generalmente es más intenso y se percibe con más exactitud diluyendo el compuesto carbonílico en un solvente adecuado hasta que sea inodoro o debilmente oloroso. Así, hay muchas sustancias que al estado puro (concentradas) son inodoras, como la quinona.

Entre las sustancias de olor muy fuerte, pueden citarse las iononas, el aldehído benzoico, el para metoxi benzaldehído, etc. Algunos deben su olor al oxígeno del aire que genera compuestos olorosos, de otros de olor débil o inodoros; e inversamente otros pierden su aroma por contacto aereo como ocurre con el aldehído benzoico cuando se oxida a ácido benzoico, que es inodoro.

El sabor de los compuestos carbonílicos es por lo general fuerte, picante y tal como ocurre para el olor se percibe mejor cuando está diluido.

Estado físico: Son por lo general líquidos aceitosos a la temperatura ordinaria, pero se presentan también sólidos.

Solubilidad: Son muy poco solubles en agua, pero muy solubles en los solventes orgánicos tales como éter de petróleo, ligroína, vaselina, benceno, tolueno, acetona, alcohol metílico, etílico y homólogos superiores, éter, cloroformo, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, ácido acético glacial, aceites grasos, etc.

Densidad: Son por lo general más livianos que el agua, siendo su límite inferior no menor de 0,85.

Poder rotatorio e Índice de refracción: Muchas sustancias son ópticamente activas y casi todas muy refringentes.

Las principales constantes físicas de los aldehidos y cetonas así como también los puntos de fusión de los principales derivados sólidos que permiten su identificación, pueden consignarse en los dos cuadros siguientes, construídos en base a la obra de Guenther Essential Oils (2).

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Aldehidos saturados							
Formaldehido	CH ₂ O	30,03	- 21°	-	-	-	d ₂₀ 0,8153
Acetaldehido	C ₂ H ₄ O	44,05	20,8°	- 123,3°	n _D ¹⁸ 1,3302	-	d ₄ ⁰ 0,809
Propionaldehido	C ₃ H ₆ O	58,08	48,1°-49,1°	- 81	n _D ¹⁶ 1,3695	-	d ₄ ²¹ 0,8074
n-Butiraldehido	C ₄ H ₈ O	72,10	74,7°	-	n _D ²⁵ 1,3750	-	d ₄ ²⁵ 0,7988
n-Valeraldehido	C ₅ H ₁₀ O	86,13	103,4-103,7	- 91,5	n _D ²⁰ 1,39436	-	d ₄ ²⁰ 0,80952
Isovaleraldehido	C ₆ H ₁₀ O	96,13	88,5-89,5	-	n _D ²⁰ 1,39023	-	d ₂₀ ²⁰ 0,7945
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100,16	126-129	-	n ₄ ²⁰ 1,4039	-	d ₄ ²⁰ 0,8139
Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114,18	153-155	- 43,3	n _D ²⁰ 1,412-	-	d ₄ ¹⁵ 0,82162
Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128,21	171-173	-	n _D ²⁰ 1,42167	-	d ₅ ¹⁵ 0,827
Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142,23	185	-	n _D ¹⁶ 1,42452	-	d ₁₅ ¹⁶ 0,8277
Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156,26	207-209(°)	-	n _D ²⁰ 1,4287	-	d ₂₀ ²⁰ 0,8502

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.L.	α	D
Dodecanal	$C_{12}H_{24}O$	184,31	227-235	44,5	n_D^{20} 1,43704	-	d_4^{20} 0,8319
Octadecanal	$C_{18}H_{36}O$	268,47	38	-	-	-	-
<u>Aldehidos no saturados</u>							
Artemisal	C_8H_7O	71,10					
2 hexen-1-al	$C_6H_{10}O$	98,14	47-48	-	n_D^{18} 1,44602	-	d_4^{18} 0,8470
Citral a	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,4591		d_{20} 0,8595
Citral b	"				n_D^{20} 1,4900		d_{15} 0,891
Isocitral	"				n_D^{20} 1,4838		d_{15} 0,890
Citronelal(d)	$C_{10}H_{18}O$	154,24	203-204			$[\alpha]_D^{17} +12,30'$	d_4^{17} 0,8533
" (1)	"	"	205-208		n_D^{20} 1,44791	$\alpha_D -3,0'$	d_{15}^{15} 0,8567
<u>Aldehidos ternéricos cíclicos</u>							
Perilaldehido	$C_{10}H_{14}O$	150,21			n_D^{20} 1,50693	$\alpha_D -14,60'$	d_{20} 0,9645
" (1)	"	"	205-208		n_D 1,50746	$[\alpha]_D -14,60'$	d_{18} 0,9617
Felandral (d)	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,4910	$\alpha_D +36,36'$	d_4^{20} 0,9408

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Felandral (1)	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,4912	α_D^{20} -130 ^o -51'	d_{20}^{20} 0,9412
Mirtanal (d)	$C_{10}H_{14}O$	150,21	220-221		n_D^{20} 1,50302	α_D^{20} 13 ^o 13'	d_{15}^{15} 0,991
" (1)			220-221		n_D^{20} 1,50275	α_D^{20} - 15 ^o 20'	d 0,992
Safranal	$C_{10}H_{14}O$	150,21			n_D^{19} 1,5281		d_{19}^{19} 0,9794
Notriciclo- kasantalal	$C_{11}H_{16}O$	164,24	222-224		n_D^{20} 1,48393	α_D^{20} -38 ^o 48'	d_{20}^{20} 0,9938
<u>Aldehidos aromáticos</u>							
Benzaldehido	C_7H_6O	106,12	179 ^o		n_D^{20} 1,5460		d_{15}^{15} 1,049- 15 1,055
Cumaldehido	$C_{10}H_{12}O$	148,20	235,5		n_D^{20} 1,6901		d_{15}^{15} 0,9818
Fenil acet- aldehido	C_8H_8O	120,14	193-194		n_D^{20} 1,52536 n_D^{20} 1,53370		d_{15}^{15} 1,0315
Aldehido ci- námico	C_9H_8O	132,15	262 (1)	-7,5	n_D^{20} 1,61949	α_D^{20} 0	d_{15}^{15} 0,054- 15 1,058
Hidrocinnal- aldehido	$C_9H_{10}O$	134,17					d_{15}^{15} 1,03

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Aldehído salicílico	C_7H_6O	122,12	197	106	n_D^{25} 1,57017		d_{20}^{20} 1,1690
Para metoxi benzaldehído	C_8H_8O	136,14	247	2,5	n_D^{20} 1,571- 1,575		d_{15}^{15} 1,127- 1,130
Para metoxi cinnamalaldehído	$C_{10}H_{10}O_2$	162,18					d_0 1,137
Orto metoxi cinnamalaldehído	$C_{10}H_{10}O_2$	162,18	295(')	45,46			
Vainillina	$C_8H_8O_3$	152,14	285 en CO_2				
4 metoxi salicílalaldehído	$C_8H_8O_3$	152,14		410			
Metil vainillina	$C_9H_{10}O_3$	166,17	285	420	n_D 1,561		d 1,161
Piperonal	$C_8H_6O_3$	150,13	263	35-36			
Asaronaldehído	$C_{10}H_{12}O_4$	196,2		114			
<u>Aldehídos heterocíclicos</u>							
Furfural	$C_5H_4O_2$	96,08	161,7		n_D^{20} 1,5255		d_4^{20} 1,1594

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I. R.	α	D
Cetona alifáticas							
Acetona	C_3H_6O	58,08	56,5	-95,6	$n_D^{19,4}$ 1,36886		d_4^{20} 0,7912
Metil n-amil cetona	$C_7H_{14}O$	114,18	151,2		n_D^{30} 1,40439		d_4^{25} 0,8115
Etil n-amil cetona	$C_8H_{16}O$	128,21			n_D^{20} 1,41536		d_{15}^{15} 0,8254
Metil n-heptil cetona	$C_9H_{18}O$	142,23	195,3	-3,2	n_D^{22} 1,4175		d_4^{15} 0,82537
Metil n-nonil cetona	$C_{11}H_{22}O$	170,29	231,5- 232,5	12,1	n_D^{30} 1,42627		d_4^{20} 0,8260- 0,8263
Metil n-undecil cetona	$C_{13}H_{26}O$	198,34	263	29	n_D^3 1, 43175		d_4^{30} 0,82168
Diacetilo	$C_4H_6O_2$	86,09		-2,4	$n_D^{13,5}$ 1,39525		d_4^{20} 0,975
Metil heptenona β	$C_8H_{14}O$	126,19	173,174	-67,1	n_D^{14} 1,44345		d_{15}^{15} 0,8656

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
α metil heptenona	$C_8H_{14}O$	126,19	163				
2-6 dimetil 7 octe no 4 ona	$C_{10}H_{18}O$	154,24	185,86		n_D^{20} 1,4295	$[\alpha]_D^{20}$ 1°30'	d_{15}^{20} 0,8364
Taguetona	$C_{10}H_{16}O$	152,23	205-210		n_D^{20} 1,4395		d_{15}^{20} 0,8803
Taguetonas { Mircenona Ocimenona					n_D^{20} 1,5003		d_{15}^{20} 0,9033
Doremona	$C_{15}H_{26}O$	222,36			n_D^{20} 1,47160	α_D^{20} 3°30'	d_{20}^{20} 0,8765
<u>Cetonas terpenoides cíclicas</u>							
Criptona	$C_9H_{14}O$	138,20			n_D^{20} 1,4320- 1,4348	α_D^{15} -59°18' - α_D^{24} 65°24'	d_{15}^{15} 0,9472- d_{15}^{24} 0,9483
Mentona (d-1)	$C_{10}H_{18}O$	154,24	206-207		n_D^{25} 1,4692		d_{15}^{25} 0,8936
" (d)	"	"	"			$[\alpha]_D^{20}$ 25°42'	d_{18}^{18} 0,8950
" (l)	"	"	208-210		n_D^{20} 1,4504	$[\alpha]_D^{20}$ -29°36'	d_{20}^{20} 0,8946

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Carvo mentona (l)	$C_{10}H_{18}O$	154,24	206-207		n_D^{25} 1,4492		d_4^{25} 0,8936
Piperitona (d-l)	$C_{10}H_{16}O$	152,23	235-237		n_D^{20} 1,4845		d_{15} 0,9387
" (l)	"	"			n_D^{20} 1,4845	$[\alpha]_D^{20}$ -51,32°	d_{20} 0,9330
" (d)	"	"			n_D^{20} 1,4848	$[\alpha]_D^{20}$ 49,18°	d_4^{20} 0,9344
Carvotanacetona (d)	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,4796	$[\alpha]_D$ 58,18°	d_{30}^{30} 0,9306
" (d-l)	"	"			n_D^{20} 1,48056	$\alpha_D \pm 0$	d_4^{20} 0,9351
Pulegona	$C_{10}H_{16}O$	152,23	221-223		n_D^{20} 1,4864	$\alpha + 22,22°$	d_{15}^{15} 0,9406
Isopulegona	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,4667	$[\alpha]_D$ 34,2°	d_4^{20} 0,92085
Dihidrocarvona	$C_{10}H_{16}O$	152,23			n_D^{20} 1,47107	α_D -16,18°	d_{15}^{15} 0,9297
Alfa santolinanona	$C_{10}H_{16}O$	152,23					

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Beta santolineno- na	$C_{10}H_{16}O$	152,23					
Carvenona (d-l)	$C_{10}H_{16}$	152,23	232-233		n_D^{20} 1,48245		d_4^{20} 0,9266
Carvona (d-l)	$C_{10}H_{14}O$	150,21	230-231		n_D^{20} 1,5003		d_{15} 0,9645
" (d)	"	"	"		n_D^{20} 1,49952	$\alpha_D^{20} + 59,57'$	d_{15}^{15} 0,9645
" (l)	"	"	"		n_D^{20} 1,49988	$\alpha_D^{20} - 59,40'$	d_{15}^{15} 0,9652
Piperitenona	$C_{10}H_{14}O$	150,21			n_D^{20} 1,5294	$\alpha_D^{20} 0$	d_4^{20} 0,9774
Fenona (d-l)	$C_{10}H_{16}O$	152,23	193	-181-16	n_D^{20} 1,4702		d_{15}^{15} 0,9501
Fenona (d)	$C_{10}H_{16}O$	152,23	193,5- 194	6°	n_D^{20} 1,4623	α_D^{20} 66,54'	d_4^{20} 0,9449
" (l)	"	"	193	6° 03		α_D^{23} -66,56'	d_{20}^{20} 0,948
Iso-fenona	"	"	193-194		n_D^{20} 1,46191	α_D^{20} - 8,20'	d_{15}^{15} 0,949

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
α Tujona	$C_{10}H_{16}O$	152,23	198-203		n_D^{20} 1,4539	$[\alpha]_D^{20}$ -11,935°	d_{20}^{15} 0,9152
β Tujona	"	"	"		n_D^{20} 1,4496-	α_D +68,916° +70,958°	d_{15}^{15} 0,9209- 1,5 0,9217
Alcanfor (d)	$C_{10}H_{16}O$	152,23	207	179,4- 179,5		α_D^{20} +44,913°	d_{20}^{15} 0,9840- 0,9860
" (1)	"	"	204	178,6		$[\alpha]_D^{20}$ -44,913°	d_{15}^{15} 0,9853
" (d-1)	"	"		178,8			
Canfenilona (d-1)	$C_9H_{14}O$	138,20	192	37	n_D^{20} 1,469		d_{20}^{15} 0,9880
" (d)	"	"	190	36		$[\alpha]_D$ +70,924°	
" (1)	"	"		37-38,5		$[\alpha]_D^{18}$ -58,939°	
Santenona (1)	$C_9H_{14}O$	138,20	193-195	58,61		$[\alpha]_D$ -4,24	

Nombre	Fórmula	F.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Umbelulona	$C_{10}H_{14}O$	150, 21			$n_D^{20} 1,48315$	$\alpha_D -38.951'$	$d_{20} 0,949$
Pinocanfona (1)	$C_{10}H_{16}O$	152, 23			$n_D^{20} 1,47421$	$\alpha_D -13.942'$	$d_{15}^{15} 0,9662$
Verbenona (d)	$C_{10}H_{14}O$	150, 21		9°, 8	$n_D^{20} 1,49649$	$\alpha_D -26.925$	$d_{20}^{20} 0,9764$
Pinocarvona (1)	$C_{10}H_{14}O$	150, 21		- 1° 8	$n_D^{20} 1,49498$	$\alpha_D -68.930'$	$d_{15}^{15} 0,9875$
Carona	$C_{10}H_{16}O$	152, 23	210 (°)		$n_D^{16} 1,478$	$[\alpha]_D -134.90'$	$d_{17}^{17} 0,955$
<u>Cetonas sesquiterpénicas</u>							
Atlantona	$C_{15}H_{22}O$	218, 33			$n_D^{20} 1,5181$	$\alpha_D -2.948'$	$d_{20} 0,9562$
Turnerona	$C_{15}H_{22}O$	218, 33					
Ar-turmerona	$C_{16}H_{20}O$	216, 31				$[\alpha]_D^{20} -82.913'$	$d_{20}^{20} 0,9634$
Eremofilona	$C_{15}H_{22}O$	218, 33		41°-42°	$n_D^{25} 1,5182$		$d_{25}^{25} 0,9994$

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
Cyperona	$C_{15}H_{22}O$	218,33			n_D^{25} 1,5283	$[\alpha]_D^{25} + 118,936'$ 5780	d_{25}^{25} 0,9946
Vetiverona (α y β)	$C_{16}H_{22}O$	218,33			n_D^{20} 1,5252	$\alpha_D + 74,90'$	d_{15}^{20} 1,002
Iononas							
α Ionona	$C_{13}H_{20}O$	192,29			n_D^{20} 1,4980		d_{20}^{20} 0,932
β Ionona	"	"			n_D^{20} 1,521		d_{17}^{20} 0,946
Xirona (natural)	$C_{14}H_{22}O$	206,32			n_D^{20} 1,5011	$\alpha_D + 40,90'$	d_{20}^{20} 0,939
Setonas aromáticas							
Acetofenona	C_8H_8O	120,14	202	19,5- 20,5	$n_D^{19,6}$ 1,53418		d_{20}^{20} 1,02810 4
P-metil acetofenona	$C_9H_{10}O$	136,14	215-220		n_D^{20} 1,5335		d_{20}^{20} 1,0016 4

Nombre	Fórmula	P.M.	P.E.	P.F.	I.R.	α	D
O-hidroxi aceto- fenona	$C_8H_8O_2$	136,14	215-220		n_D^{20} 1,5593		d_4^{20} 1,131
P-metoxi aceto- fenona	$C_9H_{10}O_2$	150,17	258	34,7	n_D^{25} 1,55439		d_{20}^{20} 1,0997
P-metoxifenil acetona	$C_{10}H_{12}O_2$	164,20	267-269	- 15°	n_D^{20} 1,5363		d_{17}^{17} 1,0707
d-1 metil 3 ci- clohexanona	$C_7H_{12}O$	112,17	169		n_D^{20} 1,4439	$[\alpha]_D^{15}$ 13,23,	d_4^{20} 0,9155
l-1 metil 4 ciclo- hexanona	$C_9H_{14}O$	138,20			n_D^{15} 1,47421		d_{15}^{15} 0,9435
Perilla cetona	$C_{10}H_{14}O_2$	166,21			n_D^{25} 1,4781	$[\alpha]_D^{24}$ -1,36,	d_{24}^{24} 0,9942
Angustiona	$C_{11}H_{16}O_3$	196,24			n_D^{20} 1,5092	$[\alpha]_D^{20}$ -5,34,	d_{20}^{20} 1,089
Dehidroangustiona	$C_{11}H_{14}O_3$	184,22			$n_D^{20,5}$ 1,5313	$[\alpha]_D^{20}$ -2,92,	d_{20}^{20} 1,103

Nombre	Fórmula	P.M.	P.M.	P.F.	I.R.	α	D
Jasmona	$C_{11}H_{16}O$	164,24			n_D^{23} 1,4979	$\alpha_D \pm 0^\circ$	d_4^{22} 0,8437
Leptospermona	$C_{16}H_{22}O_4$	266,33			$n_D^{19,5}$ 1,5000	$\alpha_D \pm 0^\circ$	d_4^{19} 0,81,0688
<u>Cetonas de anillo exociclo</u>							
Muscoca (I)	$C_{16}H_{30}O$	238,40			n_D^{17} 1,4802	$[\alpha]_D -13,1^\circ$	d_4^{18} 0,8212
Civetona (natural)	$C_{17}H_{20}O$	250,41		31*	n_D^{37} 1,4820	$[\alpha]_D \pm 0^\circ$	d_4^{37} 0,9125
Dihidroocivetona (natural)	$C_{17}H_{32}O$	262,43		59-61	n_D^{70} 1,4622		
Exaltona	$C_{16}H_{28}O$	224,37		63-65,5			
<u>Cetonas de constitución drososa</u>							
Santalona	$C_{11}H_{16}O$	164,24	214-215		n_D^{20} 1,50021	$\alpha_D -62,0^\circ$	d_{15} 0,9906
Parmona	$C_{13}H_{20}O$	192,29					

Nombre	Para nitro- fenil hidra- zona	Picrato de amino guanidina	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Para iodo benzoin hidrazona	Tiosemi- carbazo- na	Semi- carba- zona	Fenil se- nicarba- zona
--------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------	-------------------------	-------------------------------

Aldehidos saturados

Formaldehido	181-182		167	224			
Acetaldehido	128,5						
Propionaldehido	125		155	196			
Butiraldehido	91-92		123	201			
n-Valeraldehido	74-75		98	182			
Isopentanal			123	218-219			
Hexanal			106-107	148-149			
Heptanal			108	190-191			
Octanal	80		106	155			
Nonanal			96	135-136			

Nombre	Para nitro- fenil hidra- zona	Picrato de amino guanidina	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Para Iodo benzoi hidrazona	Tiosemi- carbaso- na	Semi- carba- zona	Fenil se- nicarba- zona
Decanal			104	151-152	99-100		
Dodecanal			106	90		105-105,5	
Octadecanal	101					108-109	
Artemisal			206-207(')				
2-hexen 1-el	137		196			172-173	
2-6 nonadien 1-el	95-97	189-190				156-158	99-100
n-2 decen 1-el						162	
n-2 dodecen 1-el						158	

Nombre	Para nitro- fenil hidra- zona	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Tiosemi- carbazo- na	Semi- carba- zona	Semi- oxama- zona	Fenil hidra- zona	Oxima
Citral		119-120	107-108		190-191		
Citronelal		76,5-78					
" (d)				83,5			
" (l)				91-92			
<u>Aldehidos ternéricos cíclicos</u>							
Perilaldehido				199-200		107,5	anti 102 sin 129
Felandral	169-170	202-203		204-205		122-123	87-88
Myrtanal (d)				220-221 (1)		71-72	
" (l)				213			69-70
Safranal		186	199-200	175			65
Hortricyclo- eksantalal				223-224		71-72	

Nombre	Para nitro- fenil hidra- zona	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Para Iodo benzoid hidrazona	Semi- carba- zona	Hidan- toina	Fenil hidra- zona	Oxima
--------	-------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------	-----------------	-------------------------	-------

Aldehidos aromáticos

Benzaldehido		237	220-231				
Cumaldehido	180	243		210-211			
Fenil acetal- dehido		121					
Aldehido ciná- mico	195	255					
Aldehido hidro- cinámico	122-123	149					
Salicilaldehido	227	262	214-215				
Para anisalaldehido	160-161	253-254		210			154
Para metoxi ci- namsaldehido							
Orto metoxi ci- namsaldehido				222		117	125-126
Vainillina	227	271		230	276		137-138

Nombre	Para nitro- fenil hidra- zona	2-4 dini- tre fenil hidrazona	Para iodo bensoil hidrazona	Semi- carba- zona	Semi- ozama- zona	Hidra- toina	Fenil- hidra- zona
4 metoxi salicil- aldehido							
Metil vainillina		261-262				182-183	121
Piperonal	201	266		234		207	
Asaronaldehido	234				249-250		
<u>Aldehidos heterociclicos</u>							
Furfural			236			97	75-76
<u>Cetonas</u>							
Acetonas	148-149	128	214-215				
n- amilmetil cetona		89		123			
etil n- amilcetona						117-117,5	
metil n-heptil cetonas	101-102						118-119
Metil n-nonil cetonas							63

Nombre	Para nitro fenil hi- drazona	2-4-dini- tro fenil hidrazona	Para iodo benzoi hidrazona	Tiose- micar- bazona	Semi- carba- zona	Fenil hidra- zona	Oxima
Metil n-undecil cetona	101 --102	69					56-57
Diacetilo		314-315			278-279		234 (')
<u>Cetonas no saturadas</u>							
Metil heptenona	103,5-104	81			136-138		
2-6 dimetil 7 oc- ten 4 ona					92,5		
Myrcenona					92-92,5		
Ocimenona					92-92,5		
Artemisiacetona					70-72		
Iscartemisiacetona					103-104		
Doremona					124		

Nombre	Para nitro fenil hi- drazona	2-4 dini- tro fenil hidra zona	Semi- carba- zona	Fenil semicar- ba zona	Seml- oxama- zona	Fenil hidra- zona	Oxima
--------	------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------	------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------

Cetona terpenicas ciclicas

Cryptona	160-169	132	185				
Mentona (d)			187-189				59
Mentona (l)			189				59
" (d-l)			185-186 161				81-82
Carvomentona (d-l)			174				105
Carvomentona (l)			194-195				97-99
Piperitona (d-l)			226-227 174-176				
Pulegona (d)		142	174			120-121	
Isopulegona			172-174			138-139	
Carvotanacetona		191-192	177-179			92-93	94-95

Nombre	2-4 dimi- tro fenil hidrazona	Para Iodo benzoi hidrazona	Semi- carbo- zona	3 nitro benzo- hidrazona	Hidra- tofina	Fenil hidra- zona	Oxina
Dihidrocarvona (d-l)			187-188				115-116
Santolinona α							190
β Santolinona					63-64		
Carvona			202-203 153-154		193-194	108	91-92
Carvona	189			162-163			92-93
<u>Terpana bicifolia</u>							
Fenona	140	168-169	182-183				160-165
Isofenona (d-l)	106-107		223-224			118-212	133
" (d) y (l)			221-223				82
Tujona α			186-188				

Nombre	Pura nitro fenil hi- drazona	2-4 di- tro fenil hidrazona	Tiose- micar- bazona	Semi- carba- zona	Fenil semicar- bazona	Fenil hidra- zona	Oxima
Tujona β		114-115		174-175			
Alcanfor (d-1)		164			171,5-172,5		120
Alcanfor (d)				247-248			119-159,6
" (1)							115
Canfenilona (d-1)				223-224		105-107	
" (d)				223-225		115-118,2	
" (1)				222-224			
Santenona α				225-226			
" β				222-224			
Umbelulona				240-243			169-170

Nombre	2-4 di- tro fenil hidrazona	Tiose- micar- basona	Semi- carba- zona	Fenil semicar- bazona	Semi- oxama- zona	Fenil hidra- zona	Oxima
Pinocanfona (d)			219				
" (l)			227				
Verbenona (d)			208-209				119-120
Pinocarvona (l)			350				
Carona (d-l)			173				
<u>Cetonas sesquiterpénicas</u>							
Ar-Turmarona	121-122						
Eremophilona		202-203					
Cyperona α	209-210	216					150,5
" β	218-219	207					138

Nombre	Para nitro fenil hi- drazona	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Tiose- micar- bazona	Semi- carbe- zona	Fenil semicar- bazona	Fenil hidre- zona	Oxima
Vetiverona		149					
"		190,5-191		228-229			
Iononas							
α ionona	113	120	121	107-108	186,5-187		89-90
β ionona	173	128,5-129	158	148-149	157,5-158		
Dihidro ionona				189-190			
Ironas			126-127			178-179	
χ ionona (natural)							

Nome	Para nitro fenil hi- drazona	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Para iodo benzoid hidrazona	Semi- carbe- zona	Hidra- toina	Fenil hidre- zona	Oxima
Catona aromáticas							
Acetofena		249-250	212	198-199	105		
Para metil aceto- fena		258-260	214	209-210			88
Orto hidroxiaseto- fena				209-210	109-110		
Para metoxiaseto- fena							
Para metoxifenil- acetona	195-195,5	220		182		I)79-79 II)61-62	
Catona varies							
d-1 metil 3 ei- cloxanona				182-183			41-43
l-1 metil 4 ace- tilocloxanona				156-156,5			
Perilla cetona				98-99			67
Jasmona				204-206			45
Leptospermona							118

Nombre	Para nitro fenil hi- drazona	2-4 dini- tro fenil hidrazona	Tiose- micar- bazona	Semi- carba- zona	Fenil semicar- bazona	Fenil hidra- zona	Oxima
--------	------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	-------------------------	-----------------------------	-------------------------	-------

Cetonas de anillo grande

Muscoona

134 158-160

Civetona

190-191

Dihidrocivetona

190-190,5 63-64

Exaltona

108-109 186-187

Cetonas de dudosa constitución

Santalona

174-176 74,5-75,5

Parmona

166-168

MÉTODOS DE AISLAMIENTO

Entre los métodos generales para determinar la función carbonilo, se eligen para efectuar una separación de aldehidos y cetonas, aquellos que reaccionan solo con una de las dos funciones, o bien producen reacciones distintas con los diversos compuestos, según las condiciones de trabajo.

Teniendo en cuenta que la función aldehido reacciona por lo general mejor y más rápidamente que la función cetona se emplean para aislar unos de otros, métodos en los cuales solo actúa la función aldehido.

Estos métodos a su vez comprenden dos grandes grupos, según sean reacciones de: 1) oxidación o 2) condensación, (3).

1) Método de aislamiento por oxidación:

El hidrógeno del grupo aldehídico es fácilmente oxidable a hidroxilo con formación de ácido. Las cetonas se oxidan con más dificultad y si son alifáticas generan dos ácidos al romper su cadena.

Se usan oxidantes suaves, como ciertas sales de metales pesados que constituyen la base de las reacciones de Tollens y Fehling. Muchos aldehidos se oxidan con el oxígeno del aire y cuando se trata de aldehidos aromáticos, se forman ácidos sólidos, que permiten ser identificados por su punto de fusión, equivalente de neutralización, etc.

Técnica: (4) En un matraz de 250 ml que contiene 3 gramos de OAg_2 se colocan más de cinco milimoles, pesados de aldehido, una canti-

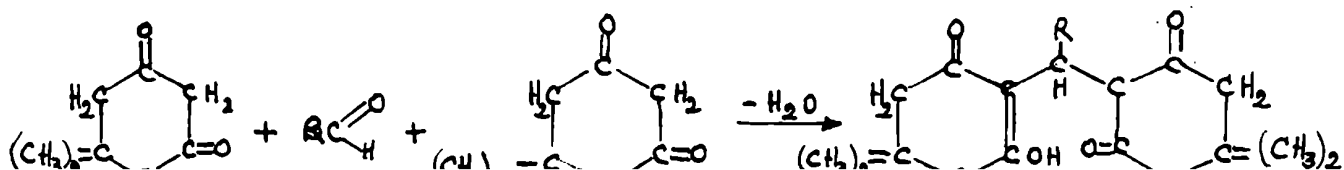
dad fija de cetona y 50 cm³ de agua destilada (o bien, si la muestra es insoluble en agua, 25 cm³ de agua y 25 cm³ de dioxano). Se tapa el matraz y se coloca en baño de 60° C. con un blanco paralelo. Se deja así una hora, agitando vigorosamente cada 5 o 10 minutos, después de lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente. Se agregan entonces 25 cm³ de HONa 0,5 N exactamente medidos y agua o dioxano, en cantidad suficiente para llevar el volumen a 100 cm³. Se agita una vez más, se filtra y se titulan porciones de 25 cm³ del filtrado, con ClH 0,1 N a la fenolftaleína. Debe tenerse en cuenta las contracciones de volumen por agregado de dioxano que son del 1 % para volúmenes iguales.

Puede también valorarse el líquido filtrado total, con ClH 0,2 N.

2) Métodos de aislamiento por condensación

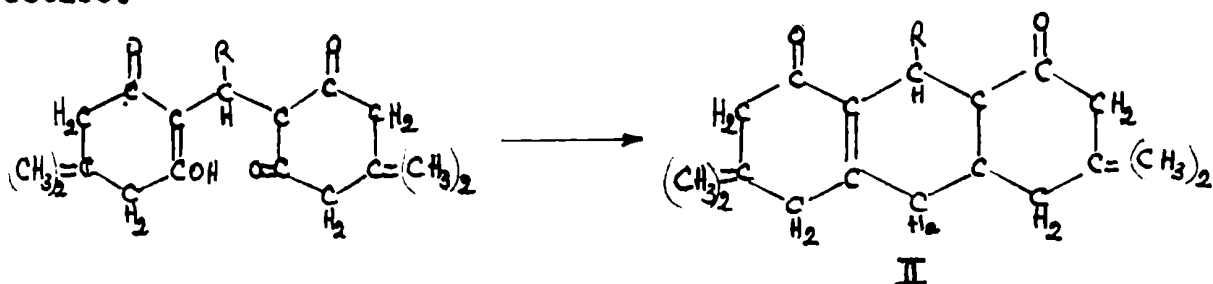
Los aldehidos tienden a polimerizarse más rapidamente que las cetonas, al punto que deben tomarse medidas para evitarla, cuando se quiere separarlos e identificarlos por medio de derivados. Las reacciones de condensación se cumplen generalmente en medio alcalino, como la aldolización y la reacción de Cannizaro. Por lo general son reacciones que se emplean para sintetizar compuestos.

Reacción de la dimedona: Los aldehidos se combinan con la 5-5 dimetil ciclohexano diona, para dar:



Este reactivo no reacciona en las mismas condiciones experimentales con las cetonas, por lo cual se lo puede emplear como reactivo específico para los aldehidos, con los que da productos cristalinos que pueden servir para identificarlos (I).

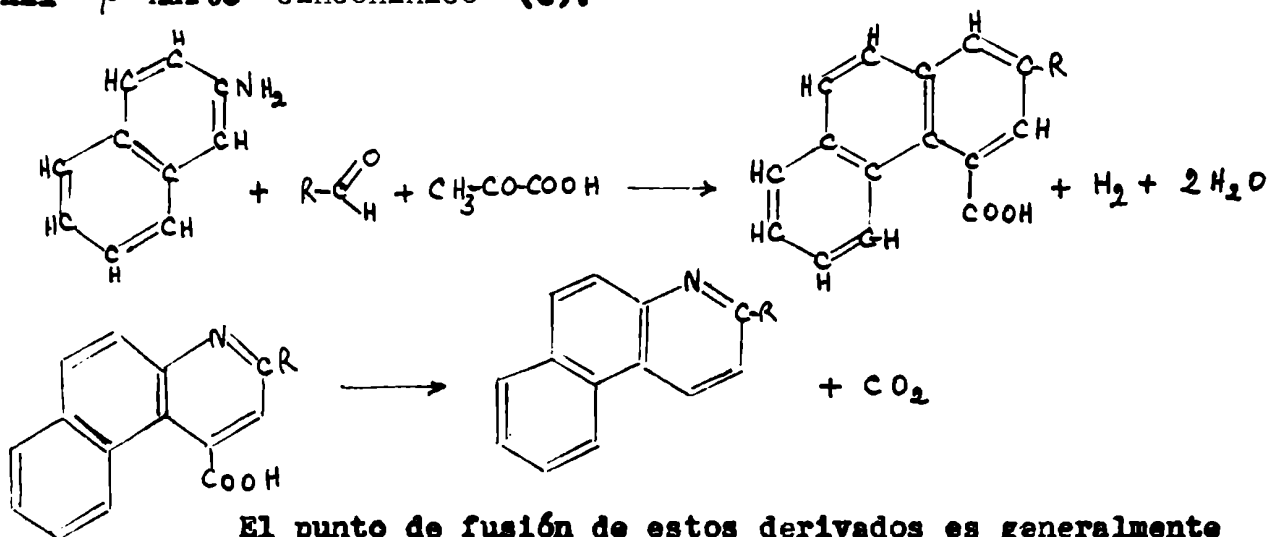
Son solubles en álcalis diluidos. A partir del derivado (I) se pueden obtener otro más condensado (II), por medio de agentes deshidratantes, tales como ácido sulfúrico y anhídrido acético.



El compuesto tipo II sirve también para identificar los aldehidos. La dimedona da, por lo tanto, dos derivados para cada aldehido. Estos productos son llamados anhidridos por Vorländer (5).

La técnica para preparar estos derivados es la siguiente: Se agrega el aldehido a una solución que contiene dos moles equivalentes de dimedona, en alcohol de 50 %; se calienta la mezcla y deja luego por dos o tres horas a temperatura ambiente hasta que precipita el derivado (I) en forma de cristales brillantes. Se separan estos cristales y se recrystalizan en un disolvente adecuado, como alcohol diluido. Si se usa alcohol absoluto en la reacción o recrystalización, se puede obtener el derivado II. Este último se puede obtener también calentando el I con ácidos minerales, ácido acético o anhídrido acético.

Reacción de Doebner: Se usa para distinguir aldehidos de cetonas y especialmente en aceites esenciales. La técnica para obtenerlas es hacer reaccionar las esencias con β naftil amina y ácido pirúvico en solución etérea o alcohólica, obteniéndose un ácido α alquil β nafto cinconínico (6).



El punto de fusión de estos derivados es generalmente alto ($200-300^\circ$). Cuando se los calienta por sobre su punto de fusión pierden anhídrido carbónico y dan bases orgánicas: la llamada α alquil (o aril) β nafto quinolina. Poseen también punto de fusión definido pero mucho más bajo ($50-100^\circ \text{C}$). El anhídrido carbónico se desprende del grupo ácido.

Las sales de plata, oro y platino dan también productos de adición que pueden ser usados para determinar el peso molecular equivalente del aldehido que se investiga.

En ausencia de aldehido, el ácido pirúvico da con la naftil amina el ácido α metil β naftocinconínico que funde a 310° y da por pérdida de anhídrido carbónico la base correspondiente que funde a 82° . La reacción no ocurre en presencia de aldehidos, formándose el derivado de éstas solamente.

La técnica de Doebner es la siguiente (7): se disuel-

ven en alcohol absoluto, un mol equivalente de ácido pirúvico y algo más de un mol equivalente del aldehído (o fracción rica en aldehído) y se agrega solución de un mol equivalente de β naftilamina en alcohol absoluto. Se calienta a reflujo durante más de tres horas y se enfría, obteniéndose así el ácido β naftocinconínico correspondiente cristalizado. Si no cristaliza bien se disuelve el precipitado en hidróxido de amonio, se filtra para quitar impurezas, y se neutraliza con ácido acético para precipitar el derivado nuevamente. Se lava con pequeña cantidad de éter y se recrystaliza en alcohol, éter o agua.

Doebner preparó los derivados correspondientes del citronelal, propionaldehído, acetaldehído, isopropilaldehído, isobutilaldehído, isovaleraldehído, heptanaldehído, aldehído alílico, crotonaldehído, aldehído tíglico, citral, furfural, anisaldehído, vainillina, piperonal y cuminal.

Reacción con ácido cianocacético: Tiemann ha ensayado esta reacción con ciertos aldehídos como citral y citronelal. Se basa en la siguiente reacción:

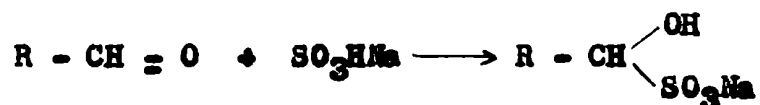


A veces dan derivados cristalinos de punto de fusión definido, que permiten una identificación después de aislados.

MÉTODOS PARA DETERMINACION CUANTITATIVA: (8)

Entre los métodos generales para determinar aldehidos y cetonas, cuatro se han aprobado como cuantitativos; tales son, el método del bisulfito, el método del sulfito, el método de la fenil hidradicina y el de la hidroxilamina.

Método del bisulfito: Se basa en la siguiente reacción:



Para la determinación se usan frascos especiales llamados de cassia que consisten en un matraz de más o menos 150 cm³ de cuello fino y graduado. En él se mezcla la substancia a determinar con el bisulfito, se calienta, se agita durante un tiempo, al término del cual se lee en el cuello, la columna que alcanza el resto de substancia sin reaccionar. Con esa lectura se determina la cantidad de compuesto carbonílico presente en la esencia.

Procedimiento: En un frasco de cassia se introducen 75 cm³ de solución acuosa saturada (40 %) de bisulfito de sodio y 10 cm³ exactamente medidos del aceite a analizar; se sumerge el frasco en agua hirviendo y se agita de tanto en tanto hasta que el compuesto de adición sólido se ha disuelto por completo. Se adicionan luego 25 cm³ de solución de bisulfito, se vuelven a agitar y se deja 10 minutos para que el aceite sin reaccionar se reúna. Luego se añade bisulfito para que el aceite entre en el cuello graduado y se lee en frío la columna alcanzada.

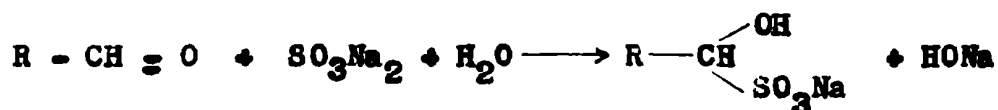
Para los cálculos se usan las siguientes fórmulas

% en volumen de aldehído o cetona = $10 \left(10 - n^{\circ} \text{ de cm}^3 \text{ sin reaccionar} \right)$

$$\% \text{ en peso } \approx \% \text{ en volumen } \frac{D_{15}^{15} \text{ del ald. o cet.}}{D_{15}^{15} \text{ del aceite}}$$

También puede usarse el bisulfito cuantitativamente, siguiendo la técnica de Parkinson (9).

Método del sulfito neutro: Es también un método de absorción cuya reacción química es:



Durante la reacción libera soda que debe neutralizarse convenientemente con un ácido en presencia de fenolftaleína. Ofrece la gran ventaja de tener un punto final neto (cuando no libera más soda y por consiguiente la fenolftaleína no enrojece) y de dar buenos resultados con ciertas cetonas que no reaccionan con el bisulfito.

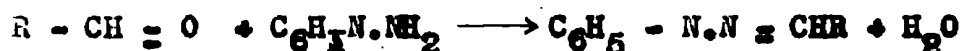
Procedimiento: En un frasco de cassia se introducen 75 cm³ de solución acuosa saturada (30 %) de sulfito de sodio, unas gotas de fenolftaleína y se neutraliza el álcali libre con acético al 50% en volumen; se añaden luego 10 cm³ exactamente medidos de la esencia, agitando viscosamente. Se sumerge el frasco en agua a abn-

llición, agitando y neutralizando el álcali libre de tanto en tanto hasta que la solución no enrojezca más a la fenolftaleína, después de lo cual se deja en el baño 15 minutos más para tener la seguridad de que la reacción ha terminado. Se agrega entonces sulfito de sodio en solución para poder medir el aceite sin reaccionar en el cuello, al enfriar. Para los cálculos se emplean las mismas fórmulas que para el bisulfito.

Este método es usado oficialmente en Estados Unidos (10) para determinar aldehído cinámico y carvona.

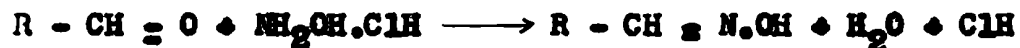
Método de la fenil hidrazona: Este método fué propuesto primeramente por Kleber (11). Se usa para citral en el aceite de limón.

La reacción química es:



Procedimiento: Se colocan 15 cm³ de aceite de limón en un Erlenmeyer de 250 cm³ tarado, se añaden 10 cm³ de una solución alcohólica de fenil hidrazina (1 en 10) y se deja estar 30 minutos a temperatura ambiente. Se añaden entonces 3 gotas de solución de naranja de metilo y se neutraliza el líquido con clorhídrico N/2. Si hay dificultad en el punto final, se usa técnica especial. Se lleva paralelamente un blanco. La diferencia entre los cm³ gastados por el blanco y el ensayo, multiplicada por 0,07609 da los gramos de aldehído calculados como citral.

Método de la hidroxilamina: Hay dos técnicas que se basan en la siguiente reacción:



Un método usa clorhidrato de hidroxilamina y titula el clorhídrico liberado en la reacción, en tanto que la segunda técnica usa el clorhidrato previamente neutralizado y después de reaccionar trata la mezcla con ácido standard. Este último se llama método de Stillman Reed (12).

Proceso standard: (13) En un frasco de saponificación de 100 cm³ se pesa exactamente una cantidad de aceite determinada, se añaden 35 cm³ de solución de clorhidrato de hidroxilamina, 0,5 N medida en bureta y se deja a temperatura ambiente hasta que reacciona totalmente. Luego se titula el clorhídrico liberado en la reacción con soda alcohólica 0,5 N. hasta que se obtiene el color verdoso de la hidroxilamina.

La solución de clorhidrato de hidroxilamina se prepara juntamente con el indicador que es el azul de bromofenol.

Métodos para identificación:

En estos métodos se busca la formación de compuestos sólidos, cristalinos, de punto de fusión definido, que permite una identificación.

Método con hidroxilamina (oximación): La función carbonilo reacciona con la hidroxil amina, dando oximas que sirven para caracterizar

el aldehído o cetona correspondiente, aunque a veces poseen punto de fusión muy bajo e son muy solubles. Los aldehídos reaccionan más rápidamente que las cetonas. La reacción es reversible, de modo que se debe evitar el contacto con soluciones fuertemente ácidas.

Técnica: Se disuelve un gramo de aldehído o cetona en cinco cm^3 de alcohol y se mezcla con una solución de un gramo de clorhidrato de hidroxilamina y dos gramos de acetato de sodio en 3 cm^3 de agua. Se debe agregar un poco más de alcohol si es necesario, para que el compuesto carbonílico quede en solución. Se calienta durante media o una hora, y por lo general al enfriar precipita la oxima.

Con los aldehídos alifáticos se usa acetato de sodio como agente tampón ; para los compuestos aromáticos conviene usar exceso de hidróxido de sodio y luego neutralizar para precipitar la oxima. Las cetoximas precipitan con más dificultad y requieren más tiempo de calentamiento a reflujo.

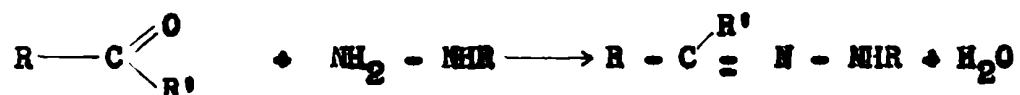
Cuando se requiere exceso de reactivo, como para algunos aldehídos y cetonas aromáticos, el mejor solvente es el alcohol. La oxima puede ser separada neutralizando cualquier exceso de hidróxido de sodio y diluyendo con agua; las oximas muy solubles se extraen con éter.

Shriner y Fuson (14) proponen el uso de 5 cm^3 de piridina y 5 cm^3 de alcohol absolute por un gramo de aldehído o cetona y un gramo de clorhidrato de hidroxilamina. Luego eliminan los disolventes por evaporación, trituran el residuo con agua fría, filtran y recristalizan.

Se puede regenerar el compuesto carbonilo de la oxima, en general, calentando con un ácido diluido, como sulfúrico, y se-

parando el producto original por destilación o extracción. Se aislan así la jasmóna, pinocanfona y mentona.

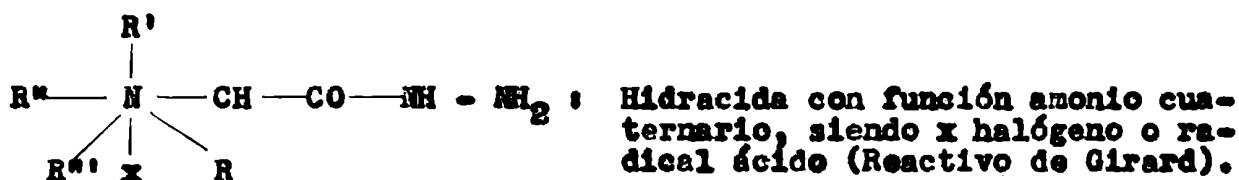
Métodos con derivados de la hidracina: Se usan por lo general hidracinas substituídas en vez de hidracina, reaccionando así:



La substitución de un hidrógeno de la hidracina por distintos radicales conduce a compuestos distintos que se usan según convengan a los fines de la identificación de los aldehidos o cetonas. Las hidracinas substituídas que se usan con tal fin son:

$R-NH-NH_2$: Hidracinas substituídas (fenil, para nitrofenil y 2-4 dinitrofenil)

$R-CO-NH-NH_2$: Acil hidracinas o hidracidas.

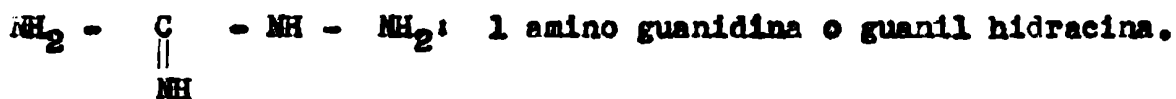


$\begin{array}{cccc} H_2N & - & CO & - & NH & - & NH_2 \\ 4 & & 3 & & 2 & & 1 \end{array}$: Semicarbácida, o carbamil hidracina o hidracina carboxilamina

$R - NH - CO - NH_2$: Semicarbácida substituída en posición 4:

$\begin{array}{cccccc} NH_2 & - & CO & - & CO & - & NH & - & NH_2 \\ 5 & & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \end{array}$: Semioxamácida o amida hidrácida del ácido oxálico

$R - NH - CO - CO - NH - NH_2$: Semioxamácida substituída en posición 5.



Método de la fenil hidrazona: Se disuelve el aldehído o cetona en pequeña cantidad de alcohol y se agrega a un exceso de solución de fenil hidracina. Esta última se prepara disolviendo un gramo de clorhidrato de fenil hidracina y 1,5 gramos de acetato de sodio en 10 cm³ de agua. La mezcla, con la función carbonílica, se calienta sobre baño de agua durante treinta minutos, agregando alcohol si se necesita mantener en solución el aldehído o cetona. A veces al enfriar, precipitan las fenil hidrazonas como aceites. Para recristalizarlas se usa alcohol concentrado o diluido, benceno, éter de petróleo o agua.

Se regenera el aldehído o cetona en general; calentando la fenil hidrazona con ácido diluido.

Muchas fenil hidrazonas con pérdida de amoníaco tienden a transformarse en derivados del índol. Los hidroxil aldehídos o cetonas reaccionan con dos moles de fenilhidrazonas y dan osazonas.

Las fenil hidrazonas cristalizan con dificultad y dan derivados de bajo punto de fusión, por lo cual se prefieren las para nitro fenil hidrazonas o mejor aún las 2-4 dinitro fenil hidrazonas.

Método de la para nitro fenil hidrazona: Se disuelven cantidades equimoleculares del aldehído o cetona y de para nitro fenil hidracina en ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante 15 a 30 minutos. Generalmente el derivado precipita al enfriar o por

dilución cuidadosa con agua. Se separan así los cristales y se recristalizan en alcohol, ácido acético o nitrobenzeno.

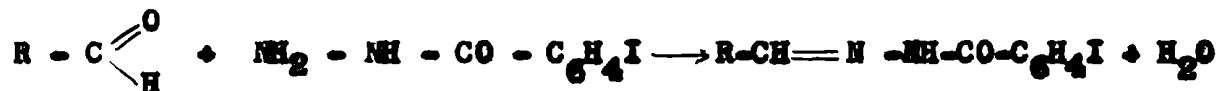
Método de la 2-4 dinitrofenil hidracina (15): Según Shriner y Fuson se prepara una solución del reactivo usando 0,4 gramos de 2-4 dinitrofenil hidracina a la que se agregan 2 cm³ de ácido sulfúrico concentrado; luego se agrega gota a gota 3 cm³ de agua, agitando hasta solución completa. A la solución caliente se le agregan 10 cm³ de alcohol de 95°. Aparte se disuelven 0,5 gramos del compuesto carbonílico en 20 cm³ de alcohol de 95°, se le agrega la solución del reactivo y se deja a temperatura ambiente. Se deja estar durante 5 o 10 minutos y si no cristaliza se espera una noche. Se recristaliza en alcohol, ácido acético, acetato de etilo, xileno o nitrobenzeno.

Allen (16) ha dado el siguiente método para preparar la 2-4 dinitrofenil hidrazona: Se toman 5 cm³ de solución saturada de 2-4 dinitrofenil hidracina en alcohol (1 gramo de hidracina en 100 cm³ de alcohol), se añaden a una solución alcohólica del compuesto carbonílico y se calienta la mezcla a ebullición.

Se añade entonces clorhídrico concentrado gota a gota, se hierve durante 2 minutos y se agrega agua lentamente hasta que comienza la cristalización. Se filtra en frío y se cristaliza en alcohol, acetato de etilo, o cloroformo.

Otros derivados de este tipo, se preparan también con clorhidrato de para bromofenil hidracina, 1 metil fenil hidracina, amino guanidina o guanil hidracina, ortenitrofenil hidracina, meta nitrofenil hidracina, 2-4-6 trinitrofenil hidracina.

Método de la para iodo benzhidracida:

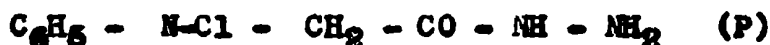


Se preparan fácilmente y dan derivados de alto punto de fusión. Para prepararlos se sigue la técnica de Sah y Hsi (17), por la cual se disuelven aproximadamente 0,3 g. de para iodo benzhidracida y un pequeño exceso de la cantidad equimolecular del compuesto carbonílico en 5 o 10 cm³ de alcohol de 95°. Se agregan dos gotas de ácido acético glacial que actúan como catalizador y se calienta a reflujo durante 10 o 15 minutos. Al enfriar, generalmente cristaliza el derivado y si éste no ocurre, se evapora parte del disolvente. Los cristales se purifican recrystalizando en alcohol de 95°, 50°, metanol, benceno o éter de petróleo.

Se usan también otras hidracidas, tales como la orto bromo benzhidracida, (18) para nitro benzhidracida (19), β naphthidracida (20), oxanil hidracida (21), etc.

Hidracidas con función amonio cuaternario: Estos derivados tienen la particularidad de ser solubles en agua, pudiendo así separarse de los que no lo son.

Girard y Sandulescu (22) usan los siguientes reactivos:



llamados respectivamente cloruro de trimetilamonio acetohidracida y cloruro de piridinín-acetohidracida, que con los aldehidos y ma-

chas cetonas forman derivados rápida y cuantitativamente.

Para regenerar el compuesto carbonílico, se hace una hidrólisis ácida del derivado.

La velocidad de reacción depende de la estructura del aldehído o de la cetona pudiendo establecerse el siguiente orden decrecientes:

metilalquilo > alicíclico > metilarilo > diarilo

En base a esto se separan aldehídos de cetonas y ciertos aldehídos o cetonas entre sí.

El reactivo (T) se prepara tratando hidrato de hidracina con ésteres de betaina y el (P) reemplazando la trimetilamina por piridina (23).

Método general para obtener estos derivados: Se disuelve el compuesto carbonílico (o producto que lo contiene) en alcohol absoluto y se agrega ácido acético glacial en proporción del 10% del alcohol. Se agrega entonces un ligero exceso de la cantidad necesaria del reactivo y se calienta a reflujo durante hora u hora y media. Se enfría y se vuelca en mezcla frigorífica que contiene carbonato de sodio suficiente para neutralizar 9/10 del ácido acético. La concentración final del alcohol no debe pasar del 10%. Se obtienen así las condiciones óptimas de pH y de concentración de alcohol. Se extraen luego con éter o un disolvente no hidroxílico, los compuestos no carbonílicos.

Para regenerar el aldehído o cetona, se lleva la solución a normalidad con un ácido mineral (clorhídrico o sulfúrico), dejando estar a temperatura ambiente durante cuatro horas y separan-

de luego el compuesto carbonílico con éter.

Si se forman emulsiones, se recomienda el reactivo (T).

Lederer informa (24) sobre la formación de azinas a partir de aldehidos aromáticos en presencia de reactivos T y P de Girard.

Método del sulfonato - N-metil- β carbohidracida piridin para te-lueno: Para obtener derivados solubles en agua Allen y Gates (25) recomiendan la siguiente técnica: se calienta a reflujo una mezcla de 3,2 gramos (0,01 mol) del reactivo y 0,01 mol del compuesto carbonílico con 15 cm³ de alcohol absoluto durante 15 minutos. Al enfriar cristaliza el derivado, que es separado por filtración, recristalizándose en alcohol o alcohol-éter en partes iguales.

Método de la semicarbazida y semicarbazidas substituidas: A una solución acuosa de semicarbazida se agrega una cantidad equimolecular de acetato de sodio y a esta solución se le añade una cantidad ligeramente menor que la equimolecular de aldehido o cetona. Si es necesario se agrega alcohol para obtener una solución clara. Por lo general el derivado cristaliza de inmediato, pero a veces tarda y otras se requiere calentar. Se purifica recristalizando en agua, alcohol o acetona. Puede también remplazarse el acetato de sodio por piridina (26).

Se pueden también preparar las 4 fenil semicarbazonas, con la siguiente técnica: se hace una solución con 0,5 gramos de 4 fenil semicarbazida en 5 cm³ de alcohol y acidifica con gotas de ácido acético. Se agrega una solución que contenga el equivalente

mol de aldehído o cetona en 5 cm³ de alcohol, la mezcla se calienta durante unos minutos a baño maría y se filtra en caliente. Al enfriar cristaliza el derivado aunque a veces conviene diluir con agua. Se purifica recristalizando en alcohol puro o diluido.

Otros derivados importantes de este grupo son las tiosemicarbazonas que se preparan así: se disuelve el aldehído o cetona en alcohol y se añade una solución concentrada de tiosemicarbazida en agua; la mezcla se calienta y al enfriar precipita la tiosemicarbazona. Se purifica recristalizando en alcohol diluido o agua.

Método con cianuro de sodio o potasio y carbonato de amonio (Hidantoinas): Se disuelven 0,02 moles del compuesto carbonílico en 50 cm³ de alcohol de 50°; se agregan 9,1 gramos (0,08 moles) de carbonato de amonio y 2,6 gramos (0,04 moles) de cianuro de potasio. Se calienta la mezcla en un matraz con refrigerante a reflujo a 58°-60° durante dos horas. Se concentra el volumen a 2/3 del inicial y se enfría en baño de hielo. Separan así las hidantoinas que se recristalizan en alcohol acuoso (27).

Hay casos en que no separa la hidantoína, porque se disuelve en agua, o son hidantoinas de compuestos carbonílicos de bajo peso molecular. En tales casos se acidifica con clorhídrico que inicia la cristalización. Deben tomarse precauciones por el desprendimiento de cianhídrico.

Determinación de las características físicas de 8 aldehidos y 6 estero-
nas presentes en aceites esenciales.

El método característico para la identificación de compuestos orgánicos es el molecular analítico; en él se determinan propiedades físicas relacionadas con la constitución y la magnitud de la molécula, entre ellas principalmente el punto de ebullición, el punto de fusión, la densidad, el índice de refracción y la forma cristalina.

Las constantes usualmente utilizadas para identificar un compuesto definido son la temperatura de ebullición para los líquidos y la temperatura de fusión para los sólidos. Estas dos constantes físicas se eligen como criterio de pureza por las razones siguientes:

- 1º) Las dos temperaturas se determinan rápidamente no requiriéndose aparatos especiales.
- 2º) La constancia de esas temperaturas durante el lapso de cambio de estado, es uno de los criterios más seguros de la pureza del cuerpo.
- 3º) La presencia de una impureza, aún en pequeña proporción, favorece una notable alteración en los puntos de fusión y ebullición de un cuerpo puro (28) (29).

En el estudio de los aceites esenciales y de sus componentes, se consideran también la determinación del índice de refracción y de la densidad.

Determinación de la temperatura de ebullición de un líquido: En caso necesario, el líquido es previamente privado de todo vestigio de humedad por contacto con deshidratantes convenientes: cloruro de calcio fundido, si se trata de sustancias indiferentes; carbonato de potasio desecado, por lo general, si se trata de alcoholes; sulfato de sodio, si se trata de sustancias delicadas. Se introduce en un balón de destilación munido de un termómetro y unido a un refrigerante, y se destila lentamente, colocando en el balón un fragmento de porcelana porosa o bolitas de vidrio para evitar recalentamientos; la fijezga del termómetro durante la destilación es un índice de la pureza de un líquido, pero la determinación del punto de ebullición proporciona solamente una prueba problemática de la presencia de una determinada sustancia ya que una mezcla de dos líquidos distintos, de igual punto de ebullición, destilan a la misma temperatura.

En esos casos se determinan también la densidad y el índice de refracción, constantes que presentan valores característicos para cada sustancia, susceptibles de ser determinados con exactitud y que proporcionan la prueba de la presencia o ausencia de la sustancia buscada.

Si el líquido hierve a temperatura elevada y sufre descomposición a dicha temperatura, se le destila a presión reducida; en este caso se consignan simultáneamente la presión y temperatura de ebullición.

Determinación del punto de fusión (32) (33): Dado que los compuestos orgánicos son obtenidos generalmente por cristalización, es indispensable, antes de determinar su punto de fusión, eliminar toda

traza de disolvente y secarlo cuidadosamente. Para ello, el cuerpo en experiencia es colocado en una estufa a temperatura conveniente o en un desecador a vacío constante con ácido sulfúrico.

Se debe comprobar, que la temperatura de fusión no varía después de una nueva cristalización, pues una elevación de dicha temperatura, indica una purificación incompleta.

En resumen, la determinación del punto de fusión permite distinguir un cuerpo puro de una mezcla entética, que funde a punto fijo, debiendo purificarse esta última por una nueva cristalización.

Se emplea por lo general, el método llamado del tubo capilar (34). Trazas de la sustancia seca, finamente pulverizada, son introducidas en un tubo de vidrio (de un mm. de diámetro aproximadamente, cerrado en un extremo), hasta una altura aproximada de 3 mm. El tubo es adosado a un termómetro de manera que la sustancia quede a la altura del bulbo y el conjunto es introducido en un baño de ácido sulfúrico concentrado o de solución sulfúrica de sulfato de potasio, calentando progresivamente.

Se anota la temperatura del termómetro en el momento en que la sustancia se transforma en un líquido transparente. Dicha temperatura debe ser corregida por columna emergente para lo cual debe utilizarse la gráfica dada por (35) o bien la fórmula

$$0,00016 N (T - t)$$

siendo 0,00016, el coeficiente de dilatación aparente del mercurio;
N el número de grados de la columna termométrica que quedan fuera del líquido;

T la temperatura leída

y t la temperatura del ambiente en que se hace la determinación.

Al lado de los cuerpos que presentan un punto de fusión real, existen otros que se descomponen en el momento de fundir. Para las sustancias fácilmente sublimables, debe emplearse un tubo capilar cerrado en ambos extremos.

Determinación de la densidad de los líquidos (36) (37): Es una constante física indispensable para caracterizar un cuerpo, pudiendo valorarse:

- 1ª) Determinando el peso p de una cierta cantidad de líquido y el peso p' de un mismo volumen de agua, a la misma temperatura.
- 2ª) Midiendo los pesos p y p' que tiene un sólido cuando se introduce sucesivamente en el líquido estudiado y en el agua, ambos mantenidos a la temperatura t .

Si m_t es la masa específica del agua a la temperatura t y d_t la densidad buscada a la misma temperatura, se tiene:

$$d_t = m_t \cdot \frac{p}{p'}$$

Para aplicar el primer método se utiliza el picnómetro; en el segundo caso, se emplea la balanza de Mohr-Westphal, que tiene la desventaja de requerir grandes cantidades de sustancias. Siendo necesario asegurar la tercera cifra decimal, los densímetros no deben ser usados.

El picnómetro cónico de unos 10 ml de capacidad, ofre-

Medida de índice de refracción (38): En el caso de líquidos, incluyendo entre ellos las soluciones, se emplean refractómetros, fundados en la utilización de la refracción total o del ángulo límite. El tipo de Abbé (°), con un rango de 1,3 a 1,7 es recomendable para los análisis de aceites esenciales y sus componentes, pudiéndose ajustarse convenientemente la temperatura y requiriéndose solo pocas gotas de la substancia para efectuar la lectura.

Cuando son conocidas las lecturas del índice de refracción y de la escala del prisma compensador, puede calcularse la dispersión de la substancia a la temperatura de la lectura mediante la fórmula:

$$n_D - n_C = A + B.C.$$

donde n_D y n_C son los índices determinados

y A, B, C son valores dados por las tablas de Abbé.

A y B dependen del índice de refracción; en tanto que C, está dado con la lectura de la escala compensadora.

El valor $n_D - n_C$ nos permite, conociendo la densidad de la substancia, calcular 1° la dispersión específica, mediante la fórmula

$$\frac{n_D - n_C}{D} \cdot 10^4$$

y 2°) el número de Abbé, por la fórmula

$$\frac{n_D - 1}{n_D - n_C}$$

(°) Para la discusión de la teoría implicada y para una descripción de los instrumentos, ver (39) (40).

En los aldehidos y cetonas estudiados, se determinaron la densidad e índice de refracción en los líquidos y el punto de fusión en los sólidos, hallándose en general valores concordantes con los tabulados (substancias puras). En los casos en que así no fué, se los sometió a destilación al vacío o sublimación, con el fin de purificarlos, determinándose luego nuevamente sus constantes físicas.

Nombre	Indice de refracción teórico	Indice de refracción obtenido	Densidad teórica	Densidad obtenida	Punto de fusión teórico	Punto de fusión obtenido
Vanilina					81-82	82
Halotropina					35-36	36
Aldehido salicílico	1,57368	1,5753	1,1669	1,2082		
Cátral	1,482-1,488	1,4887	0,892-0,895	0,891		
Aldehido cíngico	1,61949	1,6235	1,054	1,0531		
Aldehido decílico	1,4287	1,4620	0,8502	0,8901		
Para metoxiben- saldehido	1,577-1,575	1,5708	1,123	1,1275		
Aldehido bencílico	1,544-1,546	1,545	1,042-1,055	1,047		
Acetofenona	1,534	1,533	1,026	1,0288		
Bicrona	1,521	1,5125	0,946	0,950		
Fenona	1,4623	1,4613	0,9449	0,944		
Alcanfor					175-176	175
Pulagena	1,4864	1,4883	0,8405	0,9405		
Mentona	1,4504	1,4508	0,894-0,899	0,899		

Nombre	Dispersión $\frac{n_D - n_C}{D}$	Dispersión específica $\frac{n_D - n_C}{D} \times 10^4$	Número de Abbe $\frac{n_D - 1}{n_D - n_C}$
Aldehído salicílico	0,01022	84,79	55,67
Citral	0,01453	165,38	33,66
Aldehído cinámico	0,04202	399,07	14,81
Aldehído decílico	0,00972	114,32	30,10
Para metoxi benzal- dehído	0,02809	249,23	20,26
Aldehído benzóico	0,015434	149,83	35,32
Acetofenona	0,019522	199,75	27,26
β ionona	0,015478	147,34	38,88
Fenolona	0,008476	89,55	54,81
Fullegona	0,03941	440,33	11,44
Mentona	0,03428	366,07	14,19

APLICACION DE METODOS DE AISLAMIENTO

Método de la hidroxilamina aplicado a la resolución de mezclas:

Observando el comportamiento de los distintos aldehidos y cetonas frente a la hidroxilamina se deduce que el método de Bryant Smith (41) podría ser aplicado con éxito a la resolución de mezclas de dos componentes.

En efecto, teniendo en cuenta que algunos compuestos carbonílicos reaccionan totalmente en forma casi instantánea, y de igual manera a temperatura ambiente que a ebullición, en tanto que otros requieren, para una total oximación, períodos de tiempo relativamente largos y temperatura de ebullición, pueden elegirse los componentes de la mezcla de tal manera, que haciendo dos determinaciones y aplicando fórmulas convenientemente deducidas, puede conocerse el porcentaje de cada componente carbonílico presente.

Tales son las apreciaciones enunciadas por los Dres. Adolfo L. Montes y Ernesto C. Grandolini, en su trabajo " Aplicación del método de Bryant y Smith a la determinación de aldehidos y cetonas" (42).

En dicha publicación, llamando:

- Y = porcentaje de substancia que reacciona en forma distinta a 20° C y a ebullición
- PM_Y = peso molecular de Y
- X = porcentaje de la substancia que reacciona con igual rendimiento a ambas temperaturas
- PM_X = peso molecular de X
- $x_1 = x_2$ = ml de álcali 0,5 N de las valoraciones m_1 y m_2 que corresponde a X
- $y_1 = y_2$ = ml de álcali 0,5 N de las valoraciones m_1 y m_2 que corresponde a Y.

ml_1 y ml_2 = ml de álcali 0,5 N gastados para neutralizar el ClH liberado en la oximación de ambas sustancias a 20° C y a ebullición respectivamente.

v = volumen o peso de la mezcla usado en la determinación

x_1' = x_2' = coeficientes de rendimiento de oximación de la sustancia X a 20° C y a ebullición.

y_1' y_2' = coeficientes de rendimientos de oximación de la sustancia Y a 20° C. y a ebullición.

Y basándose en las ecuaciones

a) $ml_1 = x_1 + y_1$

$ml_2 = x_2 + y_2$

b) $ml_2 - ml_1 = y_2 - y_1$

c) $y_1' Y = y_1 \frac{P.M._Y}{20 v}$

se llega a :

$$Y = \frac{ml_2 - ml_1}{y_2' - y_1'} \cdot \frac{P.M._Y}{20 v}$$

$$X = ml_1 - \frac{y_1'}{y_2' - y_1'} \cdot (ml_2 - ml_1) \frac{P.M._X}{20 v} x_1'$$

Las sustancias deben elegirse de tal manera que reaccionen de manera muy distinta a 20° C y a ebullición.

En efecto, en este trabajo se han realizado mezclas

de sustancias que reaccionan con poca diferencia de rendimiento a 20° C y a ebullición, y en estos casos el método fracasó. Pero empleando dos sustancias, de las cuales una reacciona casi totalmente a 20° C y la otra requiere horas de ebullición a reflujo para su total oximación, el método se aplica con gran aproximación.

Así por ejemplo, las mezclas de: p-metoxi, benzaldehído - aldehído cinámico; vainillina- aldehído cinámico; heliotropina aldehído cinámico; fueron realizadas en este trabajo con resultados absurdos, al aplicar las fórmulas. En cambio se obtuvieron buenos resultados, según lo indicado por los autores citados, para mezclas de alcanfor con vainillina, con p-metoxibenzaldehído, con aldehído cinámico y heliotropina.

Tabla de valores con mezclas apropiadas para este método

	X	Y	y_1'	y_2'	m_1	m_2	Y	Alcanfor teor.
I	Vainillina	Alcanfor	5,7	100,1	7,7	18,3	64,6	63,4
II	P-metoxi benz.	"	"	"	14,3	24,6	46,7	48,6
III	Ald.cinámico	"	"	"	10,3	20,5	60,2	61,3
IV	Heliotropina	"	"	"	9,1	19,2	55,4	56,9

Método de Cannizaro aplicado a la resolución de mezclas:

Teniendo en cuenta que usando potasa bencílica los resultados son cuantitativos y que de acuerdo al trabajo de Palfray

y Sabetay (43) el método puede aplicarse a la separación de aldehidos de mezclas naturales y sintéticas, se ha ensayado en este trabajo, sobre cuatro mezclas de aldehidos y cetonas.

Cálculo:

Se efectúa empleando la siguiente fórmula:

$$x = \frac{(b - n) m}{1000}$$

donde:

- b = cm³ de SO₄H₂ N/2 gastados por el blanco = 18,8
 n = " " " " " " la muestra
 b-n = " " " " " " el aldehido
 x = gramos de aldehido encontrados en la muestra.

Mezcla	x	Y	b-n	m	x	x teórico	Rend. %	
I	Vainillina	Fenona	14,5	4,3	152	0,653	0,5	130,7
II	Heliotropina	Alcanfor	15,5	3,3	150	0,495	0,5	99
III	Para metoxi benz.	Pulegona	15,86	2,94	136	0,3998	0,56	71
IV	Aldehido cinámico	Mentona	15,1	3,7	132	0,422	0,53	92,7

Método del bisulfito de sodio aplicado a la resolución de mezclas

Considerando que el método del bisulfito (44) reacciona cuantitativamente con aldehidos y cetonas por separado, se intentó en este trabajo, el dosaje de mezclas de estos compuestos, expresando en este caso los resultados, como por ciento de fundión carbonilo total, presente.

Cálculo:

Se usa la siguiente fórmula:

$$\% \text{ carbonilo encontrado} = \frac{b \times 2,5 \times c \times m \times 100}{M \times a}$$

donde:

- a = gramos de muestra pesados
- b = cm³ de hiposulfito de sodio N/10 gastados en la titulación menos los cm³ gastados por el blanco.
- c = gramos de S₂O₃Na₂ contenidos en 1 cm³ de solución de hiposulfito
- m = peso molecular del carbonilo
- M = " " " hiposulfito

c = 0,0158

M = 158

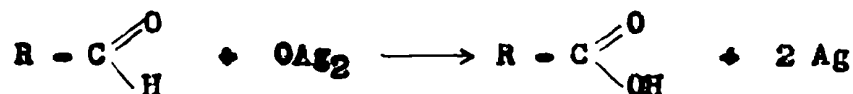
m = 28

Mezcla	X	Y	-C ₂ O teor.	b	a	C ₂ O pract.	R %
I	Heliotropina 0,5g 0,093 g -C ₂ O	Fenona 0,474 g. 0,087 g. C ₂ O	18,48	35,9- 16,4	0,5 + 0,474	14,1	77,7
II	Ald. salicílico 0,5834 g 0,133 g. -C ₂ O	Pulegona 0,4695 0,086 g. C ₂ O	20,9	41,4- 16,4	0,583 + 0,469	16,7	79,7
III	Ald. cinámico 0,829 g. 0,112 g - C ₂ O	Nonona 0,449 g. 0,881 g. C ₂ O	19,7	36,2- 16,4	0,112 + 0,881	14,2	72,1

Método del óxido de plata aplicado a la resolución de mezclas

La oxidación de aldehidos con óxido de plata se ha tomado como base de un nuevo macrométodo cuantitativo para la determinación de esa función (45).

De acuerdo a la ecuación



un mol de ácido se forma a partir de un mol de aldehido. La muestra que contiene el aldehido es tratada con óxido de plata en exceso a 60° y cuando la oxidación se ha realizado, los aniones orgánicos son convertidos en sales con la adición medida de HONa en exceso.

Luego se filtra el óxido de plata residual y se titula el excedente de soda con clorhídrico.

Se observa además que las cetonas no interfieren en este método (con la excepción de la ciclohexanona que reacciona debilmente); por eso se lo emplea en la resolución de mezclas de ese tipo.

Debe tenerse en cuenta además que los ácidos originariamente presentes en la muestra, consumen una cantidad equivalente de Alkali.

Técnica: Se pesa una cantidad de muestra tal que contenga un mínimo de 5 milimoles de aldehído y se añade a un matraz de 250 cm³ que contenga 3 g. de OAg₂ y se agregan 50 cm³ de agua destilada (ó 25 cm³ de H₂O y 25 cm³ de dioxano si la muestra es insoluble en agua). Se tapa, se coloca en un baño a 60° durante una hora agitando vigorosamente cada 5 o 10 minutos. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente, se agregan 25 cm³ de HONa 0,5 N exactamente medidos y agua o dioxano en cantidad suficiente para llevar el volumen a 100 cm³. Se agita, se filtra y se titula el filtrado o bien en porciones de 25 cm³ con ClH 0,1 N a la fenolftaleína o bien se dosa el total con ClH 0,2 N,

Cálculo:

Se hace en base a la siguiente fórmula:

$$x = \text{gramos de aldehído encontrado} = \frac{(b-a) \times c \times M}{M}$$

donde:

- a = gramos de aldehído teórico (puestos en la mezcla)
- b = cm³ de sol. de ClH 0,2 N gastados por el blanco
- n = " " " " " " " " " ensayo
- c = gramos de ClH contenidos en 1 cm³ de sol. 0,2 N
- M = peso molecular del aldehído

$$c = 0,0073$$

$$b = 18 \text{ cm}^3$$

$$M = 36,5$$

Los rendimientos obtenidos en este trabajo son muy bajos como lo indica el siguiente cuadro, pese a haberse ensayado repetidamente en distintas mezclas

Mezcla	X	Y	a	n	m	x	R
I	Ald. cinámico	Mentona 0,3 cm ³	0,758	7,6	132	0,274	36,1
II	Heliotropina	Alcanfor 0,3 g.	0,75	11,5	150	0,193	26
III	Vainillina	Fencona 0,5 cm ³	0,76	12,3	152	0,174	23

Método del sulfito aplicado a la resolución de mezclas (46)

En este método se trata la esencia con una solución saturada de sulfito sódico, que reacciona con la parte carbonílica de la misma, formando el derivado sulfitico dejando el resto del aceite libre e insoluble en agua.

Técnica: En un matraz de cassia de 150 cm³, se introducen 75 cm³ de solución acuosa saturada de sulfito de sodio. Se agregan unas gotas de fenolftaleína y se neutraliza el álcali libre con ácido acético al 50 %. Se introducen entonces 10 cm³ exactamente medidos, se agita y se sumerge en agua hirviendo agitando y neutralizando con acético de tiempo en tiempo, hasta que no haya más viraje al ro-

jo esperándose aún entonces 15 minutos.

Se agrega entonces sulfito de sodio neutralizado, para que la parte sin reaccionar aceitosa penetre en el cuello, y permita la lectura cuando esté frío.

Con esa lectura puede hacerse un cálculo del contenido en substancia carbonílica, aplicando las siguientes fórmulas (método de Burgess)(47)

% en vol. de ald. o cetona = 10 (10-vol. de aceite sin reaccionar)

% en peso " " " " = % en vol. $\frac{D_{15}^{15} \text{ ald. o cetona}}{15}$
 $\frac{D_{15}^{15} \text{ del aceite}}{15}$

En el presente trabajo se determinó también el peso de la parte carbonílica, separando el compuesto carbonílico, tratándolo con álcali para regenerar el aldehído o cetona, extrayendo éstos con éter y pesando el residuo restante al evaporar el éter.

Por otra parte se determinó el total del compuesto carbonílico por medio del clorhidrato de hidroxilamina, siguiendo el método de Bryant Smith (48).

Se citan en el presente trabajo dos aplicaciones de este método de las cuales la primera fué realizada en su trabajo de tesis " Composición química del aceite esencial de poleo (*Mentha pulegium*) original de Misiones" por el doctor Ernesto L. Bechstein, quien tuvo la gentileza de facilitarme sus datos. Estos son:

I : % en vol. de pulegona cetona = 83 - 83,5
" en peso " " " = 83,5 - 84

Determinación por el método de Bryant Smith 83.0 <

II : En este trabajo se realizó la determinación cuantitativa de carvona en la esencia de eneldo . Dicho ensayo fué realizado por cuatro caminos diferentes: 1) Siguiendo el método volumétrico citado, que dió una lectura de 4,8 cm³ en el cuello del frasco de cassia. De acuerdo con las fórmulas:

$$\% \text{ en volumen de carvona} = 10 (10 - 4,8 \text{ cm}^3) = 52$$

$$\% \text{ en peso} \quad " \quad " \quad = 52 \times \frac{0,966}{0,9103} = 55,2$$

2) Por otra parte aplicando el mismo método, dejando enfriar, separando por filtración los cristales blancos, perfectamente formados del compuesto sulfítico y pesándolos después de secados en estufa a 100° C. se obtuvo el siguiente peso: 8,611.

Aplicando la fórmula:

$$\% \text{ en peso de carvona} = \frac{b \times m \times 100}{M \times a}$$

donde

a = gramos de esencia total puesta inicialmente

b = " " compuesto sulfítico pesado

m = peso molecular de la carvona

M = " " del compuesto sulfítico

En nuestro caso:

a = 9,102 g.

b = 8,611 g.

m = 150

de donde:

$$\% \text{ en peso de carbono} = \frac{8,611 \times 150 \times 100}{253 \times 9,102} = 55,8$$

3) Se realizó también el mismo método, tratando el compuesto sulfúrico con álcali fuerte a fin de regenerar la cetona, que fué disuelta en éter para aislarla, después de lo cual se evaporó el éter y se pesó la carbono. Los rendimientos fueron muy bajos.

4) Por último se determinó también la carbono en esencia de eneldo por el método de Bryant Smith, con los siguientes resultados:

Usando la fórmula:

$$\% \text{ en peso de carbono} = \frac{b \times y \times m}{20 \times a}$$

donde:

b = cm³ usados en la titulación

f = factor de la sol. de HONa 0,5 N

a = gramos de aceite de eneldo total

m = peso molecular de la carbono

en nuestro caso:

$$b = 9,6 \text{ cm}^3$$

$$y = 0,7$$

$$a = 0,9103$$

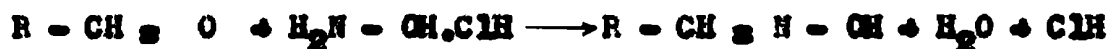
$$m = 150$$

Luego

$$\% \text{ en peso de carbono} = \frac{9,6 \times 0,7 \times 150}{20 \times 0,9103} = 55,8$$

APLICACION DE METODOS DE DETERMINACION CUANTITATIVA

Método de dosage con clorhidrato de hidroxilamina: La reacción química en que se basa es:



Todo aldehído o cetona reacciona con el clorhidrato de hidroxilamina de tal manera que libera una molécula de clorhídrico por cada grupo carbonilo presente. Titulando entonces el ácido clorhídrico puesto en libertad al cabo de la reacción, se establece con exactitud el porcentaje de aldehído o cetona presente.

En ciertos casos como el del alcanfor, la reacción es particularmente lenta y se encuentra además limitada por un equilibrio. Con el objeto de neutralizar el clorhídrico formado en el curso de la reacción, se propuso primeramente la adición de un álcali y se eligió el bicarbonato de sodio tal como lo indican los trabajos de Walther (49).

El método es el siguiente: se tratan 1 o 2 gramos de aldehído o cetona con 35 cm³ de solución 2 N de clorhidrato de hidroxilamina en alcohol al 80%, añadiendo además 2 gramos de bicarbonato. Se hace hervir a reflujo y una vez terminada la reacción, se deja enfriar. Se añaden 6 cm³ de clorhídrico concentrado, se lleva a 500 cm³, se filtra y se separan 50 cm³ del filtrado. Estos se neutralizan al naranja de metilo con hidróxido de sodio N y se titula el clorhidrato de hidroxilamina restante con hidróxido de sodio N/10 en presencia de fenolftaleína. Posteriormente se modificó el método de Walther reemplazando el bicarbonato por potasa alcohólica para evitar los errores provenientes de la presencia de

carbónico.

Pero el método más aceptado actualmente es el de Bryant y Smith, que emplea la piridina como agente neutralizante (50).

Procedimiento:

En un Erlenmeyer de 300 cm³ o más, se vierten con bureta 30 cm³ de clorhidrato de hidroxilamina y 100 cm³ de solución de azul de bromo fenol piridina, lo que da una solución mezcla de color azul verdoso. Se introduce luego una cantidad de aldehído o cetona exactamente medida o pesada y calculada de tal manera que una vez terminada la reacción quede la mitad del reactivo, o una fracción nunca menor del tercio.

Se tapa el Erlenmeyer con un tapón provisto de un tubo de más o menos un metro de longitud y se deja a la temperatura ambiente o se coloca en un baño maría de 100° C durante el tiempo necesario para que la reacción se complete.

Por lo general todos los aldehídos y cetonas reaccionan en menos de dos horas. Terminada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente durante una hora) y se titula el cloruro de piridina con hidróxido de sodio 0,5 N en alcohol de 90 %, agitando siempre suavemente, ya que una agitación violenta puede causar la precipitación de la sal y oscurecer parcialmente el punto final.

Se lleva paralelamente un blanco preparado de la misma manera pero sin muestra, que se emplea como color standard para la titulación.

Es importante saber que la adición de agua durante

la titulación, o un exceso de agua presente en la muestra, aumenta la propiedad buffer alcalina de la piridina y dificulta el viraje final de la titulación.

Soluciones que se emplean:

Solución de clorhidrato de hidroxilamina 0,5 N: Se disuelven 35 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 160 cm³ de agua destilada y se diluye a un litro con alcohol de 95%.

Solución de indicador: 20 cm³ de piridina con 0,25 cm³ de azul de bromofenol al 4 % se llevan a un litro con alcohol de 95%.

Solución de hidróxido de sodio 0,5 N: Se prepara con alcohol de 95% y se titula con una solución patrón de ftalato ácido de potasio.

Debe probarse si el clorhidrato de hidroxilamina no tiene acidez libre en exceso y para ello se disuelven 10 gramos de la sal en 50 cm³ de agua destilada y se titula con solución de hidróxido de sodio 0,5 N. No deben gastarse en esta titulación más de 8 cm³.

Velocidad de reacción:

Haciendo estudios sobre la velocidad de esta reacción se obtuvieron resultados interesantes entre la reactividad y la constitución química. Así por ejemplo se observó que la presencia de grupos metilo vecinos al carbonilo producen impedimento estérico.

Precisión del método: Depende sobre todo de la habilidad del analista para distinguir el color del punto final, pero se considera del orden del 1 % o menos.

Interferencias:

- Interfieren:
- I) Compuestos ácidos o básicos
 - II) Componentes orgánicos que actúan sobre el indicador
 - III) Sustancias con hierro, aún en pequeñas cantidades.

Cálculo

Se aplica la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de aldehido o cetona } = \frac{a \times Y \times M}{20 \times s}$$

donde:

- a = cm³ de HONa 0,5 N gastados en la titulación
- Y = factor de la solución de HONa 0,5 N
- M = Peso molecular del aldehido o cetona
- s = gramos de muestra inicial.

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos y cetonas del presente trabajo:

Nombre	f	a	m	s (g)	%
Vainillina	0,95	13,95	152	1	100,7
Heliotropina	0,95	13,95	150	1	99,4
Aldehido salicílico	0,95	10,3	122	0,603	98,9
Citral	0,95	6,1	152	0,603	99,4
Aldehido cinámico	0,95	8,31	132	0,527	98,89
Aldehido decílico	0,95	5,6	156	0,418	99,1
Para metoxi benzal- dehido	0,95	8,65	136	0,564	99,04
Aldehido bencéico	0,95	10,15	106	0,515	99,2
Acetofenona	0,95	8,9	120	0,5144	98,7
β ionona	0,95	5,6	102	0,525	97,3
Fenona	0,95	6,9	152	0,512	97,3
Alcanfor	0,95	6,7	152	0,5	98,7
Pulegona	1	6,3	152	0,47	101,8
Mentona	1	5,9	154	0,447	102

Método:

Reactivo: Se disuelven 11,2 gramos de clorhidrato de semicarbazida y 12,5 gramos de acetato de sodio anhidro en 80 cm³ de agua caliente. La mezcla se filtra en un matras aferado de 100 cm³, lavando el vaso y el filtro con pequeñas porciones de agua caliente y llevando por último a volumen en frío.

Preparación de la semicarbazona: Se pesan 0,5 a 1 gramo de aldehído o cetona y se disuelven en 5 a 10 cm³ de alcohol; se añaden 10 cm³ del reactivo y se espera la formación del precipitado. Cuando este ocurre, se añaden 20 a 25 cm³ de agua y se deja estar toda la noche. Al día siguiente se filtra el precipitado, se lava con agua y se seca a 100° C.

Nota: Para obtener los datos de este trabajo se preparó el reactivo con la quinta parte de las cantidades debido a la falta de clorhidrato de semicarbazida.

Cálculo: Teniendo en cuenta la reacción química de la formación de la semicarbazona puede calcularse el porcentaje de aldehído o cetona, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de aldehído o cetona} = \frac{b \cdot M_1 \cdot 100}{a \cdot M_2}$$

donde:

- a g gramos de muestra pesados
- b g " " semicarbazida obtenida
- M₁ g peso molecular del aldehído o cetona
- M₂ g " " de la semicarbazona

Tabla con los reemplazantes obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos y cetones del presente trabajo

Nombre	a	b	m	M	%
Vainillina	0,2	0,2731	152	200	99,31
Haiotropina	0,2	0,2730	150	207	99,63
Aldehido salicílico	0,2	0,2902	122	170	92,92
Citral	0,2	0,2721	152	200	98,95
Aldehido cinámico	0,2	0,2620	132	180	88,7
Aldehido decílico	0,2	0,2676	156	213	96,2
Para metoxi benzaldehido	0,2	0,2513	136	192	99,6
Aldehido benzóico	0,2	0,2602	106	163	92,9
Acetofenona	0,2	0,2906	120	177	92,5
Pulegona	0,004	0,112	152	200	85,7
Mertona	0,000	0,006	154	211	76,0

Método de dosage con 2-4 dinitrofenilhidracina (55):

La reacción química en que se basa es:



Este reactivo produce hidrazonas muy bien cristalizadas y poco solubles, muy usadas en química cualitativa, por sus puntos de fusión característicos. El reactivo es muy estable y de débil basicidad, lo que le permite reaccionar en medio fuertemente ácido.

En un principio se efectuaba la reacción en alcohol de 95% (56) pero se observó que no se pasaba de un rendimiento del 25%.

Posteriormente se usaron medios hidroalcohólicos y luego se acidularon estos medios con ácido clorhídrico y ácido nítrico, mejorando los resultados. Actualmente se acepta como más conveniente el empleo de un medio con ácido sulfúrico.

Procedimiento:

Reactivo: A 0,4 g. de 2-4 dinitrofenilhidracina se añaden 5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado y 5 cm³ de agua destilada, agitando hasta que la solución se aclara. Se agregan 30 cm³ de agua, 30 cm³ de alcohol y se filtra si es necesario.

Preparación de la hidrazona: Se disuelven 0,3 gramos de aldehído o cetona en 5 cm³ de alcohol y se agrega el reactivo agitando cuidadosamente; después de dejar toda la noche se filtra sobre crisol

de placa filtrante, se lava con 100 cm³ de alcohol de 30° y se seca durante tres horas a una temperatura entre 80° y 110° C.

Cálculo: Teniendo en cuenta la reacción química de la formación de la 2-4 dinitrofenilhidrazona puede calcularse el porcentaje de aldehído o cetona mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de aldehído o cetona } = \frac{b \times m \times 100}{a \times M}$$

donde:

- a g gramos de muestra inicial
- b g " " hidrazona obtenidos
- m g peso molecular del aldehído o cetona
- M g " " de la hidrazona.

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos y cetonas del presente trabajo:

Nombre	a	b	m	n	%
Vainillina	0,300	0,628	182	332	93,9
Heliotropina	0,300	0,6570	150	330	99,4
Aldehido salicílico	0,3022	0,7362	122	302	98,3
Citral	0,302	0,5017	152	332	89,7
Aldehido cinámico	0,202	0,7039	132	312	98,6
Aldehido decílico	0,300	0,6222	156	336	96,3
Para metoxi benzaldehído	0,300	0,6886	136	316	98,5
Aldehido benzóico	0,300	0,7927	106	286	97,9
Acetofenona	0,300	0,7412	120	300	98,9
Fenona	0,304	0,3166	152	332	82,2
Alcanfor	0,300	0,5268	152	332	80,4
Fulegona	0,094	0,130	162	332	65,3
Mentona	0,089	0,1241	154	334	79,5

Método de dosaja con bisulfito de sodio (57):

La reacción química en que se basa es:



Los compuestos que contienen el grupo carbonilo, adicionan una molécula de bisulfito. Teniendo en cuenta éste, si a una cantidad de aldehído o cetona, se le añade una cantidad medida de bisulfito, determinando al cabo de un cierto tiempo de reacción, la cantidad de sal restante, se conoce el bisulfito combinado con el carbonilo y por consiguiente la cantidad de este. En el método de Rippar (58), la valoración del exceso de bisulfito se hace mediante una iodometría.

Como el método se basa en una reacción reversible, Parkinson y Wagner observan que:

- 1º) La exactitud del análisis depende de la constante de equilibrio para la disociación según que varíe entre 10^{-4} o menos, o sea mayor que 10^{-3} . En este último caso los resultados son demasiado bajos.
- 2º) Cuando K es un valor muy alto, los resultados se mejoran añadiendo un exceso de bisulfito.
- 3º) A baja temperatura el valor de K decrece y los resultados son más exactos, pero como la velocidad de reacción disminuye, debe ampliarse el período de reposo. También se aconseja dejar a temperatura ambiente y enfriar un momento antes de la titulación.

4º) El pH influye sobre la velocidad de reacción y la constante de disociación, y en base a éste hay un método que emplea tres valores de pH distintos: I) $\text{CO}_2\text{H}_{11\text{H}}$ para la adición; II) ácido acético o ácido fosfórico para titular el exceso de bisulfito; y III) carbonato de sodio para titular el bisulfito libre.

No hay ensayo en blanco y tiene igual exactitud que el método de Ripper.

5º) Influye también el modo de titular. En el método de Ripper se añade iodo al bisulfito, siendo más exacto el proceso inverso.

Procedimiento:

Se pesan 0,002 a 0,004 moles de aldehído o cetona, en un matraz aforado de 50 cm^3 se añaden 5 cm^3 de alcohol etílico (para disolver la sustancia y facilitar el contacto con el bisulfito, luego se vierten con bureta 25 cm^3 de solución de bisulfito y se completa el volumen con agua destilada. Se lleva paralelamente un blanco preparado de la misma manera pero sin sustancia. Se deja en reposo de 30 a 60 minutos, después de lo cual se retiran 10 cm^3 con una pipeta calibrada contra el matraz y el bisulfito libre se titula por iodometría. En este trabajo se usó el método iodométrico llamado del exceso de iodo en el cual se colocan 50 cm^3 de iodo 0,1 N en un Erlenmeyer de 250 cm^3 , se vierten los 10 cm^3 anteriores, se agita y se titula de inmediato el iodo libre con solución de tiosulfato 0,1 N. En ciertos casos se sumerge el erlenmeyer en baño de hielo; especialmente cuando se trata

de compuestos aromáticos, mientras haya exceso de iodo.

Se procede de igual manera con el blanco.

Soluciones:

Solución de bisulfite de sodio: Se usa una solución 0,2-0,4 molar. Se disuelven 41,6 gramos de bisulfite y se llevan a un litro.

Solución de tiosulfato de sodio 0,1 N: Se disuelven 25 gramos de tiosulfato y se llevan a un litro.

Solución de iodo 0,1 N: Se disuelven 12,7 gramos de iodo en 20 gramos de yoduro de potasio disueltos en la menor cantidad de agua posible y se llevan a un litro.

Precisión del método:

El método de Ripper da resultados bajos por la disociación del bisulfite de aldehído y la inexactitud de la titulación, en tanto que el método del exceso de iodo da resultados mucho mejores.

Cálculo

El porcentaje de aldehído o cetona, se halla empleando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de aldehído o cetona} = \frac{b \times f \times 2,5 \times c \times n \times 100}{M \times a}$$

donde:

a g gramos de muestra pesados

b g cm³ de S₂O₃Na₂ resultantes de la titulación, menos

los cm^3 gastados por el blanco.

$c =$ gramos de hiposulfite contenidos en un cm^3 de la solución de hiposulfite.

$M =$ peso molecular del aldehido o cetona

$N =$ " " " hiposulfite

$f =$ factor de la solución.

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos y cetonas del presente trabajo

Nombre	a	b	n	x
Vainillina	0,2851	21,2-13,4	152	92,3
Heliotropina	0,2900	21,7-13,4	150	101,5
Aldehido cinámico	0,3407	24,5-13,4	132	101,7
Aldehido salicílico	0,3616	27,65-13,5	122	96,9
Para metoxi benzaldehido	0,3383	23,2-13,4	136	98,3
Aldehido benzico	0,3090	26,5-13,75	106	103,4
Citral	0,2655	19,9-13,4	152	82,8
Aldehido decílico	0,2508	17,8-13,4	156	64,6
Acetofenona	0,2872	21,2-13,4	120	92,6
Alcanfor	0,243	19,5-13,4	152	90,2
β ionona	0,3151	16,8-13,4	122	49,8
Fenona	0,2839	17,2-13,4	152	55,7
Fulegona	0,564	28,3-13,4	152	101,8
Mantona	0,447	24,2-13,4	154	98

c = 0,0158

M = 158

y = 0,946

Método de ensayo con clorhidrato de fenil hidrazina (59):

La reacción que sirve de base al método es:



Puede usarse también directamente la fenil hidrazina en lugar del clorhidrato, en cuyo caso, siguiendo la técnica de Kamm, (60) se disuelven 0,5 gramos del compuesto carbonílico en 2 cm³ de alcohol común y se añade agua gota a gota hasta que se disuelva exactamente. A la solución clara se le añade una cantidad de fenil hidrazina igual en peso a la del producto que se ensaya. Si no se forma precipitado, se añade una gota de ácido acético que favorece la precipitación.

Procedimiento:

Se prepara una solución de clorhidrato de fenil hidrazina disolviendo 1 g. de ésta y 1,5 g. de acetato de sodio anhidro en 10 cm³ de agua y a ella se le agregan 0,2 g. del compuesto carbonílico disuelto en alcohol. Se calienta la mezcla en baño de agua durante treinta minutos, agregando alcohol si es necesario para mantener en solución el aldehído o cetona. Al enfriar suelen precipitar las fenil hidrazonas como aceites, en cuyo caso se re-cristalizan en alcohol concentrado o diluido, benceno, éter de petróleo o agua.

De las fenil hidrazonas puede regenerarse el aldehído, calentándolas con ácido diluido.

Cálculo:

$$\% \text{ en peso de aldehído o cetona} = \frac{b \times m \times 100}{a - b}$$

donde:

a = gramos de muestra pesados

b = gramos de fenilhidrazona obtenidos

M = peso molecular del aldehído o cetona

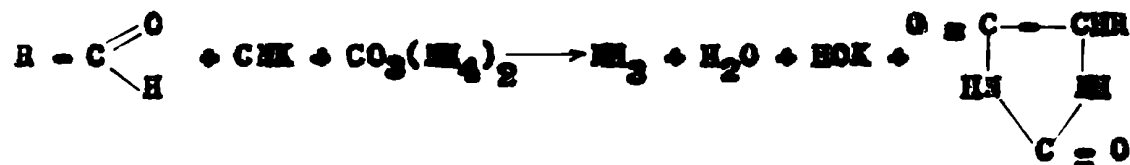
N = " " de la fenil hidrazona

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehídos y cetonas del presente trabajo

Nombre	a	b	m	M	%
Vainillina	0,2	0,2474	152	242	77,6
Heliotropina	0,2	0,2446	150	240	76,4
Aldehído cinámico	0,2106	0,2348	132	222	66,3
Aldehído salicílico	0,2410	0,2650	122	212	63,2
Para metoxi benz aldehído	0,2255	0,2408	136	226	64,8
Aldehído decílico	0,1672	0,169	156	246	64,06
Acetofenona	0,2057	0,032	120	210	8,7
Pulegona	0,0470	0,033	152	242	44

Método de dosaje con carbonato de amonio y cianuro de potasio
(Hidantoínas) (61)

Se basa en la reacción química siguiente:



Procedimiento:

Se pesan 0,01 mol de aldehído o cetona y se añaden 25 cm³ de alcohol al 50 %; se agregan luego 4,65 gramos de carbonato de amonio y 1,3 gramos de cianuro de potasio. Se calienta a reflujó a 55° - 60° durante dos horas concentrando el volumen a dos tercios del inicial y se enfría luego en baño de hielo separándose así la hidantoína.

Cálculos:

Se hace en base a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de aldehído o cetona } = \frac{b \times M \times 100}{a \times M}$$

donde:

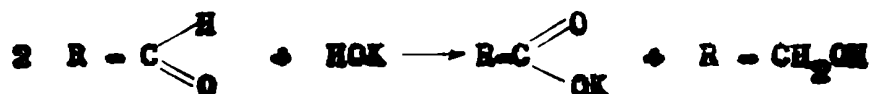
- a g gramos de muestra pesados
- b g " " hidantoína obtenidos
- M g peso molecular del aldehído o cetona
- M g " " de la hidantoína

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos y cetonas del presente trabajo

Nombre	a	b	m	M	%
Vainillina	0,96	0,3610	152	222	25,75
Heliotropina	0,96	0,7274	150	220	51,6
Aldehido salicílico	0,9642	0,2466	122	192	16,2
Para metoxibenzaldehido	1,0148	0,1060	136	206	6,8
Citral	0,893	0,06	152	222	4,6
Fenacona	0,9465	0,4670	152	222	33,7
Alcanfor	1,0	0,0893	120	190	30,5
Aldehido cinámico	1,0531	0,6540	108	178	37,7

Método de donais de Cannizzaro

La reacción química en que se basa es:



En esta reacción se forma como compuesto intermedio un éster. La experiencia prueba según trabajos de Palfrey y Sabatay (62) (63) que bajo la acción de la potasa etílica y butílica estas reacciones no son cuantitativas.

La reacción se cumple con compuestos alifáticos e hidrocromáticos y los aromáticos reaccionan cuantitativamente. El método permite también aislar los aldehidos de las mezclas en que se encuentran y se ha usado también para aldehidos mono, di y tri-sustituídos en α . Se puede estudiar aquí la velocidad de reacción.

Los aldehidos alifáticos reaccionan cuantitativamente salvo los llamados secundarios como el citral, cuyo rendimiento no pasa del 60%. En tanto que los aldehidos del tipo cinámico sufren una retrogradación que hace que el rendimiento pase del 100%.

El método permite preparar alcoholes difícilmente obtenibles por otros métodos, partiendo del aldehido correspondiente. Se usa también para separar aldehidos de mezclas sintéticas.

Procedimiento:

Se colocan en un Erlenmeyer de 150 cm³ con un tubo para reflujó de más o menos un metro de longitud: de 0,5 a 1,5 gramos de aldehido, con 25 cm³ de potasa benéflica N/2 y se calientan a ebullición en baño de arena (En el presente trabajo se reempla-

só el baño de arena por baño de agua, porque se observó carbonización durante dos horas y media.

Se deja enfriar, se trata la masa de sales con 50 cm³ de alcohol y se titula por retorno con sulfúrico N/2 y fenolftaleína. Se lleva paralelamente un blanco con 25 cm³ de potasa bencílica N/2 para controlar la acción del calor sobre el alcali solo.

Soluciones

Potasa bencílica N/2: Veinte gramos de potasa se disuelven en caliente en un litro de alcohol bencílico; se deja enfriar y se filtra.

Acido sulfúrico N/2: 24,5 gramos de ácido sulfúrico se llevan a un litro con agua destilada.

Cálculo:

La diferencia entre los cm³ de sulfúrico N/2 gastados en la titulación con la muestra y los correspondientes al testigo, da los cm³ de sulfúrico que neutralizan el exceso de potasa, y por consiguiente se sabe la que gastó el aldehído al oxidarse. Teniendo en cuenta que 1000 cm³ de la solución de potasa equivalen a una molécula de aldehído, se sabe la cantidad de éste presente.

Se usa la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de ald.} = \frac{b \times R \times A}{10 \times a}$$

a = gramos de muestra inicial

b = cm³ de sulfúrico N/2 gastados por el blanco menos los cm³ gastados por la muestra

R = peso molecular del aldehído

Nota: Aún con baño de agua se observa que ciertos aldehidos como el citral se oscurecen ligeramente, dificultando la titulación.

Tabla con los rendimientos obtenidos en la aplicación del método a los aldehidos del presente trabajo

Nombre	a(g)	b	n	%
Vainillina	1	18,8-10,8	152	121,6
Heliotropina	1	18,8-13	150	87
Aldehido cinámico	1,063	18,8-12,4	132	80
Aldehido salicílico	1,2050	18,8-6,9	122	120,5
Para metoxi benzaldehido	1,1274	18,8-13,8	136	76,2
Aldehido decílico	0,892	18,8-15,0	156	66
Citral	0,4423	18,8-16	152	98,2
Benzaldehido	1,047	18,8-11,3	106	75,9

PREPARACION DE COMPUESTOS DEFINIDOS PARA LA IDENTIFICACION
DE LOS PRODUCTOS EN ESTUDIO

Entre los métodos de valoración existentes para la determinación de compuestos carbonílicos, aquellos que dan como resultado sólidos cristalinos de punto de fusión definido, se utilizan para la identificación del aldehído o cetona correspondiente.

Los métodos ensayados en este trabajo, que nos permiten una identificación de esa clase son: método de la semicarbazona, de la 2-4 dinitro fenil hidrazona, de la fenil hidrazona y la preparación de hidantoínas.

I) Método de la semicarbazona

a) Para aldehídos o cetonas solubles en agua (64): A una solución de 1 cm³ (o menos) del aldehído o cetona en 10 cm³ de agua, se añade 1 g de clorhidrato de semicarbazida y un peso equivalente de acetato de sodio. El propósito del acetato es transformar el clorhidrato en la base libre, formando simultáneamente cloruro de sodio y ácido acético.

El precipitado se forma generalmente en una hora, pero se puede acelerar su precipitación golpeando las paredes interiores del vaso con una varilla. Estos derivados se recristalizan generalmente en agua.

b) Para aldehídos o cetonas insolubles en agua (65): A una solución acuosa de clorhidrato de semicarbazida, se le añade una cantidad equimolecular de acetato de sodio y a éste se agrega una cantidad ligeramente menor que la equimolecular de aldehído o cetona.

En ciertos casos se requiere agregar alcohol para obtener una solución clara. Generalmente cristaliza en pocos minutos, otras veces tarda y requiere un calentamiento. Para su purificación puede recristalizarse en alcohol, agua o acetona.

El acetato de sodio puede ser reemplazado por piridina. Otra técnica que puede emplearse es (66): A 1 g. de aldehído o cetona disueltos en 10 cm³ de alcohol, se le agrega una solución con 1,12 g. de clorhidrato de semicarbazida y 1,25 gramos de acetato de sodio en 10 cm³ de agua. Se espera a que se formen los primeros cristales y cuando ésto ocurre se agregan 20 a 25 cm³ de agua y se deja estar toda la noche.

Tabla de puntos de fusión de las semicarbazonas obtenidas

<u>Nombre</u>	<u>P.F.</u>
Vainillina	226
Heliotropina	229
Aldehído salicílico	231
Citral	129
Aldehído cinámico	209
Para metoxi benzaldehído	208
Aldehído benzoico	214
Acetofenona	190
Mentona	189
Pulegona	167,5

II) Método de la 2-4 dinitrofenil hidrazona

Puede efectuarse la reacción en medio clorhídrico o sulfúrico. Así (67): Se trata una solución de 1 g. de 2-4 dinitrofenil hidrazina en dos cm³ de ácido clorhídrico concentrado y 15 cm³ de alcohol con 0,5 gramos de aldehído o cetona. Se calienta la mezcla resultante a ebullición y entonces se espera la formación del precipitado. Este puede recristalizarse en alcohol o en una mezcla de alcohol y acetona.

O bien (68): Se prepara el reactivo agregando 0,4 gramos de 2-4 dinitro fenil hidrazina a 5 cm³ de sulfúrico, luego se añaden 5 cm³ de agua y se agita hasta que la solución se aclara (si es necesario se filtra). Se diluye con 30 cm³ de agua y 20 cm³ de alcohol. Por otra parte se disuelven 0,3 g. de aldehído o cetona en 5 cm³ de alcohol, se le agrega la solución reactivo, se agita cuidadosamente y se deja estar toda la noche.

Tabla de puntos de fusión de las hidrazonas obtenidas

<u>Nombre</u>	<u>P.F.</u>
Vanillina	268
Heliotropina	261
Aldehído salicílico	247
Para metoxi benzaldehído	249
Aldehído cinámico	280
Aldehído benzóico	236
Acetofenona	245
Fenona	125
...	...

III) Método de la fenil hidrazina:

Puede seguirse para prepararlas la técnica de Clarke (69) calentando la sustancia en solución con fenil hidrazina pura, o bien acetato o clorhidrato de fenil hidrazina en presencia de un exceso de acetato de sodio, a baño maría durante dos horas y con refrigerante a reflujo. Para aislar el producto después del calentamiento, se adiciona ácido acético.

O bien puede usarse el método de Kamm (70), según el cual se disuelven 0,5 gramos del producto en 2 cm³ de alcohol y se añade agua gota a gota, hasta que el compuesto carbonílico se disuelva justamente. Si hay un exceso de agua deben añadirse unas gotas de alcohol. A la solución clara se le añade una cantidad de fenil hidrazina igual en peso a la del producto que se ensaya.

En caso de no formarse el precipitado al cabo de unos minutos, se favorece la precipitación añadiendo una gota de ácido acético.

Otra técnica es la de Guenther (71), por la cual, el aldehído o cetona se disuelve en un poco de alcohol y se agrega a un exceso de solución de fenil hidrazina (1 gramo de clorhidrato de fenil hidrazina disuelto conjuntamente con 1,5 gramos de acetato de sodio en 10 cm³ de agua).

La mezcla se calienta sobre baño de agua durante 30 minutos y se agrega alcohol si es necesario, para mantener en solución el aldehído o cetona. Si al enfriar se separa la fenil hidrazina como aceite, se recristaliza en alcohol, benceno, éter de petróleo e agua.

Tabla de puntos de fusión de las hidrazonas obtenidas

<u>Nombre</u>	<u>P.F.</u>
Vainillina	118
Heliotropina	90
Aldehído cinámico	150
Aldehído salicílico	136
Para metoxibenzaldehído	88
Acetofenona	A 250° no fundió

IV) Preparación de hidantoínas: (72)

Se disuelven 0,02 moles del compuesto carbonílico en 50 cm³ de alcohol de 50°; se agregan 9,1 gramos (0,08 moles) de carbonato de amonio y 2,6 gramos (0,04 moles) de cianuro de potasio. Se calienta la mezcla en un matraz con refrigerante a 58-60° C por dos horas; se concentra a unos 2/3 del volumen inicial y se enfría en baño de hielo. Se separa entonces la hidantoína que puede recristalizarse de alcohol acuoso.

<u>Nombre</u>	<u>P.F.</u>
Vainillina	A 135° se oscurece, desprende burbujas, enrojece y a 250° no ha fundido
Heliotropina	Funde en parte a 160° y el resto se oscurece
Ald. salicílico	A 134° se descompone sin fundir
Ald. cinámico	A 90° se oscurece, funde parcialmente y a 160° queda como un aceite pardo.

Citral	A 182° se descompone y llega a 260° sin fundir
Para metil benzaldehyde	A 260° se oscurece y a 280° no funde
Fenacoma	A 210° no funde pero pierde agua de hidratación
Aleanfor	A 210° no funde y pierde agua de hidratación.

Resumen con los resultados obtenidos en la aplicación de los distintos métodos a aldehídos

Y catenas puras

Nombre	Método de la hidroxili.	Método de la semi-carbaz.	Método de la 2-4 di-nitro f.h.	Método del bisulfito	Método de la fenil hidras.	Hidantofenas	Método de Canizaro
Vainillina	100,7 % P.P. 226	99,31 % P.P. 226	96,9 % P.P. 208	98,3 %	77,6 % P.P. 118	25,78%	121,6 %
Heliotropina	99,4 %	99,63 % P.P. 239	99,4 % P.P. 231	101,8 %	76,4 % P.P. 90	51,6 %	87 %
Aldehído salicílico	98,9 %	98,92 % P.P. 234	98,3 % P.P. 247	96,9 %	63,2 % P.P. 136	16,2 %	120,5 %
Citral	99,4 %	98,96 % P.P. 129	89,7 %	88,8 %	-	4,6 %	98,2 %
Aldehído cinnámico	98,89%	98,7 % P.P. 209	98,6 % P.P. 250	101,7 %	66,3 % P.P. 180	37,7 %	80,0 %
Aldehído decílico	99,1 %	98,2 %	96,3 %	64,6 %	64,05 %	-	66 %
Para metoni benzaldehído	99,04%	99,6 % P.P. 208	98,5 % P.P. 249	96,8 %	P.P. 88	6,8 %	76,2 %
Aldehído benzóico	99,2 %	96,9 % P.P. 214	97,9 % P.P. 236	103,4 %	-	-	76,9 %
Acetofenona	98,7 %	98,5 % P.P. 190	96,9 % P.P. 245	92,6 %	8,7 % A 250%	-	-

Resumen con los resultados obtenidos al aplicar los métodos a
mescclas naturales y sintéticas

Método	Mescclas naturales o sintéticas	Rendimiento %
<u>De la</u> <u>hidra-</u> <u>xilani-</u> <u>na</u>	I { Vainillina Alcanfor	101,8
	II { Para metoxi benzaldehido Alcanfor	96,1
	III { Aldehido cinámico Alcanfor	98,2
	IV { Heliotropina Alcanfor	97,3
<u>De</u> <u>Canfi-</u> <u>na</u>	I { Vainillina Fencosa	130,7
	II { Heliotropina Alcanfor	90
	III { Para metoxi benzaldehido Pulegona	71
	IV { Aldehido cinámico Mentona	92,7
<u>Del</u> <u>misul-</u> <u>fito</u>	I { Heliotropina Fencosa	77,7
	II { Aldehido salicílico Pulegona	70,7
	III { Aldehido cinámico Mentona	72,1

Método	Mezclas naturales o sintéticas	Rendimiento %
<u>Del</u> <u>ácido</u> <u>de</u> <u>plata</u>	I { Aldehído cinámico Mentona	36,1
	II { Heliotropina Alcanfor	26
	III { Vanilina Fenolona	23
<u>Del</u> <u>sulfato</u>	I Mentha pulegioma (pulegona)	100,4 %
	II Esencia de aneldo (carvona)	99,8 %

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha partido de aldehidos y cetonas, a las cuales se les ha controlado sus constantes físicas, procediéndose a la purificación de aquéllas no puras, después de lo cual se han estudiado sucesivamente los métodos de determinación cuali y cuantitativa de la función carbonilo, como así también algunos métodos para separarlos del resto de los componentes esenciales.

En cuanto a los métodos ensayados, se procedió de manera cuantitativa, aún con algunas técnicas indicadas como cualitativas, con el objeto de efectuar un estudio más profundo, y tratando de economizar reactivos, de por sí ya escasos.

De los métodos ensayados aquí, podemos destacar como muy bueno, el método de oximación de Bryant Smith, que permite efectuar de manera rápida, precisa y sencilla, determinaciones de alto grado de exactitud.

Los métodos de la 2-4 dinitro fenil hidrazona y de la semicarbazona, pueden considerarse muy eficaces, de técnica sencilla y de gran reactividad aún con cantidades muy pequeñas de compuesto carbonílico como se ha verificado en este trabajo, dado la escasez de semicarbazida y de hidrazina, obteniéndose rendimientos altos y precipitados abundantes. Ofrecen la ventaja sobre el método de Bryant Smith, de permitir una identificación de aldehido o cetona original mediante la determinación en el precipitado de punto de fusión, análisis cromatográficos, absorción en el espectro, etc. Se obtienen con estas técnicas, compuestos perfecta-

mente cristalizados, blancos para las semicarbazonas, amarillos o amaranzados para las 2-4 dinitrofenil hidrazonas.

El método del bisulfito, con la técnica iodométrica, ofrece ventajas por su sencillez, rapidez y alto rendimiento en la mayoría de los casos, siendo además un reactivo fácil de conseguir con alto grado de pureza.

Las fenil hidrazonas y las hidantoínas, se obtienen mediante técnicas que dan resultados bajos. Las fenil hidrazonas no reaccionan con todos los aldehidos y cetonas, obteniéndose los precipitados con gran dificultad; las hidantoínas en cambio, reaccionan con facilidad, dando precipitados voluminosos, en su mayoría cristalinos, pero con muy bajo rendimiento y de punto de fusión muy alto, e imposible de alcanzar sin una descomposición previa del derivado.

El método de Cannizzaro fué ensayado aquí por ser el único que reaccionaba solamente con los aldehidos. Los resultados son cuantitativos solo para algunos aldehidos, observándose carbonización en algunos de ellos, pese a haberse reemplazado el baño de arena, por baño maría, lo que disminuyó e hizo desaparecer dicho inconveniente, como grave obstáculo en la titulación final.

En cuanto a los métodos de aislamiento, debemos volver a señalar como muy bueno el de la hidroxil amina de Bryant Smith, con las modificaciones para mezclas señaladas por los Dres. Adolfo L. Montes y Ernesto A. C. Grandolini.

El método de Cannizaro presenta en las mezclas las mismas características que para los aldehídos aislados; el bisulfito, en cambio, al ser aplicado a las mezclas, da resultados cuantitativamente más bajos.

El método del óxido de plata, ensayado solamente para mezclas de aldehídos y cetonas, dió resultados muy bajos, pese a haberse realizado repetidamente con distintas mezclas.

El método del sulfito de sodio, siguiendo la técnica de la farmacopea norteamericana, es un método preciso, rápido, sencillo, elegante, y de gran rendimiento. Los ejemplos citados en este trabajo para este método, tanto el del Doctor Ernesto L. Bechstein, como el realizado sobre la esencia de canelo, concuerdan con determinaciones paralelas en las que se siguió el método de la hidroxilamina.

BIBLIOGRAFIA

- 1) I. GUARRESCHI - Enciclopedia di Chimica, 1108
- 2) E. GUENTHER - The Essential Oils, 2, 305/495
- 3) E. GUENTHER - " " " 2, 305
- 4) J. MITCHELL, Jr., D.M. SMITH - Analytical Chemistry 22, 746, (1950)
- 5) Zeitschrift für analytische Chemie - 77, 241, 321(1929)
- 6) Beilstein 22 (101-111)
- 7) Berichte 27, 352 (1894)
- 8) E. GUENTHER - Obra citada 279
- 9) Industrial and Engineering Chemistry - Edición analítica 6, 433 (1934)
- 10) The United States Pharmacopoeia Revision, 30, 132
- 11) An Perfumer 9, 284 (1912)
- 12) Perfumery Essential Oil Record 23, 278 (1932)
- 13) The United States Pharmacopoeia Revision 20, 314
- 14) SHRINER Y FUSON - The Systematic Identification of Organic Compounds, 171 (1948)
- 15) SHRINER Y FUSON - The Systematic Identification of Organic Compounds, 171
- 16) Journal of the Chemical Society 22, 2955 (1930)
- 17) Recueil des travaux chimiques de Pays Bas, 22, 349 (1940)
- 18) SAH SEI - Rept. Math. Tsing Hua Univ. 2, 55 (1936)
- 19) SAH Y KAO SEI - Rept. Math. Tsing Hua Univ. 2, 279 (1936)
- 20) SAH Journal of the China Society of Chemical Industry 4, 69 (1936)
- 21) SAH Y HAU SEI - Rept. Math. Tsing Hua Univ. 2, 469 (1936)
- 22) Helvetica Chimica Acta 12, 1095 (1936)

- 23) GIRARD " Organic Synthesis", 85
- 24) Bulletin de la Société Chimique de France 596 (1946)
- 25) J. Org. Chem. 6, 596 (1941)
- 26) Hopner J. Roy. Tech. Coll. Glasgow 2, 52 (1929)
- 27) HEIZE Y SPEER - Journal of the Chemical Society 64, 822 (1942)
- 28) H. STAUDINGER - Introducción al análisis químico cualitativo, 41 (1935)
- 29) V. GRIGNARD - Traité de Chimie Organique 1, 17 (1935)
- 30) V. GRIGNARD - " " " " 1, 18 (1935)
- 31) E. GUENTHER - Obra citada 1, 256 (1949)
- 32) E. GUENTHER - " " 1, 254 (1949)
- 33) V. GRIGNARD - Obra citada 1, 18 (1935)
- 34) SHRIVER Y FUSON - The Systematic Identification of Organic Compounds (1935)
- 35) E. BERL Y A. KULJMAN - B
- 36) V. GRIGNARD - Obracitada. 1, 20 (1935)
- 37) E. GUENTHER - Obra citada. 1, 236 (1949)
- 38) E. GUENTHER - " " 1, 244 (1949)
- 39) FINDLAY " Introduction to Physical Chemistry", 103 (1933)
- 40) DANIELS, MATHEWS Y WILLIAMS - Experimental Physical Chemistry 44 (1941)
- 41) The Journal and the Chemical Soc. 57 I, 57 (1935)
- 42) Anales de la Dirección Nacional de Química
- 43) Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 194, 1502 (1932)
- 44) Industrial and Engineering Chemistry. edición anal. 6, 433 (1934)

- 45) J. MITCHELL, Jr. D.M. SMITH - Analytical Chemistry 22, 746
(1950)
- 46) E. GUENTHER - Obra citada 1, 283 (1949)
- 47) Oskar Simon Industria des Perfums, 17
- 48) The Journal and the Chemical Society 57 I, 57 (1935)
- 49) Centralblatt 41, 63 (1900)
- 50) The Journal and the Chemical Society 57, 57 (1935)
- 51) Journal of Chemical Society 1, 1394 (1929)
- 52) Atti R. Accademia nazionale dei Lincei, Roma, 12 II, 376 (1903)
- 53) Gazetta 35, 267 (1905)
- 54) Quantitative Organic Microanalysis, 99 (1924)
- 55) Chimie et Industrie Abril 1948, 376
- 56) Journal of Chemical Society 53, 2955 (1930)
- 57) Industrial and Engineering Chemistry - Edición analítica 6, 423
(1934)
- 58) Monatsh. 2 I, 1079 (1900)
- 59) E. GUENTHER - Obra citada 2, 811
- 60) KAMM - Análisis Orgánico Cualitativo, 182
- 61) E. GUENTHER - Obra citada 2, 820
- 62) Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 194, 1502 (1932)
- 63) Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 193, 1513 (1934)
- 64) S.M. MC ELVAIN - The Characterization of organic compounds,
132 (1945)
- 65) E. GUENTHER - The Essential Oils 2, 818
- 66) Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
13, 359 (1930)
- 67) S.M. MC ELVAIN - Obra citada

- 68) Chimie et Industrie 376, Abril (1948)
- 69) CLARKE - Analisis orgánico cuali y cuantitativo, 79
- 70) KAMH - Analisis orgánico cualitativo (1930)
- 71) (72) R. GUMTHER - Obra citada 2, 811, 820

Soloff Shoultis
F-P

Beatrice Richard