

ESTUDIO DEL ACEITE ESENCIAL DE *TAGETES FLORIDA**

A. Guzmán S. y A. Manjarrez M.

Contribución N° 140 del Instituto de Química.

Recibido, septiembre 20, 1962.

El desarrollo que últimamente ha tenido el análisis por cromatografía en fase gaseosa, permite en la actualidad estudiar los aceites esenciales en una forma más completa que por los métodos químicos usuales.

Este tipo de análisis fue aplicado para estudiar el aceite esencial de la planta *Tagetes florida*** conocida vulgarmente como pericón, anisillo, periquillo, flor de Santa María, yerba del anís, etc. Pertenece a la familia de las compuestas; es nativa de México y se encuentra en las zonas templadas de los Estados de Durango, Chihuahua, Veracruz, Michoacán y México, donde es usada como infusión, insecticida y ornamento.

En la literatura se ha descrito el análisis de varias especies de *Tagetes* (Tabla I).

T A B L A I

Componentes del aceite esencial de distintas especies de *Tagetes*.

ESPECIE	COMPOSICION	Ref.
<i>T. anisata</i>	constantes del aceite esencial	(2)
<i>T. minuta</i>	suponen contiene carvona, linalol y terpenos olefinicos	(3)
<i>T. glandulifera</i>	tagetona, ocimeno, d-limoneno	(4)
<i>T. filifolia</i>	d-limoneno, citral, aldehido no identificado y posible-mente tagetona	(5)
<i>T. patula</i>	tagetona, ocimeno, d-limoneno, alcoholes y ésteres no identificados	(6)

* Tomado en parte de una tesis presentada por A. Guzmán a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas, para obtener el título de químico.

** Agradecemos al Dr. F. Miranda del Instituto de Biología, la clasificación botánica de la especie estudiada.

Las constantes del aceite esencial de *T. florida* varían ligeramente con la época de recolección:

	Octubre	Diciembre
n_D^{20}	1.5220	1.5217
d_{22}	0.995	0.994
$[\alpha]_D^{22}$	$\pm 0.00^\circ$	$+1.37^\circ$
Rendimiento (Planta fresca)	0.27%	0.35%

El espectro en el infrarrojo del aceite esencial (Fig. 1) muestra la ausencia de bandas en la región del grupo carbonilo, y por lo tanto, de tagetona.

El análisis por cromatografía en fase gaseosa mostró que está constituido por cuatro componentes, cuyos tiempos de retención en columna de apiezon L, fueron de 3, 4, 8 y 18 minutos, a 190° y 20 lb de presión, en una proporción de 2, 4, 12 y 80%, respectivamente.

Las fracciones A y B se descomponen rápidamente por lo que no se pudieron analizar.

FRACCION C

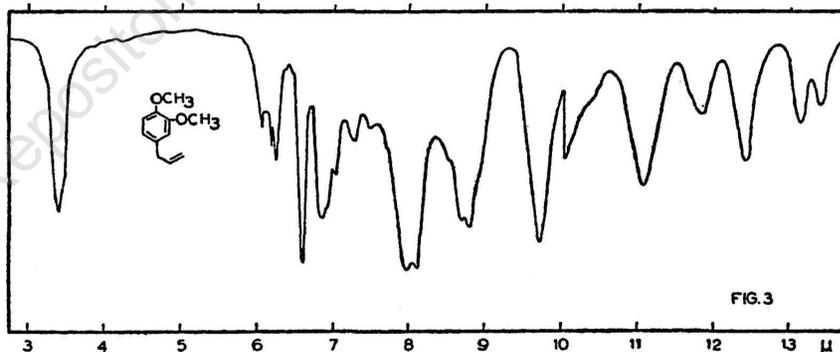
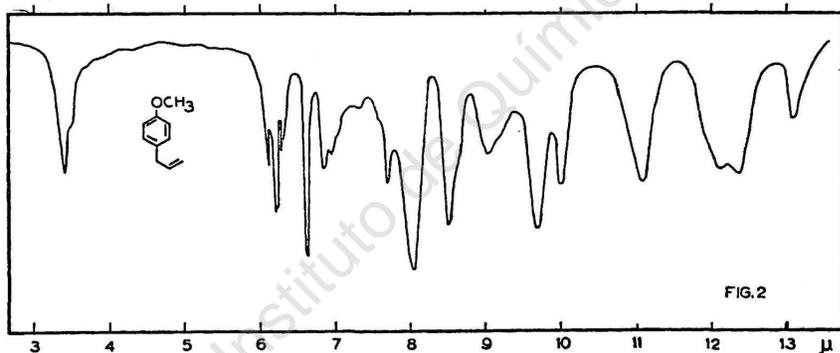
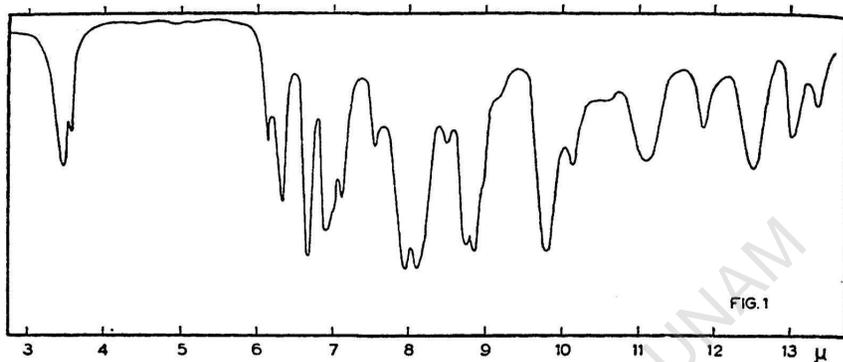
Es un líquido con p. e. $37-38^\circ$ a 0.05 mm; n_D^{20} 1.5078; d_{22} 1.001. Por análisis elemental se obtuvo la fórmula $C_{10}H_{12}O$ y peso molecular de 148.

Del espectro en el infrarrojo (Fig. 2) se ve que el compuesto es aromático, con doble ligadura terminal y que contiene agrupamientos etéreos. De las constantes físicas se supuso que podría ser esdragol. [p. e. $213-215^\circ$; 86° a 7 mm; n_D^{20} 1.5137; d_{20} .982 (7)].

Por hidrogenación a temperatura y presión ambiente se encontró que el producto contenía una doble ligadura no aromática.

Por oxidación de la fracción C con permanganato de potasio acuoso, se obtuvo ácido anísico cuya identidad se demostró por punto de fusión de mezcla, espectros en el infrarrojo, rf en cromatografía en papel y p. f. del éster fenacílico del ácido auténtico y del obtenido por oxidación.

Por ozonización se obtuvo formaldehído, que se identificó con ácido cromotrópico (8) y 2,4-dinitrofenilhidrazina, y aldehído homoanísico, que se identificó por comparación con una muestra auténtica y por su semicarbazona [p. f. $164-165^\circ$ (9)].



Para comprobar que el producto original (fracción C) es esdragol, se comparó con un producto sintético, que mostró las mismas propiedades físicas.

FRACCION D

Es un líquido con p. e. 60° a 0.05 mm, n_D^{20} 1.5335; d_{22} 1.0300. Por análisis elemental se obtuvo la fórmula $C_{11}H_{14}O_2$ y p. m. 162. En el ultravioleta muestra λ máx. EtOH 281 μ , 577. Da un picrato con p. f. 112-114°.

El espectro en el infrarrojo (Fig. 3), muestra que el producto es aromático y que contiene metoxilos. La rmn^* muestra la presencia de 3 protones aromáticos en 6.6; un multiplete entre 5.5 a 6, equivalente a un protón vinílico; un doblete entre 4.85 y 5.1, equivalente a 2 protones vinílicos; un doblete a 3.8 equivalente a 6 protones de metoxilos y finalmente un doblete entre 3.25 y 3.45 ppm equivalente a 2 protones de metileno alílico.

La oxidación con permanganato de potasio acuoso produjo un ácido de p. f. 182° , cuyo análisis elemental corresponde al del ácido verátrico, $C_9H_{10}O_4$ (10), y por comparación con ácido verátrico sintético, se demostró que eran idénticos.

Por ozonización se obtuvo formol y aldehído homoanísico.

De todos los datos anteriores se deduce que la fracción D es el éter metílico del eugenol, lo cual quedó comprobado al compararla con una muestra auténtica.

PARTE EXPERIMENTAL**

La planta se colectó en el Km 18 de la carretera México-Toluca en los meses de octubre y diciembre. Se cortó en pedazos, sin la raíz

* Agradecemos al Dr. J. N. Shoolery de la casa Varian Associates esta determinación. Los valores están dados en ppm (δ), tomando como 0 al máximo del tetrametil silano.

** Los espectros en el ultravioleta se determinaron en un espectrofotómetro Beckman DK-2 y en el infrarrojo en un Perkin-Elmer 21. Las densidades se determinaron en un gravitómetro Fisher Davidson, usando etil benceno como referencia. Para las cromatografías de gases se utilizó un aparato Beckman GC-2 con una columna de acero inoxidable, de 1.80 m y 4 mm de diámetro, cargada con apiezon L (20%) en ladrillo refractario de 40-60 mallas.

y se arrastró con vapor de agua. El destilado se saturó con sal y se extrajo con éter.

Por cromatografía de gases de 0.05 cc del residuo, se vio que estaba constituido por cuatro componentes.

En una columna de tres pasos de Widmer de 20 cm se destilaron 20 g del aceite esencial:

FRACCION	TEMP.	PRESION	PESO	% PESO
A	26	30 mm	.500 g	2.5
B	37-38	30	.700	3.5
C	37-38	.05	2.20	11.0
D	60	.05	16.2	81.0

FRACCION C

Oxidación con KMnO_4 . A 1 g del aceite se le agregaron 100 ml de sol. acuosa de KMnO_4 y se calentó a 90° durante media hora. Se eliminó el exceso de permanganato con ácido oxálico, se aciduló con HCl al 5% y se extrajo con éter. La fase etérea se extrajo con NaHCO_3 al 15%, y esta fracción se aciduló con HCl al 5% y se extrajo con éter. Al evaporar el éter, se obtuvieron 700 mg de un residuo sólido que se sublimó a 140° y 0.025 mm, obteniéndose 500 mg con p. f. 184° , que se identificó como ácido anísico. El éster fenacílico mostró p. f. $136-137^\circ$, que no sufrió depresión cuando se hizo una mezcla con una muestra auténtica.

Hidrogenación. Se prehidrogenaron 200 mg de Pd/C al 10% en 50ml de acetato de etilo y luego se agregaron 500 mg de fracción C, que absorbieron 125 ml de hidrógeno (teórico para una doble ligadura, 106 ml a 22° y 586 mm, considerando un peso molecular de 148).

Ozonólisis. En 50 ml de tetrahidrofurano se disolvieron 2 g de fracción C y se les pasó 1 g de ozono. El ozónido se hidrogenó con Pd/C al 5%. Después de filtrar el catalizador, se destilaron 35 ml del disolvente, recibiendo el destilado en una sol. alcohólica de 2.4 dinitro fenil hidrazina, obteniéndose cristales amarillos con p. f. $165-166^\circ$ que no dieron depresión en el p. f. al mezclarlos con la dinitro fenil hidrazona del formaldehído. La parte restante del disolvente se destiló sobre una sol. de 0.5 g de ácido cromotrópico en 25 ml de agua y 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Después de 1 minuto se desarrolló un

color violeta que mostró un máximo de absorción a 576 m μ , lo cual confirma la presencia de formaldehído (8).

Al residuo que quedó al destilar el disolvente, se le agregó 1 g de clorhidrato de semicarbazida, 0.5 g de acetato de sodio, 10 ml de etanol y agua hasta que se empezó a enturbiar la solución. Se reflujo media hora, se virtió en agua y se extrajo con cloroformo. Al evaporar el cloroformo se obtuvieron 900 mg de residuo que cristalizado de benceno mostró p. f. 181-182°, que coincide con el p. f. de la semicarbazona del aldehído homooanísico (11).

Síntesis de esdragol.

Yodofenol.

Se obtuvo por diazoación de 22 g de p-aminofenol y tratamiento con yoduro de potasio y polvo de cobre (12). El aceite que se separa se destiló, colectando la fracción que pasó entre 120-130° a 5 mm (2 g) p. f. 94°.

p-Metoxiyodobenceno

Se metiló el yodofenol (22 g) con diazometano. P. f. 47-49° (17 g). Después de una cristalización de metanol-agua, el p. f. fue de 50-51°.

Esdragol

5 g de p-metoxiyodobenceno en éter anhidro se trataron con 300 mg de litio (13). Sin aislar el producto se trató con bromuro de alilo, obteniéndose 2.5 g de un aceite que se destiló en la columna de Widmer. La fracción que destiló a 68° y 0.5 mm (2 g) mostró las mismas propiedades que la fracción C.

Fracción D.

Acido verátrico. Por oxidación de 2 g de fracción D en igual forma que con la fracción C, se obtuvo 1.1 g de ácido con p. f. 182-183°; amida 167-168°. El p. f. de los dos productos corresponde al del ácido verátrico, lo cual se demostró por comparación con una muestra auténtica.

Hidrogenación de la fracción D.

Se prehidrogenaron 50 mg de Pd/C en 50 ml de acetato de etilo y se agregaron 540 mg de fracción D. Consumieron 112 ml que corresponden a una doble ligadura (96 ml a 22° y 586 mm) considerando que el peso molecular es 178.

RESUMEN

Del aceite esencial de *Tagetes florida* se aislaron cuatro fracciones, dos de las cuales, son hidrocarburos que se encuentran en muy pequeña proporción, y que no se estudiaron. Las otras dos se identificaron como esdragol y el éter metílico del eugenol. No se encontró tagetona, compuesto característico de otras especies de *Tagetes*.

BIBLIOGRAFIA

1. P. A. Rydberg. *North American Flora* 34, 150.
2. F. Zelada. *C. A.* 16, 4010 (1922).
3. Anónimo. *C. A.* 19, 377 (1925).
4. Jones and Smith, *J. Chem. Soc.*, 127, 2530 (1925).
5. A. Fester, R. Martinuzzi, I. Ricciardi. *C. A.* 48, 6655d (1954).
6. R. Dhingra. *C. A.* 51, 8736c (1957).
7. *The Essential Oils*. Vol. II. E. Guenther. D. Van Nostrand Co. N. Y. 1949, p. 506.
8. C. E. Bricker, H. R. Johnson, *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 400 (1945).
9. *Beilstein*, 8, II, 72.
10. *Beilstein*, 10, II, 261.
11. Shriner and Fuson. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, p. 200 (1956).
12. *Organic Syntheses*, 15, 39 (1935).
13. H. Gilman, W. Longham y F. W. More. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2327 (1940).
14. O. L. Baril y G. A. Megrdichian. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1415 (1936).



Foto: A. Sandoval, 1962.

Tagetes florida. Santa María Ahuacatitlán, Morelos.