

ESTUDIO FITOQUIMICO DEL ACEITE ESENCIAL DE *PSIDIUM CAUDATUM* McVAUGH

* EDUARDO PALOMINO P.

** EDUARDO CALDERÓN G.

REVISION BIBLIOGRAFICA

El aceite esencial del arrayán, *Psidium caudatum* McVaugh, no ha sido objeto de estudios analíticos precedentes. En algunos textos nacionales de importancia (1) el arrayán figura clasificado como *Myrtus foliosa* H.B.K. Del mirtol, o aceite esencial del mirto, sí existen estudios analíticos (2); el mismo nombre (mirtol) se ha dado por extensión al producto oleaginoso de las hojas de arrayán.

Uno de los componentes de los aceites esenciales de las Mirtáceas es el Cineol; para su determinación cualitativa y cuantitativa, existe la técnica del ácido fosfórico (3) la cual era conocida antes del presente siglo, tal como lo menciona Bennet (4). Dicho análisis se constituyó en método de identificación y valoración oficial con el nombre de su creador, Scammell (5, 6, 7).

Además de lo anterior existen algunas otras técnicas para su identificación y valoración (8). Bennett y colaboradores idearon el método del resorcinol (9, 10, 11); Cocking dió su nombre a la técnica del orto-cresol llamada por él del crecineol (12), método que fue motivo de investigaciones posteriores (13, 14, 15). La técnica del alfa-naftol (16) y los ensayos colorimétricos de identificación (17) concluyeron en las investigaciones definitivas sobre su

* Estudiante de Tesis.

** Profesor Presidente de Tesis.

estructura molecular (18) y en otros métodos analíticos de aplicación directa (19, 20). Martín y Harrison (21) informaron de una técnica colorimétrica. El análisis por espectrofotometría infrarroja (22) y algunas técnicas de cromatografía en fase gaseosa (23) siguen siendo útiles.

MATERIALES Y METODOS

1. MATERIAL VEGETAL

1.1. Descripción general.

En nuestro medio, con el nombre de arrayán, se conocen varias especies, unas 60 (1), agrupadas dentro de dos géneros diferentes, *Psidium* y *Myrtus*, de la familia: *Mirtáceas*.

En sentido más amplio, estas plantas están cobijadas por el orden de las *Mirtales* que, en su mayoría son leñosas, hermafroditas, actinomorfas, de un sólo estípulo y flores cíclicas. Este grupo comprende cuatro subórdenes: *Mirtíneas*, *Timeléinas*, *Hipuridíneas* y *Cinomoríneas*; el primero de ellos abarca entre otras las familias *Mirtáceas*, *Melastomatáceas*, *Letráceas*, *Lecitidáceas*, *Heteropixidáceas*, etc.

La familia *Mirtáceas* está constituida por más de 3.000 especies agrupadas en cinco géneros: *Psidium*, *Myrtus*, *Pimenta*, *Eugenia* y *Eucalyptus*. Unas son árboles de aspecto esbelto (eucalipto, pomaroso), otras son arbustos (arrayán, mirto) (24).

1.2. Clasificación, habitat y recolección.

El arbusto estudiado correspondió en su clasificación al género *Psidium* (25). La característica especial de sus hojas, que poseen una terminación prolongada en forma de cola, dio lugar a que su clasificador original la designara con el calificativo de *caudatum* (del latín, que significa cola). En resumen la planta se clasifica como: *Psidium caudatum* *McVaugh*.

El material empleado se recolectó en las inmediaciones de Ocaña (Norte de Santander, altitud 1.200 m.) en julio de 1973. Al corte de las ramas, en especial de las más grandes, se libera una savia lechosa, espesa y muy gomosa que posee un olor penetrante y característico. Se dice que algunos habitantes de las regiones de Boyacá y los Santanderes solían emplearla como material pegante.

2. EXTRACCION DEL ACEITE ESENCIAL

El aceite se obtuvo por destilación con arrastre de vapor (26, 27). A la mezcla óleo-acuosa recogida se le añadió una cantidad apreciable de sal común hasta saturación, para promover la separación total del aceite, el cual sobrenadó. Con la ayuda de una pipeta se sacó éste mezclado con algo de agua, se separó en ampolla de decantación, se filtró a través de sulfato de sodio anhidro y se conservó en frasco ámbar dentro de un congelador.

La determinación cuantitativa del aceite se realizó empleando 20 g. de material vegetal, en las condiciones señaladas por Calderón (27).

3. ESTUDIO DEL ACEITE OBTENIDO

3.1. *Propiedades físicas y ensayos químicos generales.*

A menos que se indique otra cosa se emplearon las técnicas indicadas por Guenther (28).

Densidad. Determinada en picnómetro de 5 ml. a 20° C.

Índice de refracción. Leído en refractómetro Abbé a 20° C.

Rotación óptica. Determinada en polarímetro Lippich (Sargent & Co.), con tubo de 1 dm. a 20° C.

Solubilidad. Se emplearon 0,2 ml. del aceite y 3 ml. de los distintos solventes ensayados. Los valores de solubilidad relativa en mezclas hidro-alcohólicas, se obtuvieron siguiendo lo establecido en la Farmacopea Americana (29).

Residuo de ignición. Se realizó en cápsula de porcelana, previamente pesada, utilizando 10 ml. del aceite. Se dejó enfriar el recipiente y se pesó nuevamente.

Metales pesados. Este ensayo se realizó con el propósito de determinar la posible contaminación con trazas metálicas procedentes de los equipos o de otra fuente.

Índice de acidez. Los compuestos con carácter ácido se valoraron por titulación con hidróxido de potasio, empleando fenolftaleína R. A. como indicador.

Índice de saponificación. Una cantidad exactamente pesada del aceite se hidrolizó por la acción de una solución alcohólica de hidróxido de potasio 0,5 N. La cantidad de hidróxido que no reaccionó, se tituló con ácido clorhídrico de igual normalidad; los resultados se refirieron a un blanco en idénticas condiciones, y el valor obte-

nido se expresó como miligramos de hidróxido de potasio por 100 g. de aceite.

Número de acetilo. El aceite esencial se acetiló en caliente por la acción del anhídrido acético. El producto acetilado y anhidro se neutralizó con solución décimormal de un hidróxido alcalino. Los ésteres resultantes se hidrolizaron en caliente por la acción de una solución alcohólica de un álcali fuerte (hidróxido de potasio 0,5 N) añadido en exceso. La cantidad sobrante de éste se tituló con ácido clorhídrico de igual normalidad.

Compuestos carbonílicos. Se empleó el método del bisulfito, calentando 10 ml. del aceite en un balón de cuello graduado, con una solución de bisulfito de sodio y leyendo el volumen residual insoluble.

3.2. *Destilación fraccionada.*

Para esta operación se empleó un balón de fondo redondo de 50 ml. una columna de 30 cm, con termómetro adaptado en la parte superior, refrigerante recto y alargadera.

Se realizaron dos destilaciones empleando 10 y 25 ml. del aceite, respectivamente. Las fracciones obtenidas se guardaron en tubos de ensayo protegidos de la luz.

3.3. *Separación de componentes por solventes.*

Algunos autores, entre ellos Acharya y colaboradores (30), recomiendan el empleo de solventes para el aislamiento de especies químicas.

Se siguió de cerca el trabajo de los autores antes mencionados, pero se le hicieron las enmiendas apropiadas de acuerdo al conocimiento que se tenía del aceite. En la figura 1 se muestra un esquema de la técnica aplicada.

4. ANALISIS CUALITATIVO

4.1. *Estudio por cromatografía en capa fina.*

Para los ensayos cualitativos se empleó sílica gel G (E. Merck) como adsorbente, en capas de 250 micras aplicadas sobre láminas de vidrio de 20 × 20 cm.

Se ensayaron varios solventes puros y en mezcla, partiendo de aquellos indicados en la bibliografía (31). En la Tabla I se indican los solventes que se encontraron como los más apropiados durante la experimentación.

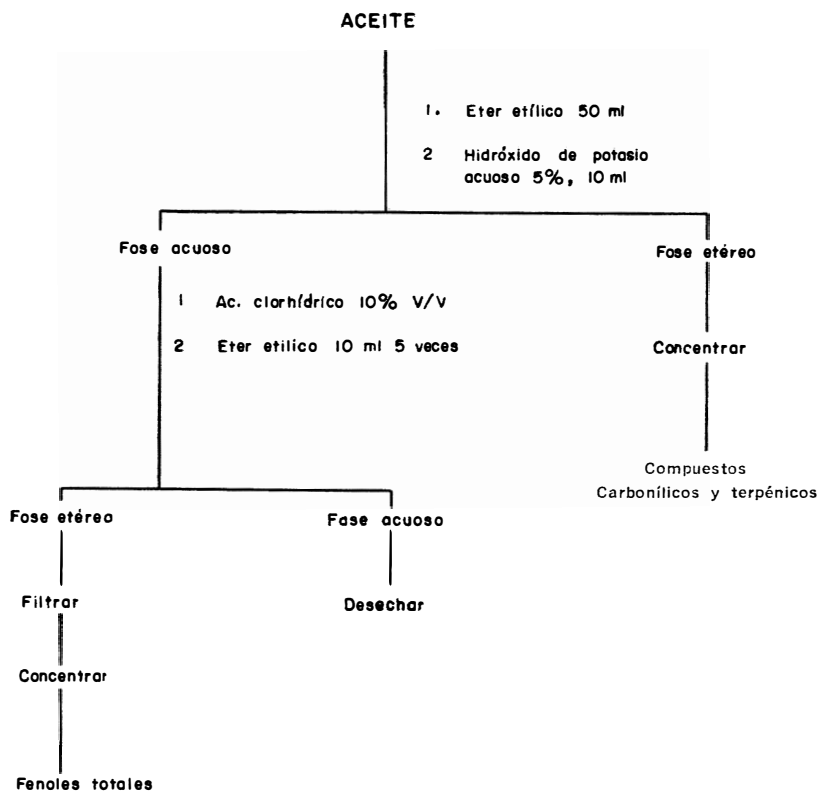


Figura 1 - Separación de los componentes del aceite esencial de arrayán por medio de solventes

Todas las muestras obtenidas en la destilación fraccionada y en la separación, así como el aceite entero, se diluyeron en cloroformo cromatográficamente puro, en relación 1:10. Se hicieron aplicaciones de volúmenes variados utilizando una micropipeta. Los volúmenes dependieron del tipo de compuesto investigado, requiriéndose cantidades de 1 a 2 microlitros para el análisis de terpenos, y hasta de 30 microlitros para la investigación de compuestos carbonílicos.

TABLA I

Sistemas de solventes para cromatografía en capa fina.

S - 1	Benceno.
S - 2	Benceno: Acetato de etilo (95:5).
S - 3	Benceno: Acetato de etilo (85:15).
S - 4	Benceno: Acetato de etilo: Isopropanol (75:15:13).
S - 5	Benceno: Ciclohexano (90:10).
S - 6	Cloroformo.
S - 7	n-hexano: Benceno (80:20).
S - 8	n-hexano: éter etílico (80:20).
S - 9	n-hexano: Benceno (50:50).

Todos los solventes empleados fueron tipo Reactivo Analítico (R. A.).

Las cantidades se aplicaron a 2 cm. del borde inferior de la placa, y el recorrido del solvente fue de 15 cm. a partir del sitio de aplicación.

Las placas se dejaron secar luego de alcanzar el frente del solvente, se atomizaron con la solución reveladora y se calentaron en estufa a 120° C. según el caso.

En la Tabla II se indican los reveladores utilizados junto con los compuestos químicos que se presume han de identificar. Una columna adicional señala la necesidad de calentar (+) o no (-) luego de atomizar el revelador.

Con el propósito de lograr algunas identificaciones, se hicieron soluciones de los siguientes compuestos: cineol, terpineol, eugenol, isoeugenol, timol, benzaldehído, cuminaldehído y ácido benzoico. Todas las soluciones se hicieron 1 a 10 en cloroformo y se aplicaron intercaladas con las muestras analizadas.

TABLA II

<i>Reveladores para cromatografía en capa fina.</i>			
<i>Nombre</i>	<i>Revelador</i>	<i>Calor</i>	<i>Compuestos analizados</i>
R-1	Tricloruro de antimonio.	+	Terpenos y análogos.
R-2	Pentacloruro de antimonio.	+	Terpenos y análogos.
R-3	Acido fosfomolibdico.	+	Terpenos y reductores.
R-4	Ac. sulfanílico diazotado.	±	Fenoles.
R-5	Anisaldehído-sulfúrico.	—	Terpenos.
R-6	2-4 D.F.H. modificada.	—	Compuestos carbonílicos.
R-7	Vainillina-sulfúrico.	—	Terpenos y análogos.
R-8	R-1 + R-2.	+	Terpenos y análogos.
R-9	Revelador de contraste.	—	Terpenos y reductores.
R-10	Revelador de Schweppe.	—	Acidos orgánicos.

El revelador de contraste (R-9) se aplicó en la siguiente forma: atomización previa con R-3 seguida de R-8. Puede incorporarse también 5% de R-8 en R-3 y revelar.

4.2. *Espectrofotometría infrarroja.*

Se utilizó una celda fija de cloruro de sodio cuyo espesor se determinó para cada secuencia de ensayos.

4.3. *Ensayos complementarios para el cineol y el felandreno.*

Se empleó la técnica anotada en la USP XV. También se realizó una técnica colorimétrica citada en la literatura (17).

Para el alfa-felandreno se llevó a cabo la técnica descrita por Guenther (32).

5. ANALISIS CUANTITATIVO DEL CINEOL

5.1. *Técnica del ácido fosfórico.*

El análisis cuantitativo siguiendo el método de Scannell, sólo difiere del cualitativo en la determinación final del volumen de cineol liberado por la hidrólisis del complejo ácido fosfórico-cineol. La técnica, modificada por Baker y Smith se realizó según Guenther (32).

5.2. Separación por cromatografía en capa fina y determinación espectrofotométrica.

La aplicación de la técnica de Martín y Harrison (21) implicó la utilización de dos métodos analíticos conjugados: el aislamiento del cineol por cromatografía preparatoria en capa fina (7) y su posterior valoración por espectrofotometría visible.

Se aplicaron volúmenes de 3 y 4 ml. de dilución clorofórmica 1 a 10 de cineol patrón y del aceite entero, en placas cromatográficas.

Se empleó como solvente benceno: acetato de etilo (95:5) y las manchas fueron detectadas en dos lados de la placa con el revelador de contraste. La sílica gel de la zona correspondiente al cineol no revelado, se raspó y se eluyó con metanol puro anhidro. La solución metanólica se concentró finalmente al baño de vapor.

Para efectos de la valoración por espectrofotometría visible, se preparó una solución al 0.5% P/V de p-dimetilaminobenzaldehído (p-DAB) en ácido sulfúrico al 75% P/V. A varias diluciones del cineol patrón en metanol se les añadió suficiente reactivo p-DAB para completar a 25 ml. y la intensidad de la coloración se midió en el espectrofotómetro (Perkin-Elmer Coleman modelo 139) a 555 milimicras. El eluato metanólico se sometió al mismo tratamiento.

5.3. Determinación por cromatografía gas: líquido.

Se efectuaron varios ensayos en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo 900 con detector de ionización de llama. Las columnas se variaron lo mismo que las condiciones de ensayo, con el fin de lograr las condiciones más favorables para el análisis.

5.4. Espectrofotometría infrarroja.

Se sabe que los compuestos oxigenados del tipo epoxi o éter interno absorben en la región de los 900 a los 1.000 cm^{-1} (33). Las bandas de absorción son características y la intensidad de las mismas depende directamente de la concentración (22).

Se hicieron diluciones de cineol patrón en bisulfuro de carbono R. A. y se ensayaron al espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 700 con celdas fijas de cloruro de sodio. Las diluciones empleadas fueron:

% Cineol	15	25	40	50	60	75	80	100
% Bisulfuro	85	75	60	50	40	25	20	00

El espesor de la celda se determinó previamente por medio de un espectro de la celda vacía.

La curva de calibración se hizo graficando los valores de absorbancia contra las concentraciones empleadas.

La absorbancia se determinó empleando los valores de intensidad en el pico de la banda del grupo epoxi (I) y en el corte de la proyección de una recta trazada desde este pico hasta la línea de unión de los hombros de la banda (Io).

Se obtuvieron a su vez, espectros guías de bisulfuro de carbono para constatar la no interferencia con la banda escogida. Además se obtuvo un espectro de una fracción aislada por cromatografía en capa fina, que pareció corresponder al cineol 1-4.

RESULTADOS

Extracción del aceite esencial.

El contenido aproximado de aceite esencial en el material procesado fue de 0.7 -0.9% V/P.

El aceite esencial obtenido del arrayán, es un líquido móvil, untuoso al tacto y de un olor penetrante que recuerda al del aceite de eucalipto, pero con un aroma más agradable. Es transparente y se torna amarillento por exposición a la luz.

Estudio del aceite obtenido.

Propiedades físicas y ensayos químicos generales.

Densidad: 0,8994 g/cm³.

Índice de refracción: 1,4775.

Rotación óptica: + 12,3.

Solubilidad. Soluble completamente en: acetona, benceno, bisulfuro de carbono, ciclohexano, cloroformo, éter de petróleo, éter etílico, n-hexano, tetracloruro de carbono.

1 ml. de aceite se disuelve en:

0,7 ml. de etanol al 95% V/V.

17,0 ml. de etanol al 80% V/V.

47,0 ml. de etanol al 70% V/V.

Residuo de ignición: Negativo.

Metales pesados: Negativo.

Índice de acidez: 0,4.

Índice de saponificación: 1,5.

Número de aceto: 0,1.

Compuestos carbonílicos: 2,5%.

Destilación fraccionada.

Las destilaciones se efectuaron en el término de 1 y 1,5 horas respectivamente, colectándose 4 fracciones en total. En la Tabla III se indican éstas con los intervalos de temperatura de su destilación.

TABLA III

Fracciones en la destilación del aceite de arrayán.	
<i>Fracción</i>	<i>Temperatura de destilación (° C)</i>
D-1	155-162
D-2	165-185
D-3	192-246
D-4	Superior a 260

El análisis posterior de las fracciones mostró la escasa o nula eficacia de esta técnica como herramienta analítica.

Análisis cualitativo.

Estudio por cromatografía en capa fina.

Se hizo una división de los solventes ensayados de acuerdo con las polaridades mostradas por los mismos, así:

1. *Grupo nivelador.* Se conformó con los solventes S-4 y S-6 (Tabla I). Con ellos, todos los compuestos del aceite ascendieron en forma similar y se extendieron en una longitud muy limitada.

2. *Grupo de distribución.* Solventes S-1, S-2 y S-3 (Tabla I). Su característica fue la separación de la mayoría de componentes a lo largo del recorrido. El máximo efecto se obtuvo con el sistema S-2.

3. *Grupo no polar*. Solventes S-5, S-7, S-8, S-9. Con este nombre se quiso caracterizar la tendencia de los solventes a separar las fracciones del aceite de más baja polaridad.

Todos los reveladores indicados en la Tabla II fueron ensayados con las distintas muestras. Los resultados indicaron complejidad en la composición (unas 15 manchas fueron detectadas).

Los colores dados por los diferentes reveladores variaron en intensidad y la variación dependió del tiempo de calentamiento y del volúmen de muestra aplicada. Se notó la poca especificidad de estos; a pesar de ello fue posible elaborar un estimativo de distribución de grupos funcionales presentes.

El estudio del aceite entero y las fracciones, con los solventes y los reveladores anotados, permitió concluir:

1. Para el análisis de distribución de grupos funcionales, los solventes del grupo 2 (en especial S-2) fueron los más apropiados.

2. Se obtuvieron coloraciones más nítidas y de tonos múltiples con el revelador R-3. El revelado con soluciones que contenían tri o penta-cloruro de antimonio mostró la mayor selectividad.

3. La modificación realizada y que llamamos "de contraste", permitió obtener coloraciones variadas sin necesidad de aplicar calor. La técnica mostró que compuestos tipo alcoholes terpénicos y epóxidos daban coloraciones amarillo-limón sobre un fondo azul verdoso. La técnica se mostró apropiada para el aislamiento por cromatografía preparatoria en capa fina del cineol, evitando las pérdidas por el calor aplicado al revelar.

4. Tres manchas correspondientes a los compuestos carbonílicos fueron detectadas en el aceite entero y en mayor concentración en la fracción extraída por solventes.

5. El cineol obtenido por la técnica de Scammell mostró contener muchas impurezas. Se destacó no obstante, el hecho de que las impurezas de igual polaridad que el cineol eran eliminadas por este método.

6. Los fenoles fueron perceptibles en el análisis de la fracción obtenida por tratamiento con solventes. El estudio con un patrón de comparación mostró la presencia de un compuesto similar al eugenol, en cantidad muy pequeña. Dos fenoles más, sin identificar, fueron detectados. Se comprobó por medio del revelador R-4 que el compuesto de igual polaridad a la del cineol (impureza) era un fenol.

En la Tabla IV se indican los valores Rf. para las manchas más definidas empleando el solvente S-3 y revelando con R-8.

TABLA IV

Valores Rf. para compuestos en el aceite de arrayán.	
<i>Color de la mancha</i>	<i>Valor Rf. $\times 100$</i>
Naranja claro	35
Violeta claro	36
Violeta claro	42
Violeta claro	50
Naranja	57
Verde claro	60
Violeta	67
Verde	73
Violeta oscuro	83

Solvente. Benceno: Acetato de etilo (85:15).

Revelador. Tri-pentacloruro de antimonio (25 y 2% en cloroformo).

Espectrofotometría infrarroja.

Se obtuvieron varios espectros del aceite entero, cineol y de algunas fracciones aisladas. Algunos de ellos pueden verse en la figuras números 2 y 3.

Para el análisis de los espectros se tomaron como guías las pautas de Calderón (33).

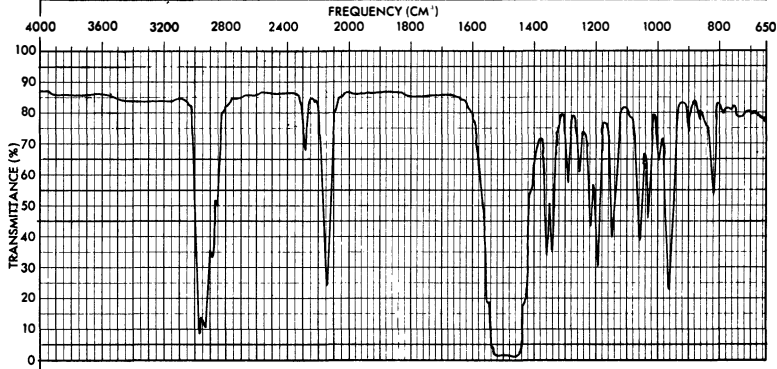
Del análisis de los espectros obtenidos se concluyó que el aceite estaba constituido por compuestos terpénicos cíclicos con pocas insaturaciones, que existían muy pocos compuestos aromáticos y que, fuera del oxígeno, no existía otro átomo extraño dentro de algunas cadenas hidrocarbonadas.

Ensayos complementarios para la presencia de cineol y α -felandreno.

Se corroboró la existencia del cineol por la técnica del ácido fosfórico (se formó un sólido cristalino) y por la prueba colori-

NO. 007-1061

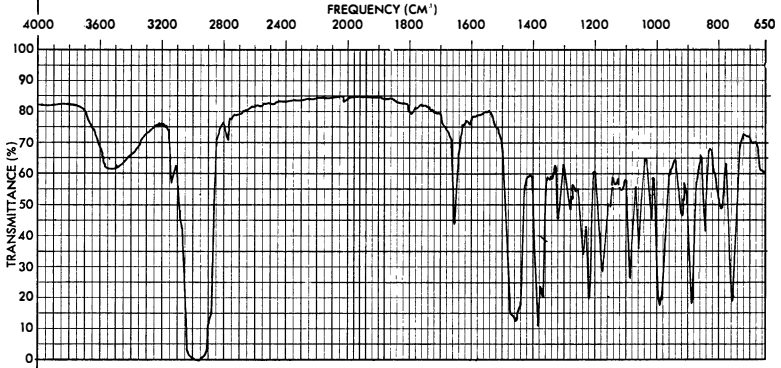
REMARKS FIGURA 2	ORIGIN <u>LUCIA</u>	PERKIN-ELMER MODEL 700
	PURITY _____	SPECTRUM NO. _____
	PHASE <u>LIQUIDA</u>	SAMPLE 1 <u>CIEBOL EN BISULFURO</u> <u>DE CARBONO.</u>
	CONCENTRATION <u>25% V/V en CS₂</u>	SAMPLE 2 _____
	THICKNESS <u>2.87 x 10⁻² mm</u>	
	DATE _____ OPERATOR <u>E. de H.</u>	



SAMPLE CIEBOL 25%
 SPECTRUM NO. 2

NO. 007-1061

REMARKS FIGURA 3	ORIGIN <u>OCALA (Santander)</u>	PERKIN-ELMER MODEL 700
	PURITY _____	SPECTRUM NO. <u>2</u>
	PHASE <u>LIQUIDA</u>	SAMPLE 1 <u>ACEITE ESENCIAL DE</u> <u>ARRAYAN</u>
	CONCENTRATION <u>100%</u>	SAMPLE 2 _____
	THICKNESS <u>2.87 x 10⁻² mm</u>	
	DATE _____ OPERATOR <u>E. de H.</u>	



SAMPLE ACEITE ESENCIAL DE ARRAYAN
 SPECTRUM NO. 6

métrica. En esta última se obtuvieron coloraciones azules semejantes a las señaladas en la literatura (17).

Se presumió la existencia del alfa-felandreno por la determinación del punto de fusión del nitrosoderivado obtenido. Los 122° C. de punto de fusión para este derivado (técnica del tubo capilar) se consideraron comparables a los 120-121° C. señalados en la literatura (32).

Análisis cuantitativo del cineol.

Técnica del ácido fosfórico.

El contenido promedio de cineol encontrado por esta técnica, fue de 25% V/V. Se aclara que se promediaron valores bastante distantes entre sí (20, 25, 30%) y que el cineol extraído no se mostró cromatográficamente puro.

En base a lo anotado, se descartó esta técnica como método apropiado para la determinación cuantitativa.

Separación por cromatografía en capa fina y determinación por espectrofotometría.

La adición del reactivo P-DAB al eluato metanólico produjo una coloración azul-rojiza muy diferente al color rojo-sangre dado por el patrón de cineol e indicado en la literatura (21). El cambio en la coloración se atribuyó a la impureza fenólica de igual polaridad que el cineol.

Los resultados indicaron que el revelador es apropiado para la mayoría de los constituyentes del aceite y mostró que para la valoración del cineol se requería que éste estuviera en estado de alta pureza.

Determinación por cromatografía gas: líquido.

Se transcriben a continuación las condiciones óptimas determinadas para el desarrollo de la cromatografía en fase gaseosa:

Fase estacionaria: Carbowax 20-M al 20% P/P en Chromosorb P 60/80.

Columna: De 12 pies por 1/8 de pulgada en acero inoxidable.

Temperatura de la columna: Desde 90 hasta 180° C.

Temperatura del programa: 6° C/min.

Clase de detector: Ionización de llama.

Gas portador: Nitrógeno.

Velocidad de flujo: 30 cm³/min.

Preparación de muestras: Solución en acetona (1:10).

Cálculo del área: Triangulación, altura por base a media altura.

Velocidad de registro: 20 mm/min.

Patrón interno: Ciclohexanol.

Temperatura del detector: 185° C.

Temperatura del inyector: 220° C.

Volumen de inyección: 0,1 microlitro.

Atenuación: 100 × 64.

Las condiciones enunciadas sirvieron para hacer separaciones apropiadas de la mayoría de los componentes del aceite (se detectaron más de 20 por este sistema), no así para el cineol, el cual fue imposible valorar por este método.

Espectrofotometría infrarroja.

La concentración de cineol determinada por esta técnica fue de 29,3% P/P, determinada en una celda de $2,87 \times 10^{-2}$ mm. de espesor.

Se comprobó la presencia de cineol y que la técnica era aplicable desde concentraciones de epóxido tan bajas como el 5%.

Se ensayó además la aplicabilidad del método en mezclas de cineol con diferentes compuestos (salicilato de metilo, alcanfor y mentol), así como en aceites con concentraciones de cineol ya conocidas. Los resultados fueron muy satisfactorios y mostraron que el sistema de valoración era seguro, rápido y preciso para la determinación de este compuesto natural.

CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se concluye:

1. El aceite esencial de *Psidium caudatum* *McVaugh* se encuentra en las hojas de este arbusto en concentración de 0,7-0,9% V/P.

2. Entre los principales componentes analizados, el cineol mostró ser el más importante y uno a los que pueden atribuirse las acciones terapéuticas del arbusto.

3. Fueron detectados en primera aproximación alfa-felandreno y eugenol, este último en muy baja concentración. Se les supuso como posibles componentes del aceite esencial.

4. Dos técnicas generales de análisis resultaron las más positivas: la cromatografía en capa fina para el estudio cualitativo y la espectroscopia infrarroja para el análisis cuantitativo del principal componente, el cineol.

5. Para la identificación del cineol por cromatografía en capa fina se realizó una modificación en el revelado ("Revelado de contraste"), que evitó el empleo de calor y dio una coloración característica para este compuesto.

6. De todos los intentos para la valoración cuantitativa del cineol, la técnica por espectroscopia infrarroja se mostró como la más efectiva, fácil y reproducible. Por este sistema instrumental se encontró una concentración de 29,3% P/P del cineol.

7. Se destaca la importancia de seguir, para el análisis de cualquier aceite de este tipo, una metodología basada inicialmente en el estudio botánico y apoyada por la cromatografía en capa fina y las técnicas instrumentales, para la identificación y valoración de su contenido.

RESUMEN

Al efectuar el estudio fitoquímico del aceite esencial de *Psidium caudatum McVaugh* (árbol ornamental, conocido como arrayán en el oriente de Colombia), se determinaron sus constantes fisicoquímicas, se analizaron cromatográfica y químicamente sus componentes y se compararon varias técnicas de análisis del cineol, compuesto posiblemente responsable de las acciones terapéuticas atribuidas al aceite.

Se identificaron además, alfa-felandreno y eugenol, y se empleó una técnica de revelado cromatográfico, con modificaciones de fondo, para el análisis del cineol.

De las diversas técnicas de análisis ensayadas para el cineol, la espectrofotometría infrarroja mostró ser la más apropiada, y por este método se encontró un contenido de 29,3% P/P de cineol. Se concluyó que la técnica era efectiva, rápida y segura, y que su aplicación podía extenderse al análisis del compuesto en mezclas naturales y comerciales.

SUMMARY

The essential oil of *Psidium caudatum McVaugh* (Arrayán) was studied. Its physico-chemical constants were established. Its components were identified by chromatography. Several techniques for determination of cineol were studied. The cineol is very likely to be responsible for the therapeutic action which is attributed to this oil.

Alpha-phelandrene and eugenol were also found as components of the oil. Among the techniques used for the determination of cineol the IR spectrophotometric technique was the best one.

A content of 29,3% p/p of cineol was found.

The IR technique for cineol analysis is easy and exact and can be used for other natural products and commercial mixtures.

BIBLIOGRAFIA

1. PÉREZ, E. Plantas útiles de Colombia, Librería Colombiana Camacho Roldán, Bogotá, 1956.
2. LAWRENCE, B., TEHUME, S. y col. Essential oils and their constituents, American Perfumer & Cosmetics, 85, 4, 53, 1970.
3. SHAPTER, R. Phosphoric acid method for cineole in eucalyptus oils, Perf. Ess. Oil Rec., 15, 423, 1924, Chem. Abst., 19, 701, 1925.
4. BENNETT, C. Dtn. of cineole in eucalyptus and cajuput oils. Chem. Drugs, 72, 55, 1908, Chem. Abst., 2, 1325, 1908.
5. GORIS, A., LIOT, A. y col., Pharmacie Galénique, I, Mason et Cie Editeurs, Paris, 1949.
6. ALLEN'S. Commercial Organic Analysis, IV, 5ª, The Blakiston Co., Philadelphia, 1948.
7. GUENTHER, E. The essential oils, I. D. Van Nostrand, New York, 1949.
8. WIEGAND, O. The determination of cineole in eucalyptus oils, Chem. Ztg, 32, 109, 1908, Chem. Abst., 2, 1855, 1908.
9. BENNETT, C. Estimation of cineole by the resorcinol method, Perf. Ess. Oil Rec., 3, 269, 1912, Chem. Abst., 7, 863, 1913.
10. BENNETT, C., SALAMÓN, M. Dtn of eucalyptol in eucalyptus oils, Perf. Ess. Oil Rec., 10, 211, 1919, Chem. Abst., 14, 1001, 1920.
11. BENNETT, C., SALAMÓN, M. Eucalyptol determination, Perf. Ess. Oil Rec., 11, 302, 1920, Chem. Abst., 15, 146, 1921.

12. COCKING, T. A new method for the estimation of cineole in eucalyptus oils, *Pharm. J.*, 105, 81, 1920, *Chem. Abst.*, 14, 2967, 1920.
13. BENNETT, C. SALAMÓN, M. o-Cresol method for eucalyptol dtn, *Perf. Ess. Oil Rec.*, 12, 11, 1921, *Chem. Abst.*, 15, 1188, 1921.
14. COCKING, T. Cresineol method for the dtn. of cineole, *Perf. Ess. Oil Rec.*, 12, 339, 1921, *Chem. Abst.*, 16, 1292, 1922.
15. SAGE, C., KETTLE, J. Cresineol method for the determination of cineole, *Perf. Ess. Oil Rec.*, 12, 44, 1921, *Chem. Abst.*, 15, 1597, 1921.
16. COCKING, T. Determination of cineole in essential oils, *Perf. Ess. Oil Rec.*, 15, 10, 1924, *Chem. Abst.*, 18, 1030, 1924.
17. SCHORN, E. Color test for cineole, *Perf. Ess. Oil Rec.*, 16, 83, 1925, *Chem. Abst.*, 19, 1754, 1925.
18. DODGE, F., New molecular compounds of eucalyptol, *J. Am. Pharm. Ass.*, 22, 20, 1933.
19. IKEDA, T., TAKEDA, S. A new method for the determination of linaloöl, cineole and terpineol, *J. Chem. Soc. Japan.*, 57, 442, 1936, *Chem. Abst.*, 30, 5907, 1936.
20. WASICKY, R., GMACH, E. Macro, micro and histochemical detection of cineole, *Scientia Pharm.*, 5, 113, 1934, *Chem. Abst.* 29, 1577, 1935.
21. MARTÍN, E., HARRISON, J. The spectrometric determination of cineole, *J. Pharm. Ass.* 39, 12, 677, 1950.
22. GARCÍA, V., MARÍA, C. y Col, I. R. spectrophometric determination of cineole, p-cimene and L-pinene, *Perf. Cosmet.*, 12, 1, 26, 1969, *Chem. Abst.*, 70: 109093 d.
23. GUENTHER, E. y col. Essential oils and related products, *Anal. Chem.*, 43, 5, 45R, 1971.
24. Conferencias, Dpto. de Biología, Universidad Nacional, Bogotá, 1972.
25. JARAMILLO, R. (Instituto de Ciencias Naturales. Universidad Nacional). Comunicación personal.
26. GUENTHER, E. The essential oils, I. D. Van Nostrand, New York, 1949.
27. CALDERÓN, E. Guía para el análisis de plantas y notas prácticas sobre Fitoquímica, Universidad Nacional, Bogotá, 1963.
28. GUENTHER, E. The essential oils, IV, D. Van Nostrand, New York, 1949.
29. United States Pharmacopeia XVIII.
30. ACHARYA, N., CHAUBAL, M. Essential oil of *Anemopsis californica*, *J. Pharm. Sci.*, 57, 6, 1020, 1968.
31. STAHL, E., Thin layer chromatography, Academic Press Inc., New York, 1965.
32. GUENTHER, E. The essential oils, II, D. Van Nostrand, New York, 1949.
33. CALDERÓN, E. Curso de Química Orgánica Avanzada, III, Universidad Nacional, Bogotá, 1967.