

SOBRE EL ACEITE ESENCIAL DE "MENTHA PIPERITA L." NUEVAS REACCIONES CROMATICAS

por

Carlos Fernández Cabrera

615.741.8

Hace cerca de un siglo, F. A. Flückiber (1) descubre las coloraciones que ciertos ácidos fuertes concentrados producen al ser adicionados a los aceites esenciales de *Mentha Piperita* L. Casi al mismo tiempo, C. Jehn (2) encuentra que el ácido clorhídrico, en presencia del hidrato de cloral, produce coloraciones rojas o verdes. Más tarde, A. Ihl (3) estudia la acción de la sacarosa, y M. Ed. Polenske (4), (5), trabajando sobre los descubrimientos de Flückiber, idea una nueva técnica que simplifica las reacciones descubiertas por aquél.

Algunos años después, K. Kobert (6) estudia las coloraciones producidas por la floroglucina en solución clorhídrica, y L. Ekkert (7) e I. M. Koseman (8) estudian la reacción de Rosenthaler (9) en medios clorhídrico o sulfúrico.

Anteriormente, Arznberger (10) y Ummey (11), tratando de encontrar un medio descubrir el aceite de menta japonesa (*Mentha Arvensis*) en presencia de aceites de menta piperita, hallan dos nuevas reacciones por acción del formaldehído en presencia o no del ácido cítrico.

Desde hace tiempo venimos empleando todas estas reacciones en la caracterización y diferenciación de las diversas clases de aceites esenciales de menta piperita. Las constantes físicas y químicas de estos aceites varían entre límites muy próximos (12, (13), lo que hace muy difícil, y casi imposible algunas veces, su diferenciación, máxime cuando los datos analíticos arrojan cifras medias que pueden ser comunes a varias clases de esencia. Las reacciones de Ihl, Kobert y Rosenthaler dan una coloración única, específica, cualquiera que sea

el origen del aceite, mientras que las citadas por Flückiber, Polenske, Jehn, Craveri y Ummey dan coloraciones distintas, según su procedencia.

Considerando que el poder caracterizar las adulteraciones de los aceites esenciales de menta piperita por medio de reacciones coloreadas supondría en mano del analista un método elegante y cómodo, iniciamos recientemente algunos trabajos en este sentido, empezando por ensayar las descritas por C. Craveri (loc. cit., pág. 572). Según este autor, las esencias adulteradas con aceites esenciales de *Mentha Pulegium* L. (*Pulegium Vulgare* Mill) dan, con hidrato de cloral, ácido sulfúrico diluido y alcohol, una coloración verde oliva. Efectuadas las pruebas con esta reacción en las condiciones citadas en la literatura, empleando esencias adulteradas al efecto, no hemos conseguido nunca un resultado positivo, a pesar de haber variado las concentraciones del aceite de poleo en proporciones que oscilan entre el 1 y el 50 por 100; haber empleado aceites de múltiples orígenes; haber mantenido la mezcla reaccionante en agitación durante horas y haber prolongado el contacto entre reactivos y esencias durante ocho a diez días. Tampoco hemos conseguido ver la coloración amarilla que propugna el autor en caso de aceites puros ni los ensayos con menta poleo sola han dado positiva la reacción.

Como todas las pruebas citadas fueron realizadas en frío, pensamos si la reacción se aceleraría y verificaría en caliente, a cuyo fin hicimos algunos ensayos calentando en baño de agua hirviente. En algunos casos observamos la aparición de una coloración verdosa pálida, que era claramente perceptible mirando sobre fondo blanco. Realizadas pruebas con concentraciones mayores de aceite de poleo, el resultado fué contrario al que esperábamos, ya que las coloraciones obtenidas eran, si cabe, más débiles, y la permanencia prolongada en el baño de agua no sólo no hacía subir la intensidad del color, sino que éste, en algunos casos, desaparecía.

Todos estos fenómenos nos hicieron sospechar si las tenues coloraciones obtenidas por nosotros serían de origen distinto a las descritas por el autor; pero, no obstante, insistimos en nuestras investigaciones.

Intentamos conseguir tonalidades más visibles, para lo cual pensamos aprovechar la propiedad estudiada por F. A. Flückiber, según la cual los aceites esenciales en estudio producen coloraciones azul o violeta con ácido nítrico concentrado y obtener así, por contraste,

tintes que nos permitieran encontrar pequeñas cantidades de menta poleo en el problema. A este respecto agregamos una sola gota de NO_3H de 1,4 de densidad, apareciendo, después de calentar en baño de María durante breves instantes, una hermosa coloración verde esmeralda. Tratando de confirmar los resultados conseguidos, empleamos diversas clases de menta piperita en mezclas variables con aceites de poleo bruto y rectificado. No obtuvimos la coloración verde expresada, sino que el aceite presentábase teñido de rojo anaranjado. Creyendo estar en presencia de un fenómeno tal, que según las concentraciones de la mezcla podían aparecer coloraciones distintas, el problema estaba en averiguar la proporción óptima de mezcla en que se efectuaba el cambio, a cuyo fin empleamos concentraciones en progresión aritmética de razón cinco, es decir, uno, cinco, diez, quince, etcétera, por ciento. Los resultados hallados fueron desalentadores en extremo, ya que sólo logramos la coloración roja.

Pretendimos saber si el citado color era debido a la influencia que algunos componentes del aceite de menta pudiera ejercer, y realizamos diversos ensayos con menta poleo pura de diversas calidades, variando el orden de adición de los reactivos y la proporción de éstos, llegando a conclusiones que más adelante mencionaremos, pero sin llegar en ningún caso a la coloración verde.

Un tanto desconcertados por los resultados adversos logrados hasta aquí, nos quedaba por investigar si era la menta piperita quien producía la coloración, y en este caso la práctica nos demostró que estábamos en lo cierto, pues con diversas calidades de menta de origen italiano conseguimos ver aparecer la tan buscada coloración verde esmeralda.

La técnica que juzgamos definitiva después de numerosos ensayos los resultados obtenidos figuran a continuación: en un tubo de ensayo se ponen unos cristallitos de hidrato de cloral y 1 c. c. de alcohol etílico de 95 por 100; se agita hasta disolución de los cristales, auxiliándose del calor del baño de María si fuera necesario; se agregan 0,5-1 c. c. de esencia y 1 c. c. de solución al 10 por 100 de ácido sulfúrico, se agita y lleva al baño de agua a 60°C . durante diez minutos; se agrega una gota de ácido nítrico concentrado ($D = 1,4$) y se mantiene en el baño otros quince minutos, apareciendo la capa superior oleosa teñida por diversos colores, según el origen de la esencia. Estas coloraciones son:

M. piperita italiana	verde.
" ítalo-Mitcham	verde.
" alemana	amarilla parduzca.
" americana	amarilla.
" española	amarilla.
" inglesa (Mitcham)... ..	amarilla.
" francesa	amarilla.
M. poleo	rojo naranja.

Las conclusiones sacadas que fueron mencionadas anteriormente consisten en que un exceso de alcohol o de ácido dificulta la reacción.

Ensayos sistemáticos realizados suprimiendo cada uno de los reactivos demostraron que todos ellos intervienen en la reacción, bien directa o indirectamente. La supresión del alcohol nos llevó a conseguir una nueva serie de colores, que fueron:

M. piperita italiana	coloración verde.
" ítalo-Mitcham	verde que pasa a rojo oscuro al prolongar la calefacción.
" americana	coloración azul pálido.
" española	verde esmeralda que pasa a amarilla
" alemana	roja que persiste.
" inglesa (Mitcham)... ..	verde que pasa a amarilla rojiza,
" francesa	amarilla rojiza.
M. poleo	verde oliva intenso que pasa a gris verdoso, pardo rojizo y, por último, rojo anaranjado.

El *modus operandi* establecido consiste en agregar a 0,1-0,2 gramos de $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, 0,5 c. c. de esencia, 0,5 c. c. de SO_2H_2 al 10 por 100 y una-dos gotas de ácido nítrico concentrado, calentando en baño de María hirviente. Hay que vigilar la marcha de la reacción, pues en unos casos la coloración aparece al cabo de unos minutos y después varía de tono, como acontece, según pudimos comprobar, con el aceite de poleo, donde el tránsito a gris verdoso es bastante rápido.

Efectuada la correspondiente investigación bibliográfica, no encontramos ninguna reacción similar o análoga a las descritas, por cuyo motivo creemos estar en presencia de dos nuevas reacciones coloreadas de diferenciación de los aceites esenciales de *Mentha Piperita* L. y *M. Pulégium* L. (*Pulegium vulgare* Mill), obtenidos por destilación de estas labiadas.

El mentol solo no da ninguna de las reacciones descritas. Hemos observado que la última reacción es negativa en aceites fuertemente alterados por oxidación, como comprobamos al trabajar con una menta inglesa muy antigua que estaba transformada hasta tal punto que presentaba una consistencia análoga a la del propantriol de 1,26 de densidad. En esencias viejas, pero menos alteradas que la precedente, las coloraciones tardan mucho tiempo en aparecer y sus tonalidades son más débiles cuanto mayor es la alteración; por esto proponemos el empleo de esta reacción como medio de conocer el grado de oxidación por el oxígeno del aire de los aceites esenciales de menta, y pueden darse como modificados en grado ya avanzado aquellos en que las coloraciones tardan en aparecer de quince a veinte minutos.

Este hecho, al igual que los observados por F. A. Flückiber y M. Ed. Polenske, entre otros, en sus trabajos ya citados, nos induce a creer con ellos que se trata también en este caso de reacciones de oxidación, aunque junto a éste se verifiquen procesos de hidratación, condensación y polimerización, ejerciendo una gran influencia en el mecanismo de formación de la coloración los hidrocarburos terpénicos, afirmación que está de acuerdo con la opinión de W. D. Bogatzky y W. A. Biber (14) y M. Koseman (loc. cit.), que han estudiado la acción del reactivo Rosenthaler sobre los terpenos, pues las alteraciones producidas por los reactivos en la constitución de los componentes de la esencia es muy profunda, ya que cuando se prolonga largamente la calefacción se modifica su densidad y la capa oleosa desciende al fondo del tubo, fraccionándose al agitar vivamente en pequeñas partículas que toman el estado esferoidal. El mismo líquido en reposo adopta este estado, que se manifiesta en que la superficie de contacto con la solución acuosa es esférica en lugar de plana, haciendo el efecto de una bola plástica sumergida en el fondo del tubo de ensayo. Esta materia es muy soluble en éter. A pesar de esta profunda transformación, su contenido en mentol permanece prácticamente inalterado.

Hemos tratado las esencias coloreadas después de la reacción por hidrógeno naciente (cinc ácido sulfúrico), en frío y en caliente, sin que hayamos podido percibir modificación alguna en las coloraciones ni en el aspecto mismo de la masa, lo cual nos indica una resistencia notable de los productos de la reacción a los agentes reductores.

No queremos terminar este trabajo sin hacer constar nuestro reconocimiento a la Real Academia de Farmacia por las facilidades en-

contradas en la investigación bibliográfica, así como nuestra gratitud al doctor Ranedo y a cuantos con sus consejos e indicaciones han hecho posible la realización del mismo.

RESUMEN

Se estudian las reacciones producidas por el $\text{CCl}_2\text{—CH (OH)}_2$ y NO_2H en medio sulfúrico diluído, en presencia o no del etanol al actuar sobre los aceites esenciales de menta piperita de diversos orígenes, preconizando el uso de estas reacciones como medio de caracterizar y diferenciar los expresados aceites y los de menta poleo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. A. FLÜCKIBER: *Pharm. Journal*, III, 1, 682 (1871); III, 2, 321, (1871).
- (2) C. JEHN: *Arch. der Pharm.*, 203, 29 (1873); 306, 326 (1874).
- (3) A. IHL: *Chem. Ztg.*, 31, 264 (1899).
- (4) M. ED. POLENSKE: *Pharm. Ztg.*, 35, 547 (1890).
- (5) M. ED. POLENSKE: *Arbeiten a. d. Kaiser. Gesundh.*, VIII, 522 (1890).
- (6) K. KOBERT, *Zeitscrf. f. analyt. Che.*, 48, 711 (1907).
- (7) K. EKKERT: *Pharm. Zentrhl.*, 68, 577 y 693 (1927).
- (8) I. M. KOSEMAN: *Pharm. Zentrhl.*, 72, 273 (1931).
- (9) L. ROSENTHALER: *Zeitscrf. f. analyt. Che.*, 44, 282 (1905).
- (10) C. CRAVERI: *Essenze naturali*, 2.^a ed. (Milano, 1927).
- (11) UMMEY: *Perf. Ess. Oil Record.*, 2, 275 (1911).
- (12) E. J. PARRY: *The Chemistry of Essentials Oils* (London, 1922), vol. II.
- (13) E. GILDEMEISTER y FR. HOFFMAN: *Die Aetherischen Oel.*, 2.^a ed. (en francés), t. III (1919). Verlag von Schimmel Co.
- (14) W. D. BOGATZKY y W. A. BIBER: *Zeitscrf. f. analyt. Ch.*, 76, 103 (1929).