

#### XIV. — Contribución al estudio de las esencias españolas.

##### Esencia de mejorana silvestre.

POR BERNABÉ DORRONSORO.

Diferentes plantas han recibido la denominación vulgar de *mejorana*: la verdadera, ó sea el *Origanum Majorana* L; la *mejorana silvestre*, que es el *Thymus Mastichina* L; y por fin, la *mejorana dulce*, como se llama impropriamente á la *Calamintha Nepeta*, Hoffm., en la región mediterránea de Francia.

Acerca de la esencia extraída de la primera planta se han publicado algunos trabajos por Murder, Beilstein y Wigaud (\*); pero su conocimiento es todavía muy imperfecto. Respecto de la tercera, sólo tenemos noticia de los realizados por Genvresse y Chablay (\*\*), que son incompletos. En cuanto á la procedente del *Thymus Mastichina* nada he visto que se haya hecho, no obstante ser una esencia que en España se produce en proporciones considerables, y que se exporta en cantidades algo notables (\*\*).

---

(\*) Ber. D. chem G. 15-2854.

(\*\*) Chem. Zeit. 26 (1902), p. 501.

(\*\*\*) Este fenómeno se repite con la mayor parte de las esencias españolas, en particular con las procedentes del Centro y del Sur, y se debe en gran parte á que el comercio español de esencias remite al extranjero, ordinariamente, mezclas muy variables y no los productos puros. El hecho, que ha originado en poco tiempo el descrédito de nuestras esencias, sumándose á otras circunstancias del comercio mundial, ha arruinado en plazo breve esta industria tan flo-

Destílese en abundancia en el Sur y el Centro de España (no sólo en la región granadina, sino en las limítrofes de Málaga y Almería, y hasta en la de Cuenca), y se aumentaría la producción si hubiese mayor demanda que hiciese los precios más remuneradores!. Entiendo puede acontecer tal cosa para esta esencia, conocida su composición, pues se ve que es susceptible de nuevas aplicaciones.

He analizado esencias de mejorana, que bien puede llamarse *española*, de años distintos y de diversas procedencias (\*), de origen auténtico, y he hallado en todas ellas gran constancia en la composición cualitativa, variando la cuantitativa dentro de ciertos límites; y aunque mis investigaciones sean al presente incompletas, y me proponga continuarlas y extenderlas á otras esencias españolas, creo que los resultados ya obtenidos debo publicarlos, porque ofrecen algo de particular.

*Caracteres de la esencia de mejorana española.*—Es de color amarillo claro, que con el tiempo oscurece algo; á veces ligeramente verdosa, limpia ó apenas turbia, de olor canforáceo que, á la par, recuerda el del tomillo.

---

reciente al principio, pues proporcionó, y podría seguir proporcionando, emprendiendo otros derroteros, pingües rendimientos. El afán insaciable de lucro de unos pocos, y nuestra incultura general, han agotado este venero apenas comenzada su explotación, secando una fuente de riqueza muy importante para algunas regiones españolas en que abundan los terrenos cuyo único fruto son las plantas aromáticas. ¡Cómo contrasta tal conducta con la seguida en Sicilia y Calabria, donde, estimando en su verdadero valor la fabricación y comercio de las esencias que se producen en su suelo, y que constituyen una de sus mayores riquezas, han establecido un Sindicato que vela con todo rigor por la pureza de los productos y la seriedad de las transacciones comerciales, manteniendo así cada vez más floreciente este ramo de su producción!

(\*) Las esencias que hemos utilizado nos han sido generosamente donadas por los Sres. D. Rafael Sánchez y D. José González, de esta ciudad, á los que me complazco en expresar aquí mi gratitud. Una esencia de 1898, que también me ha servido, la poseía hace tiempo, desde que inicié estos trabajos.

Las constantes físicas de las esencias examinadas, son las siguientes:

|                                       | ESENCIAS DE                    |                                |                  |                                |                         |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
|                                       | 1898                           | 1902                           | 1908             | 1. <sup>a</sup> de 1909        | 2. <sup>a</sup> de 1909 |
| Densidad — $D_{15}^{20}$ .....        | 0,945                          | 0,921                          | 0,908            | 0,9155                         | 0,907                   |
| Indice de refracción $n_D^{23}$ ..... | 1,4653                         | 1,4645                         | 1,4640           | 1,4630                         | 1,4654                  |
| Rotación en tubo de 2 decímetros..... | $\alpha_D^{25} - 1^{\circ}40'$ | $\alpha_D^{15} + 5^{\circ}40'$ | $+ 9^{\circ}20'$ | $\alpha_D^{25} + 3^{\circ}38'$ | $+ 9^{\circ}$           |

*Solubilidad.*—Apenas si se disuelve algo en el agua; es soluble en el alcohol de 94° en todas proporciones y en el éter. La solubilidad en el alcohol más débil, es la siguiente:

|                | ESENCIAS DE      |                        |                               |                        |
|----------------|------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
|                | 1898             | 1902                   | 1908 y 1909 — 2. <sup>a</sup> | 1909 — 1. <sup>a</sup> |
| Alcohol de 90° | 1 vol. en 1 vol. | 1 vol. en 0,5 vol..... | 1 vol. en 0,5 vol.....        | 1 vol. en 0,5 vol.     |
| — de 80°       | 1 vol. en 2 vol. | 1 vol. en 3,7 vol..... | 1 vol. en 2 vol. ....         | 1 vol. en 2 vol.       |
| — de 70°       | 1 vol. en 5 vol. | 1 vol. en 20 — 30 vol. | 1 vol. en más de 30 vol.      | 1 vol. en 12 — 15 vol. |

*Punto de ebullición.*—La esencia comienza á hervir á la temperatura de 85° á la presión de 710 m. m. con grandes sobresaltos; pronto se eleva la temperatura á 160°, haciéndose la ebullición regular. Sometida á la destilación fraccionada á esta presión, se han obtenido los resultados siguientes, con la esencia de la campaña de 1909:

| FRACCIONAMIENTOS |                         | Tanto por 100<br>de producto destilado. |
|------------------|-------------------------|---|
| P = 710mm        | Entre 85° - 110°... ..  | 3,10                                    |
|                  | — 110° 160°.....        | 3,65                                    |
|                  | — 160° - 170°.....      | 23,10                                   |
|                  | — 170° - 180°.....      | 36,90                                   |
|                  | — 180° - 195° (*). .... | 7,40                                    |
|                  | Residuo.....            | 25,93                                   |

Destilada la misma esencia á presión reducida (98—100 mm.), los resultados son distintos; se consignan en el cuadro siguiente, con el índice de refracción y la rotación de cada uno de los fraccionamientos (esencia de 1909).

| (P = 98 — 100 mm.)<br>—<br>Temperaturas. | Tanto por 100<br>de<br>producto destilado. | $n_D^{22}$ | Rotación $\alpha_D^{20}$<br>para<br>1 decim. |
|--|--|------------|--|
| Hasta 100° (**). ....                    | 2,65                                       | 1,4600     | + 3°41'                                      |
| Entre 100° y 110°.....                   | 43,00                                      | 1,4602     | + 4°   |
| — 110° y 120°... ..                      | 28,53                                      | 1,4605     | + 1°58'                                      |
| — 120° y 125°.....                       | 6,25                                       | 1,4617     | cero   |
| — 125° y 145°.... .                      | 10,25                                      | 1,4657     | — 3°   |
| — 145° y 160°... ..                      | 3,75                                       | 1,4718     | — 4°10'                                      |
| — 160° y 175°... ..                      | 3,05                                       | 1,4784     | — 1°55'                                      |
| Residuo.....                             | 2,50                                       | ,          | »  |

(\*) Pasada esta temperatura, el residuo se oscurece mucho y se nota descomposición de la materia.

(\*\*) Este fraccionamiento se separó en dos capas; una acuosa ácida, y la otra oleosa; los datos  $n$  y  $\alpha$  se refieren á ésta.

*Estudio químico.*—Se comenzó por determinar el índice de saponificación y el de acetilación de la esencia, obteniéndose los siguientes resultados:

|   | ESENCIAS DE |       |       |                        |                        |
|---|-------------|-------|-------|------------------------|------------------------|
|   | 1898        | 1902  | 1908  | 1909 — 1. <sup>a</sup> | 1909 — 2. <sup>a</sup> |
| Índice de saponificación IS .....   | 18,5        | 14,3  | 16,3  | 12,7                   | 17,00                  |
| Eter % de esencia calculado en acetato de linalilo ( $C^{10}H^{17}O.CO.CH^3$ ).   | 6,47        | 5,00  | 5,70  | 4,44                   | 6,09                   |
| Índice de acetilación IA (ó sea el de saponificación después de acetilación)..... | 42,4        | 38,0  | 49,3  | 29,2                   | 45,6                   |
| Alcohol % de esencia calculado en $C^{10}H^{18}O$ libre.....                      | 12,05       | 10,75 | 14,09 | 8,20                   | 13,00                  |

Conocidos estos datos, se procedió, después de numerosos ensayos y tanteos parciales, según el método siguiente, para la investigación de los diferentes cuerpos que constituyen la esencia.

Cinco kilogramos de ella se agitaron sucesivamente con distintos volúmenes de solución de carbonato sódico al 10 por 100. Reunidos los líquidos alcalinos y lavados con éter, se destinaron á investigar los *ácidos libres* de la esencia.

Lavada ésta con agua, se la agotó por diferentes porciones de lejía de sosa al 5 por 100 primero, y luego al 10-12 por 100, decantando bien en cada caso el líquido alcalino: reunidos éstos y agitados con éter para privarles del olor de esencia, se reservaron para la investigación de los *fenoles*.

La esencia privada de estos cuerpos y bien lavada con agua para quitar el álcali, se agitó con solución saturada de bisulfito sódico, por dos veces, para separar *aldehidos* y *ce-tonas*.

La parte oleosa restante se saponificó con solución alcohólica de sosa al 20 por 100, operando en baño de María con

refrigerante á reflujo y á la ebullición por una hora: el líquido frío se vertió sobre 5 litros de agua y se decantó la capa acuosa, en la que se buscarán los *ácidos de los éteres* de la esencia, y la capa oleosa sometida á un arrastre por el vapor de agua, se desecó sobre sulfato sódico anhidro y se sometió á la destilación fraccionaria para investigar en las distintas porciones los *terpanos, óxidos, alcoholes*, etc.

*Investigación de los ácidos libres.*—La solución de carbonato sódico en que habían de encontrarse, se neutralizó incompletamente por ácido sulfúrico y se evaporó hasta la mitad de su volumen. Este líquido se dividió en dos partes: una de ellas se llevó á sequedad, y el residuo se agotó por alcohol de 96°; los líquidos alcohólicos destilados dejaron un nuevo residuo de sales sódicas de los ácidos orgánicos, poco abundante, en el cual se caracterizaron bien: el *ácido acético* por la reacción con el cloruro férrico, y por el olor y el punto de ebullición de su *éter etílico*; y el *ácido isovalérico* por el olor y el punto de ebullición del *éter isoamilvalérico*. Existe, además, *otro ácido* que precipita por las sales argénticas y plúmbicas en blanco, y en rojo pardo por el cloruro férrico: pero su corta proporción ha impedido hacer su estudio, que nos reservamos para más adelante, cuando podamos poseerle en cantidad mayor.

La otra porción de la solución alcalina, al acidularla francamente por el ácido sulfúrico, se enturbió, desprendiendo olor valerianico y á la vez aromático; sometida á la destilación produjo un líquido ácido aromático (con olor á limón), que no dió coloración alguna con el reactivo bisulfito-fuschina, y el que, saturado por carbonato sódico y evaporado, permitió caracterizar de nuevo los ácidos acético y valérico. El residuo del matraz contenía un depósito pardo, poco soluble en el alcohol, soluble en el éter, y esta solución evaporada deja corta cantidad de un cuerpo sólido, blando, pardo ácido, que falta por estudiar.

*Investigación de los fenoles.*—Las soluciones alcalinas en

que éstos deben encontrarse, se agitaron con éter repetidas veces hasta quitarles la esencia interpuesta. El éter evaporado dejó un residuo líquido de olor canforáceo. A la solución sódica se agregó, poco á poco, ácido clorhídrico, hasta acidez franca: el líquido se puso turbio y adquirió olor fenólico. Se la agotó repetidas veces con éter, decantando siempre con cuidado, y los líquidos etéreos reunidos se destilaron, quedando un residuo viscoso, pardo, trasparente, de olor fenólico especial, distinto del propio del timol, y que no se puede referir á ninguno de los fenoles conocidos.

Es digno de anotar que, á pesar de tratarse de la esencia de un *Thymus*, de la que debía esperarse produjera una cantidad de fenol considerable, sólo se obtuvo un residuo fenólico que pesaba poco más de cinco gramos. Repetidas operaciones sobre nuevas cantidades de esencia, procediendo con el mayor cuidado, no han superado aquel rendimiento.

Este líquido pardo es casi insoluble en el agua, poco soluble en el alcohol y en el benzeno. La solución acuosa no da coloración con el cloruro férrico, ni la alcohólica verde con el mismo reactivo. El punto de ebullición que se determina mal por la escasa proporción de materia y sus impurezas, se halla entre 230 y 240°. Estos caracteres parecen corresponder al *timol*; pero el olor diferente y la dificultad grande observada para la cristalización (\*), así como el no producir la coloración roja con el cloroformo y la potasa, no autorizan una afirmación terminante, si es este fenol ó una mezcla con otro distinto. Se ha intentado también producir con tal cuerpo, después de repetidas soluciones y evaporaciones en el benzeno y el alcohol, el *nitroso timol* y el *ácido o-timótico*, derivados característicos del timol; pero las im-

---

(\*) Después de cuatro meses y aun introduciendo en la masa siruposa un fragmento de timol, sólo se han conseguido muy pocos cristales pequeñísimos, imposibles de separar de la masa.

purezas existentes en el cuerpo de que se trata han impedido obtener compuestos bien cristalizados y de caracteres precisos. Nos proponemos seguir este estudio, procediendo sobre cantidades mayores.

*Aldehidos y cetonas.* — La solución bisulfitica en que podían hallarse, lavada repetidamente con éter para eliminar la esencia que la impregnaba, se alcalinizó después con lejía de sosa, originándose un enturbiamiento y desarrollo de *olor vinoso*. Se agitó con éter por tres veces, y éste se tiñó ligeramente de amarillo, y destilado, quedó un residuo líquido, amarillo, de olor fuerte, como á hierba machacada. Este residuo pardea pronto al aire.

Tratándole por el alcohol, se disolvió. Una parte de la solución alcohólica se destinó á la reacción de Doebner, para identificar los aldehidos (formación de los ácidos  $\beta$ -nafcocinconínicos  $\alpha$  alcoilados por la acción del ácido piruvico y la  $\beta$ -naftilamina), sin que se produjera cuerpo alguno cristalizado. Tampoco produce la solución alcohólica la reacción de aldehido con la fuschsina-bisulfitada, ni reduce el reactivo Tollens. Todas estas reacciones indican que no se trata de un aldehido.

Para investigar si se trataba de una cetona, se intentó preparar la cetoxima correspondiente por el método de Crismer (\*), sin resultado alguno; ni tampoco hidrazona cristalizada por el método de E. Fischer (\*\*); ni semicarbazona por el procedimiento recomendado por Zelinski (\*\*\*). La corta cantidad de substancia de que se disponía impidió continuar estas investigaciones, examinando si se habían producido compuestos oleosos, cual sucede con diversas cetonas, que por este hecho resultan más difíciles de caracterizar.

---

(\*) Bull. Soc. chim. París-(3)-314 (1890).

(\*\*) Ber. D. chem. G. 16, 661 (1883); 17, 572 (1884), 22, 90 (1889).

(\*\*\*) Ber. D. chem. G. - 30, 1541 (1895).



Como por otra parte la cetona podía ser de las que forman mal el compuesto de adición con el bisulfito sódico, se repitieron los intentos de producir la oxima, la semicarbazona y las hidrazonas sustituidas correspondientes sobre la esencia natural y sobre aquellos fraccionamientos en los que se suponía que podría hallarse, sin lograr resultados positivos.

*Investigación de los ácidos de los éteres de la esencia.*—

El líquido acuoso alcalino procedente de verter en agua el producto de saponificar la esencia privada de los principios anteriores, se destiló para eliminar el alcohol; al líquido alcalino acuoso restante se agregó ácido sulfúrico diluido hasta neutralización exacta, y se evaporó á sequedad. Por el alcohol absoluto, se extrajeron del residuo salino las sales sódicas de ácidos orgánicos, y se las obtuvo por destilación, coloreadas en pardo. Disueltas en agua, tratadas por carbón animal y nuevamente evaporadas, se demostró en ellas, de manera análoga á la que sirvió para examinar los ácidos libres, la existencia de proporción notable de *ácido acético*, otra menor de *ácido isovalérico* y una mucho más pequeña de un *ácido sólido* que probablemente es el mismo hallado libre y que, como antes se dijo, quedó incompleto su conocimiento.

*Investigación de los terpenos, óxidos y alcoholes.*—La parte oleosa ya saponificada y separada del líquido alcalino, se sometió á un arrastre por el vapor de agua, con fraccionamientos sucesivos, y éstos, después de desecados por el sulfato sódico anhidro, á una destilación fraccionada á la presión ordinaria, investigando en cada porción los cuerpos que pudieran hallarse, teniendo en cuenta su punto de ebullición.

*Pineno.*—Se le buscó en la porciones hirvientes por bajo de  $168^{\circ}$  ( $P = 710$  m. m.), que eran las más dextrogyras. Al tratar de obtener el clorhidrato por la acción del gas clorhídrico seco sobre la porción de esencia enfriada á  $-15^{\circ}$  en una mezcla de sal común y hielo, se produjo una abundante cristalización de un cuerpo blanco amarillento que solidificaba

toda la masa; cuando se trató de recoger estos cristales enjugándolos por la trompa, se convertían en un líquido pardo, desapareciendo por completo á la temperatura ordinaria. Este fenómeno no podía ofrecerlo el mono-clorhidrato de pineno que había de producirse en las condiciones del experimento; más bien podía ser motivado por la presencia abundante del *cineol*, lo que se confirmó luego por otras reacciones.

En su vista se trató de preparar el *nitrosocloruro* empleando el método de Wallach (\*) con buen éxito, sobre todo mediante el nitrato de etilo. Los cristales sedosos obtenidos purificados por disolución en el cloroformo y precipitación por el alcohol metílico, eran sedosos, blanco rosados, nacarados, su punto de fusión 103°, y disueltos en cloroformo daban un líquido sin actividad óptica.

Para confirmar que se trataba del nitrosilcloruro de pineno se le transformó en *pinenonitrol piperidina* (\*\*), cuyo punto de fusión se vió era 118-119° y otra parte en *pinenonitrolbencilamina* (\*\*\*) que después de cristalizada en una mezcla de alcohol y éter, fundía á 122-123°. Quedó con esto bien demostrada la presencia del *pineno*, y dada su rotación, se trata del  $\delta$  *pineno*.

*Limoneno*.—No ha podido demostrarse su existencia en la esencia objeto de este trabajo. Se intentó preparar con la porción hirviente entre 170° y 180°, disuelta en el ácido acético cristalizable, el tetrabromuro sólido (\*\*\*\*) fusible á 104-105°, sin éxito.

---

(\*) O. Wallach.—Ann. der Chem. 245 (1889), 241 (Bull. Soc. Ch. 1889-1-761) y Ann. der Chem. 253 (1889) 249 (Bull. Soc. Ch. 1890-757).

(\*\*) O. Wallach.—Ann. der Chem. 245 (1889), 241.

(\*\*\*) O. Wallach y Conrady.—Ann. der Chem. 227, 278 (Bull. Soc. Ch. (1886) 1.728).

(\*\*\*\*) O. Wallach.—Ann. der Chem.—252, 130 y 268, 220 (Bull. Soc. Ch. (1890) 1.630 y (1893) 2.447).

*Dipenteno*.—Tampoco he podido probar su existencia por formación del tetrabromuro, empleando el método de Baeyer y Williger, que es la reacción más característica (\*).

*Felandreno, sabineno, terpineno canfeno*.—Ninguno de estos terpenos se ha podido demostrar en la esencia de mejorana española, no obstante haber empleado los métodos recomendados como más seguros para su identificación, tales como: la formación del nitrito para el felandreno (\*\*), del diclorhidrato (\*\*\*) y del nitrosito (\*\*\*\*) para el terpineno; del ácido sabinénico (\*\*\*\*\*) para el sabineno, y la del canfeno por su hidratación para convertirlo en isoborneol (\*\*\*\*\*).

*Cineol ó Eucaliptol*.—La presencia de este cuerpo en la esencia del *Thymus Mastichina* en proporción tan considerable como poco esperada, tratándose de una planta de este género, me había inducido á errores al principio de estas investigaciones, porque el olor fuertemente canforáceo de ella me hizo suponer existía una gran cantidad de alcanfor (\*\*\*\*\*).

(\*) Bull. Schimmel. Oct. 1903.

(\*\*) Wallach y Beschke.—Ann. der Chem. 336, 9 (1904). Bull. Soc. Ch. (1905) 2, 1.522.

(\*\*\*) Wallach.—Ann. der Chem. 350, 141 (1906).—Bull. Soc. Ch. (1908) 2, 709.

(\*\*\*\*) Wallach.—Ann. der Chem. 239, 35 (1887).—Bull. Soc. Ch. (1888) 1.545.

(\*\*\*\*\*) Wallach.—Ann. der Chem. 357, 77 (1908).—Bull. Soc. Ch. (1909) 2.187. La formación del ácido sabinénico como producto de oxidación de la esencia de mejorana silvestre tenía para este estudio un interés particular, porque Wallach dice haberlo hallado oxidando con permanganato la porción 165-167° de la esencia de mejorana verdadera, así como la de Cardamomo de Ceilán, y esta última contiene cantidad notable de cineol, como sucede con la de mejorana silvestre.

(\*\*\*\*\*\*) Bertram y Walbaum.—J. prakt. chem. (2) 49-3.—Bull. Soc. Ch. (1894) 2.731. Bull. Schim. Oct. 1897, p. 68.

(\*\*\*\*\*\*) Había intentado varias veces obtenerlo por congelación de la esencia y de los fraccionamientos en que suponía habría de hallarse, sin resultado alguno. Tampoco había podido obtener la óxima.

La formación del compuesto sólido, tan abundante y deliquescente, por el ácido clorhídrico, y el que se originó al tratar la porción de la esencia hirviente entre 170° y 180°, disuelta en el éter de petróleo y enfriada la solución en mezcla de hielo y sal, por el ácido bromhídrico seco, en forma de un precipitado amarillento, me hizo sospechar que se trataba del *cineol* ó *eucaliptol* que se encontraba en abundancia.

La producción de los cristales verdosos por el iodol, característicos, según Hirschsohn, para el cineol, resultó poco convincente, acaso por defecto del reactivo; pero, en cambio, se produjo muy fácilmente la combinación con el ácido fosfórico, y sobre todo el producto de adición del cineol con la resorcina, descubierto por Baeyer y Villiger (\*), que lo caracteriza perfectamente y del que se fué fácil extraer aquél con sus caracteres propios.

He empleado el método recomendado por los químicos de la casa Schimmel (\*\*) para la determinación cuantitativa del cineol en las esencias de eucalipto al objeto de averiguar la proporción que contienen las diversas esencias de mejorana silvestre ó española de que disponía, y los resultados han sido muy notables: estas diferentes esencias han mostrado una riqueza en eucaliptol que se halla entre 64 y 72 por 100, comparable con la de las buenas esencias de eucalipto.

El fundamento del método, estimable por su sencillez y precisión, consiste en lo siguiente: si se agita una esencia que contenga *cineol* con una solución acuosa, más ó menos concentrada, de resorcina, se produce la combinación de ambos cuerpos en forma de cristales prismáticos afilados que se funden á 80°, son muy solubles en el alcohol, éter y benceno, y muy poco en el éter de petróleo. Estos cristales, recogidos y calentados con una lejía de sosa,

---

(\*) Berichte der D. Chem G., t. 35 (1902), p. 129.

(\*\*) Bull Schim. Octubre 1907, p. 50 y Abril 1908, p. 58.

dejan libre el eucaliptol que puede destilarse con el agua. Si en vez de una solución cualquiera de resorcina se emplea una muy concentrada, hecha con 50 partes de ésta y 50 partes de agua, y de modo que desde el primer momento se halle en gran exceso, la combinación cineol-resorcina queda disuelta en el líquido, mientras que aparecen como insolubles los demás constituyentes de la esencia, los cuales, por reposo, se separan en forma de capa oleosa sobre la solución acuosa.

Siguiendo este principio, se ponen en un matraz de 100<sup>cc</sup>, cuyo cuello tiene una graduación que comprende 10<sup>cc</sup>, divididos en 100 partes iguales (\*), 10<sup>cc</sup> de la esencia, se agregan unos 70<sup>cc</sup> de la solución de resorcina al 50 por 100, se agita vigorosamente la mezcla por cinco minutos, y se añade de líquido resorcínico hasta que la parte de esencia no disuelta llega á la porción graduada del cuello. Medido el volumen oleoso, cuando se ha reunido bien, en décimas de c. c., y restando de las 100 décimas puestas, se tiene por diferencia el tanto por ciento de eucaliptol contenido en la esencia.

Si ésta es muy rica en cineol, como ocurre con las que teníamos en ensayo, conviene diluirla previamente en su volumen de esencia de trementina, y duplicar el resultado así hallado.

Aunque no sea absolutamente exacto, tiene la precisión suficiente, según han comprobado repetidos ensayos de los autores del método, y su sencillez y exactitud lo hace preferible al del bromhidrato y al del ácido fosfórico.

*Alcoholes terpénicos.*—El índice de acétilación de las esen-

---

(\*) Careciendo de un matraz especial (*matraz de cassia* que llaman los autores del método) he utilizado uno de los empleados para el ensayo polarimétrico de los azúcares, con cuello bien cilíndrico, y en el que el espacio comprendido entre 100<sup>cc</sup> y 110<sup>cc</sup>, lo he dividido en 100 partes iguales, cuidadosamente, señalando la escala en una tira de papel pegada al cuello del vaso.

cias ensayadas había mostrado que contenían cantidades de estos alcoholes libres, oscilando entre 8 y 14 por 100; además, había que agregar á ellos los que estaban como éteres saponificables por la sosa.

Todos estos alcoholes tienen un punto de ebullición superior á los terpenos y al cineol, y han de buscarse, por tanto, en las porciones de la esencia que hierven por encima de 185°, á la presión ordinaria.

Los fraccionamientos obtenidos á estas temperaturas de nuestra esencia poseían todos poder levogiro, siendo la porción hirviente entre 185°-195° la de mayor actividad óptica.

Sometida esta porción al enfriamiento causado por una mezcla de hielo y cloruro sódico, no produjo cristales, como tampoco las fracciones de punto de ebullición más elevado; esto hacía presumir la ausencia del borneol, isoborneol y mentol.

La investigación del terpineol mediante el ácido iodhídrico en solución acuosa concentrada, tampoco dió los cristales fusibles á 77-78°. Quedaban, por tanto, como más probables el *geraniol* y el *linalol*, aquél que es inactivo y éste dotado de poder rotatorio como las fracciones de nuestra esencia.

Ambos alcoholes, tratados por la mezcla crómica ácida, dan citral; y en efecto, la porción 185-195° sometida en frío á esta oxidación en la forma recomendada por Semmler (\*), arrastrado por el vapor de agua el producto resultante, aislado del líquido destilado, que tenía marcado olor á limón, el citral formado por su combinación bisulfítica, se obtuvo, con mal rendimiento, un cuerpo líquido, que disuelto en el alcohol produjo por el método de Doebner cristales del ácido citral  $\beta$  naftocinconínico fusibles á 197°.

Esto, unido al poder rotatorio levogiro del fraccionamiento 185-195°, hace admitir la presencia del *linalol*; además,

---

(\*) Ber. der. D. chem. G. 23, 2965 y 24, 201.

operando con el anhídrido ptálico no ha sido posible preparar el geranilptalato de plata. No me fué dado obtener el fenil uretano de geraniol por medio del isocianato de fenilo en condiciones de pureza para determinar bien su punto de fusión, ni á pesar de seguir las indicaciones de Erdmann y Huth (\*).

*Composición de la esencia de mejorana española.*—Como resumen de las determinaciones anteriores, se puede establecer que esta esencia se halla formada de  $\delta$  *pineno*, *cineol*, un compuesto *fenólico* (timol?), una *cetona*, *éteres acético é isovalérico*, de un alcohol terpénico, probablemente el *linalol*, y este mismo alcohol libre.

En cuanto á las proporciones en que entran estos diversos principios, se ha visto que la del fenol y de la cetona son muy pequeñas, menos del 0,1 por 100, y, en cambio, muy grande la del cineol, conteniendo también cantidad bastante de éteres y alcohol libre. Respecto del *pineno* no hay métodos de determinación aceptables; pero teniendo en cuenta que en la porción de esencia que puede separarse por destilación fraccionada y que se halla dotada de poder dextrogiro, no se ha encontrado más cuerpo que éste dotado de actividad óptica, y puesto que el cineol que le acompaña es inactivo, se puede calcular la proporción en que aquél existe de un modo aproximado y admitir que la proporción de  $\delta$  pineneno es de 7 á 8 por 100.

Por lo tanto, la composición de la esencia de mejorana española aparece así:

|                                   |      |        |          |
|-----------------------------------|------|--------|----------|
| $\delta$ Pineno.....              | 7    | á 8    | por 100. |
| Cineol ó eucaliptol.....          | 64   | á 72   | —        |
| Fenoles..... menos de             | 0,1  |        | —        |
| Cetona?..... menos de             | 0,1  |        | —        |
| Eteres (acetato de linalilo)..... | 4,44 | á 6,47 | —        |
| Alcoholes libres (linalol).....   | 8,2  | á 14,1 | —        |

---

(\*) Erdmann y Huth.—J. prakt Chem. (2) 56, 8 (Bull. Soc. Ch. (1897) 2, 1350).

*Conclusiones.*—Consecuencia natural de lo precedentemente expuesto es la anomalía extraordinaria de que un tomillo produzca una cantidad grande de cineol, con exclusión casi absoluta de timol, que á esto equivale el excesivo tanto por ciento obtenido. No deja de ser extraño este hecho, porque no se trata de las variedades de productos elaborados por una misma familia botánica, sino por un mismo género de plantas constantemente generadoras de un fenol; y es aún más extraño que habiendo alcanzado el proceso evolutivo del vegetal á formar cineol, se haya detenido en su marcha sin transformarse este anhidrol en *ácido cineólico* y *metilheptenona*, obligadas materias de oxidación que tienen en el cineol su origen.

Nada de particular tendría este fenómeno suponiendo que el *Thymus Mastichina* contenga como producto del desmoronamiento de sus albuminoides *timol*, que por acciones reductoras se convierta en su derivado tetrahidrogenado, y éste, por isomerización, en cineol. Llegados á tal punto de la hipótesis, nada tan sencillo como admitir que no se genere metilheptenona por oxidación del anhidrol, porque habiendo en las plantas formadoras de esencias predominio de las acciones reductoras sobre las oxidantes, quedan éstas invalidadas, y, por consecuencia, la proporción de cineol, resultante de los dos primeros procesos, se estaciona por no darse condiciones adecuadas para su conversión en la dicha acetona.

Otra consecuencia derivada del estudio de esta esencia, es la posibilidad de que pueda administrarse como medicamento en las verminosis, por darse en ella la condición de poseer una gran cantidad de cineol, cuerpo que contiene un oxígeno susceptible de pasar á tetravalente, carácter asignado á los vermífugos, y por coexistir con ese anhidrol un terpeno, el pineno, que refuerza la acción anestésica, ó semejante á ella, que el cineol ejerce sobre los gusanos intestinales.



Y, por último, que esta esencia indígena, que puede producirse en grandes cantidades en nuestro país, permitirá fácilmente la obtención industrial del eucaliptol, sin acudir á las esencias de eucalipto, origen hoy de este medicamento de bastante uso, eximiéndonos de la importación de productos exóticos á los que podrán substituir en gran parte, sino en todas sus aplicaciones.

(Laboratorio de Análisis de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada.)

---