

BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA U. N. A. M.

REDACCION:

DR. ALBERTO SANDOVAL L.

DR. OCTAVIO MANCERA E.

Traductor: JORGE GIL L.

Dirección: Calle de las Cruces 5, Tacuba, D. F.

VOL. IV

DICIEMBRE DE 1952

NUM. 2

Bol. inst. quim. univ. n. autón. Méx. IV, pág. 79-89 (1952)

LA I-MENTONA EN EL ACEITE ESENCIAL DE LA CALAMINTHA MACROSTEMA BENTH.

*A. Manjarrez * y J. Iriarte.*

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional
Autónoma de México.

Recibido, junio 23, 1952.

El aceite esencial de la planta *Calamintha macrostema Benth.*, ** nativa de México, no ha sido estudiado químicamente con anterioridad en nuestro país.

Solamente en dos ocasiones han sido investigadas muestras de esta esencia en el extranjero. Primero en la Compañía Schimmel de Alemania en 1909 (1), quienes describen algunas cons-

* De una tesis presentada por A. Manjarrez a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, para obtener el título de Químico.

** La identificación de la planta en estudio fué hecha por el Prof. Maximino Martínez, del Instituto de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México, a quien agradecemos su valiosa cooperación.

tantes analíticas y suponen la presencia de pulegona "por el olor", y después en 1928 y 1929 por Holmes en Inglaterra (2) quien reporta simplemente el rendimiento de esencia en la planta y señala la potencialidad de la misma como fuente comercial de mentol.

El estudio presente se emprendió con el objeto de investigar la naturaleza del constituyente principal de esa esencia. No se intentó el estudio de la composición completa de la esencia por la dificultad que presenta el aislamiento y la identificación de los constituyentes menores de los aceites esenciales, generalmente de naturaleza sesquiterpénica.

La *Calamintha macrostema* Benth. (Kuntze) pertenece a la familia Labiateae y se le conoce vulgarmente como "Tabaquillo grande", "Hierba del borracho", "Menta" y "Te nurite". Se encuentra silvestre en el Valle de México, Michoacán, etc.

Existe otra planta muy relacionada botánicamente con la que nos ocupa, que crece también silvestre en las montañas del sur de Europa y Noráfrica. A esta *calamintha* menor corresponden las siguientes designaciones botánicas (3): *Calamintha officinalis*, Moench; *Satureia calamintha*, (L.) Scheele.

En 1903 Genvresse y Chamblay (4) examinaron una esencia de esa planta europea, de densidad 0.904 a 16° y rotación óptica $[\alpha]^{15}_D$, $-18^\circ 39''$; describen que contenía pequeñas cantidades de α -1-pineno (clorhidrato, cloronitrosito) en las fracciones iniciales de destilación; hasta 57% de pulegona, y una cetona, la calamintona $C_{10}H_{16}O$ que cuando se regeneró de su oxima tenía las siguientes propiedades:

Punto de ebullición a 745 mm.	208-209° C.
Densidad a 20° C.	0.930
Rotación óptica $[\alpha]$ $-11^\circ 10'$ en cloroformo.	

La oxima fundía a 88° y la semicarbazona a 165°. Por reducción se convertía en mentol.

En 1912 Roure y Bertrand (5) destilaron una esencia de la misma planta, que tenía un olor que recordaba al del poleo y que mostraba las siguientes constantes:

Densidad: 0.9249; $[\alpha]_D$, $+17^\circ 48'$, índice de acidez: 1.4; índice de saponificación: 12.6; índice de ésteres después de acetilación: 48.5. Soluble en tres volúmenes de alcohol al setenta por ciento. Un ensayo para pulegona con sulfito de sodio neutro reveló además de pulegona, mentona.

Este trabajo demostraba que no existía la "calamintona" descrita por Genvresse y Chablay (4) y que dicha nueva cetona no era sino una mezcla de pulegona y mentona.

La estrecha relación botánica entre la menta que nos ocupa, silvestre en las montañas de México y la descrita anteriormente sugiere una posible relación entre la composición de los aceites esenciales correspondientes a estas dos plantas.

El aceite esencial de la planta que nos ocupa, *Calamintha macrostema* Benth, se encuentra en las hojas en una proporción que varía de 0.23% a 2.5%, en las muestras estudiadas.

Es un líquido móvil, transparente, incoloro o débilmente amarillo, de olor agradable parecido al de la menta y presenta las siguientes constantes:

d^{20}	0.9060
$[\alpha]^{20}_D$	-7.37°
n^{20}_D	1.4611
Índice de acidez	1.13
Índice de saponificación	24.60
Índice de ésteres	23.47
Índice de acetilo	17.00
Compuestos carbonílicos por absorción con sulfito de sodio	0.0%
l-mentona por reacción con hidroxilamina	65.40%

El valor reportado para el contenido de l-mentona, componente principal de esta esencia, se obtuvo por aislamiento directo y por valoración en la esencia por el método de la hidroxilamina (6). Su identificación completa se logró por sus constantes físicas: densidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc.; por comparación de la refracción molecular obtenida, con la calculada para la mentona, y por la preparación de derivados: oxima, semicarbazona, 2,4-dinitro-fenil-hidrazona.

Estos derivados se compararon (puntos de fusión mixtos y espectros de infrarrojo) con los correspondientes de la l-mentona sintética, obtenida por oxidación de l-mentol.

Además se redujo la l-mentona a mentol y se preparó su p-nitro benzoato.

Las diferencias encontradas en composición, particularmente en el contenido de mentona y en la presencia de pulegona (no encontrada en la *Calamintha macrostema*), y las discrepancias correspondientes en los datos descritos en la literatura química por diferentes autores en relación con la planta europea, pueden explicarse por las variaciones en la composición de la esencia, con las condiciones de vida de la planta, etapa de desarrollo, etc., en el momento de recolección, y en nuestro caso particularmente por la ligera diferencia botánica ocasionada por distinto origen geográfico.

En relación con estas variaciones en la composición de la esencia, es particularmente sugestivo el hecho de que Brooks (14) haya descrito la presencia de una oxidasa en la variedad europea y en otras plantas relacionadas que convierte el mentol en mentona. Este hecho por sí solo y la observación de ciertas relaciones de esta oxidasa y de la proporción mentol-mentona, con la fisiología de la planta (floración, etc.), indican que la comparación entre los datos obtenidos por diferentes autores sobre la esencia de la misma planta, o comparaciones como la que establecemos entre especies o variedades cercanas botánicamente, deben ser sólo cualitativas.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Obtención de la esencia.—De los distintos métodos que se emplean en la obtención de los aceites esenciales (6) el más apropiado para la obtención del aceite esencial del "tabaquillo grande" es el de destilación por arrastre con vapor y agua de las hojas puerizadas. Dicho método de destilación permite la obtención de mejores rendimientos, y por su misma eficacia, reduce a un mí-

nimo la alteración del aceite esencial por destilación destructiva de la planta.

De las experiencias que se efectuaron en la obtención de la esencia se pudo observar que el rendimiento de la planta en aceite esencial en los meses de mayo, julio y agosto fué respectivamente de 0.23%, 0.44% y 2.5%.

B. *Aislamiento de la l-mentona*.—La l-mentona se ha encontrado en diferentes ocasiones como constituyente de los aceites esenciales. Se obtiene fácilmente por oxidación del l-mentol natural, y además se ha sintetizado por varios métodos. Sin embargo, raras veces se ha logrado el aislamiento de la forma levógira de este terpeno de un aceite esencial, en estado de completa pureza. Esto encuentra su explicación en tres razones: 1a. No es común que se encuentre como el principal constituyente de una esencia, para poder aislarlo por destilación fraccionada. 2a. Cuando se purifica por formación de un derivado como la oxima o la semicarbazona, y después se regenera la cetona por hidrólisis con ácidos diluidos, hay inversión del poder rotatorio, ocasionado por racemización preferente de una de las formas activas, y 3a. El grado de racemización de la mentona en su estado natural en la esencia puede variar de una planta a otra, y además puede sufrir alteraciones en el procedimiento de obtención.

En el caso de la esencia de la *Calamintha macrostema Benth.*, se logró fácilmente la obtención de una fracción de mentona levógira muy pura, parcialmente racemizada, por destilación fraccionada al vacío. En seguida se describe una destilación típica de este aceite esencial:

Cantidad de esencia destilada: 15 gramos. Presión 0.30 mm.

Fracc. No.	Temperatura	Peso	% en peso	n^{20}_D	d^{20}	$[\alpha]^{20}_D$
1	41,5-45° C,	9.50 g.	63.3	1.4539	0.9060	-12.25
2	45-49	1.70	11.4	1.4593	0.9092	+ 1.799
3	49-58	1.20	8.0	1.4710	0.9321	+ 6.536
4	58-85	1.50	10.0	1.4813	0.9359	0.0
Residuo		0.90	6.0			
Pérdida			1.3			

Las rotaciones reportadas para las fracciones 2, 3 y 4 se determinaron en solución clorofórmica y a las concentraciones de 1.67%, 0.60% y 1.49%, respectivamente.

Las constantes físicas de la primera fracción, que representa el 63% en peso de la esencia, se comparan perfectamente con las descritas para la mentona. Su identificación se realizó mediante la preparación de derivados y por comparación de los mismos con los correspondientes a la 1-mentona obtenida por oxidación de 1-mentol, como se describe adelante.

A partir del índice de refracción y la densidad determinadas en esa fracción, y usando el peso molecular para la mentona, se calculó la refracción molecular suponiendo que el componente estuviera suficientemente puro, de acuerdo con la expresión de Lorentz y Lorenz (7).

El valor encontrado se comparó con el correspondiente valor obtenido calculando la refracción molecular correspondiente a la mentona por adición de las refracciones atómicas tomadas de las tablas de Eisenlohr (8), y se obtuvo el siguiente resultado:

Refracción molecular calculada para la mentona	46.19
Refracción molecular encontrada para la 1.ª fracción	46.48

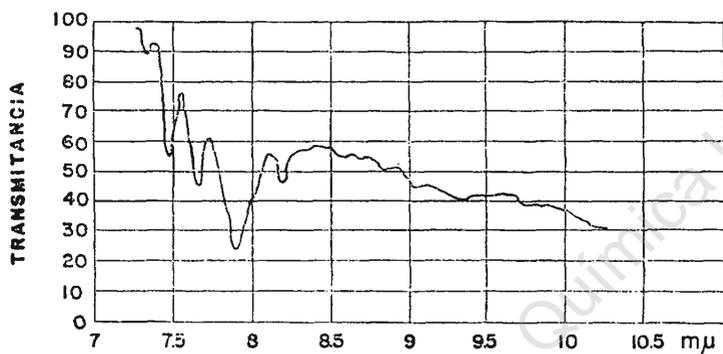
Las constantes de las diferentes fracciones de esta destilación indican la presencia de un componente dextrógiro de punto de ebullición más elevado que la mentona.

C.—*Comparación de la 1-mentona aislada con la 1-mentona natural y sintética.*

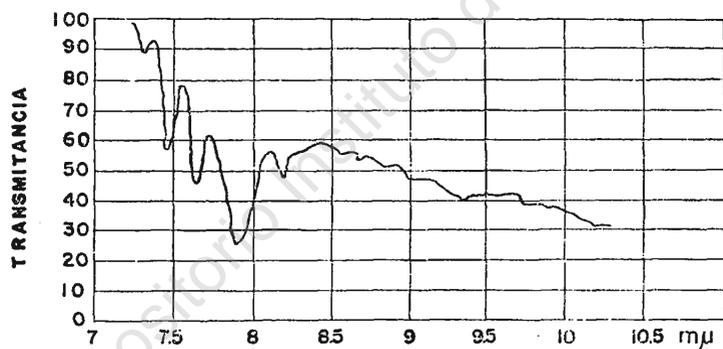
	OBTENIDA	SINTETICA		
		Autores		
		Beckmann (9)	Schimmel (1)	Binz (10)
Peso específico	0.9060	0.8960	0.894-0.899	0.8934
Poder rotatorio	-12.25	-28.18	-20.27-26.10°	-27.67°
Índice de refracción	1.4539	1.4525	1.450-1.451	1.449
P.f. de la semicarbazona	183-184°	Reportado (11, 12)		184°
P.f. de la oxima	59-60°	Reportado (9)		60-61°
P.f. de la 2.4-Dinitrofenil hidrazona	147-148°	Reportado (13)	145-146°	

A continuación se incluyen los espectros en el infrarrojo de las semicarbazonas correspondientes al producto obtenido y a la l-mentona preparada por oxidación de l-mentol.

SEMICARBAZONA DE l-MENTONA OBTENIDA POR OXIDACION DE l-MENTOL



SEMICARBAZONA DE l-MENTONA AISLADA



D. *Preparación de derivados.*—La correspondencia entre las características físicas del componente más abundante de la esencia de “tabaquillo” aislado por destilación fraccionada, y las de la l-mentona es ya una indicación de su probable identidad. Sin embargo, la identificación definitiva de este compuesto solamente se logró mediante la preparación de algunos de sus derivados químicos y la comparación de las propiedades de éstos con

las de los compuestos correspondientes de la l-metona reportados en la literatura química. Con ese objeto se prepararon los siguientes derivados del componente problema:

1. Semicarbazona.—El producto cristalino se sublimó al alto vacío con el fin de obtenerlo en estado de pureza. Así se obtuvieron cristales en forma de agujas blancas de p.f. 183-184°.

Anál. Calc. para $C_{11}H_{21}N_3O$: C, 61.94; H, 10.86

Encontrado: C, 61.87; H, 10.90.

Este compuesto se comparó con la semicarbazona de l-metona obtenida por oxidación del l-mentol (14). El punto de fusión fué idéntico y el punto de fusión mixto entre estas dos sustancias no sufrió ninguna depresión.

2. Oxima.—Se preparó según Martine (15), pero aún cuando llega a cristalizar de alcohol-agua, no se pudo purificar por este método. Por ello se cromatografió en cincuenta veces su peso de alúmina Alorco F-20, de la siguiente manera:

Fracción	Solvente	Resultado
1 — 2	Hexano	Aceite
3	„	Cristales
4	„	Cristales
5 — 10	Benzol-hexano	Sin producto

Las fracciones cristalinas se purificaron más por sublimación al alto vacío y por cristalización de hexano a baja temperatura. Puesto que el compuesto es muy soluble aún en hexano, fué necesario enfriar con una mezcla de hielo seco y acetona y luego filtrar rápidamente en un embudo Hirsch previamente enfriado en la misma mezcla. De esta manera se logró tener una oxima de p.f. 59-60° en forma de agujas blancas muy solubles en los solventes orgánicos. Cristaliza muy bien de éter pero la solubilidad es tan grande que la purificación por cristalización de este solvente no es un método práctico cuando se trabajan cantidades pequeñas de producto.

Anál. Calc. para $C_{10}H_{19}NO$: N, 8.27
Encontrado: N, 7.90.

3.—2,4-Dinitro-fenil-hidrazona.—Siguiendo el método de Campbell (13) por cristalización se obtuvo una mezcla del derivado y del exceso de reactivo sin reaccionar que se separó por cromatografía en alúmina, desarrollando el cromatograma con hexano. De las primeras fracciones de elución de la columna (cromatograma líquido) se obtuvo la 2,4-dinitro-fenil-hidrazona que se terminó de purificar por cristalización de metanol. Se obtuvieron así agujas anaranjadas de p.f. 147-148°.

4. *p*-Nitrobenzoato del 1-mentol obtenido por reducción de la 1-mentona con sodio y alcohol.—Se intentó valorar la 1-mentona en la esencia de “tabaquillo”, por el método de Power y Kleber (16) reduciéndola primero a mentol con sodio y alcohol y determinando después la cantidad de mentol por acetilación. Los resultados obtenidos por este método no fueron reproducibles y por ello no se reportan.

Sin embargo, se trató la esencia reducida, con cloruro de *p*-nitro-benzoilo y piridina. El derivado formado se aisló por cromatografía en una columna de sílice, desarrollando el cromatograma primero con hexano, después con mezclas hexano-benzol y por último con benzol. Se obtuvo un producto cristalino que por recromatografía en las mismas condiciones y por recristalización de hexano dió p.f. de 56-58°. Reportado (17) 59-60°.

RESUMEN

Se describe la obtención y las características físicas y químicas de la esencia de la planta silvestre nativa de México, *Calamintha macrostema* Benth. (sinónimo *Satureia macrostema* Briq.), conocida como “tabaquillo grande”.

El componente principal de este aceite esencial es la 1-mentona, que se encuentra en una proporción de 63-65%. Este compuesto se aisló por destilación fraccionada de la esencia y

se identificó por sus constantes físicas: densidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc.; por comparación de la refracción molecular obtenida experimentalmente con la calculada para la mentona, y por la preparación de derivados: oxima, semicarbazona, 2,4-dinitro-fenil-hidrazona. Estos derivados se compararon (puntos de fusión mixtos y espectros de infrarrojo) con los correspondientes de la l-mentona sintética, obtenida por oxidación de l-mentol.

Además se redujo la l-mentona a mentol y se preparó su *p*-nitrobenzoato.

La cifra cuantitativa del contenido de mentona en el aceite esencial se obtuvo por aislamiento directo y por valoración en la esencia por el método de la hidroxilamina (6). No se logró determinar la presencia de pulegona por el método de absorción con sulfito de sodio.

SUMMARY

The essential oil of a Mexican wild plant known as "tabaquillo grande" (*Calamintha macrostema* Benth.), was studied and its isolation as well as its physical and chemical characterization are described.

The principal component (63-65%) of the essential oil, proved to be l-menthone. This compound was isolated by fractional distillation and was identified by its physical constants (specific gravity, refractive index, boiling point, etc.), by comparison between the molecular refraction obtained experimentally with the calculated one for menthone and by the preparation of derivatives (oxime, semicarbazone, 2,4-dinitrophenylhydrazone). These derivatives were compared (mixed melting points and infrared analysis) with the corresponding ones from synthetic l-menthone, obtained by oxidation of l-menthol.

The l-menthone was reduced to menthol, which was characterized as the *p*-nitrobenzoate.

The percentage of menthone in the essential oil was determined by direct isolation and also by the hydroxylamine method

(6). It was not possible to determine the presence of pulegone by the sodium sulphite absorption method.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SCHIMMEL & Co., Akt. Ges., Ber. SCHIMMEL & Co. Akt. Ges., 1909, abril, 97.
- (2) HOLMES, Chemist and Druggist, 109, 649 (1928); Ibid., 110, 203 (1929); SCHIMMEL & Co. Akt. Ges., Ber. SCHIMMEL & Co. Akt. Ges., 1929, abril, 322.
- (3) GILDEMEISTER y HOFFMAN. "The Volatile Oils", John Wiley and Sons, N. Y. (1913-22), Vol. III, p. 469.
- (4) GENVRESSE y CHAMBLAY. Compt. rend. 136, 387 (1903), SCHIMMEL & Co. Akt. Ges., Ber., SCHIMMEL & Co. Akt. Ges., 1903, abril, 46.
- (5) ROURE y BERTRAND fils, Sci. and Ind. Bull. 1912, octubre, 73.
- (6) GUENTER. "The Essential Oils", D. van Nostrand Co., N. Y. (1948), Vol. I, p. 104-187.
- (7) LORENTZ y LORENZ, Ann. Physik Chem. N. S. 9, 641 (1880); Ibid, 11, 70 (1880).
- (8) EISENLOHR, "Spektrochemie organisher Verbindungen", Stuttgart, (1912), p. 44, 46, 48.
- (9) BECKMANN, Ann. 250, 325 (1889); Ber. 7, 327 (1889); Ibid, 41, 570 (1908); Ibid, 42, 846 (1909).
- (10) BINZ, Z. Physik. Chem. 12, 727 (1893).
- (11) WALLACH, Ber. 28, 1963 (1895).
- (12) WILSON y KEENAN, J. Assoc. Official Agr. Chem. 13, 390, 395 (1930).
- (13) CAMPBELL, Ann 61, 393 (1936); Allen, J. Am. Chem. Soc. 52, 2958 (1930).
- (14) BROOKS, J. Am. Chem. Soc. 34, 67 (1912).
- (15) MARTINE, Ann. Chim. (8) 3, 119 (1904).
- (16) POWER y KLEBER, KLEIN, cf. Handbuch der Pflanzenanalyse, Julius Springer, Wienn (1932), Vol. III, p. 546.
- (17) READ, GRUBB y MALCOLM, J. Chem. Soc. (1933) 170, 173.

Bol. inst. quim. univ. n. autón. Méx. IV, pág. 79-89 (1952)

LA L-MENTONA EN EL ACEITE ESENCIAL DE LA CALAMINTHA MACROSTEMA BENTH.

A. Manjarrez y J. Iriarte.

RESUMEN

Se describe la obtención y las características físicas y químicas de la esencia de la planta silvestre nativa de México. *Calamintha macrostema* Benth. (sinónimo *Satureia macrostema* Briq.), conocida como "tabaquillo grande".

El componente principal de este aceite esencial es la l-mentona, que se encuentra en una proporción de 63-65%. Este compuesto se aisló por destilación fraccionada de la esencia y se identificó por

sus constantes físicas: densidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc.; por comparación de la refracción molecular obtenida experimentalmente con la calculada para la mentona, y por la preparación de derivados: oxima, semicarbazona, 2,4-dinitro-fenilhidrazona. Estos derivados se compararon (puntos de fusión mixtos y espectros de infrarrojo) con los correspondientes de la l-mentona sintética, obtenida por oxidación de l-mentol.

Además se redujo la l-mentona a mentol y se preparó su *p*-nitrobenzoato.

La cifra cuantitativa del contenido de mentona en el aceite esencial se obtuvo por aislamiento directo y por valoración en la esencia por el método de la hidroxilamina (6). No se logró determinar la presencia de pulegona por el método de absorción con sulfito de sodio.

Bol. inst. quim. univ. n. autón. Méx. IV, pág. 79-89 (1952)

1-MENTHONE AS A COMPONENT OF THE ESSENTIAL OIL OF CALAMINTHA MACROSTEMA BENTH.

By A. Manjarrez and J. Iriarte.

SUMMARY

The essential oil of a Mexican wild plant known as "tabaquillo grande" (*Calamintha macrostema* Benth.), was studied and its isolation as well as its physical and chemical characterization are described.

The principal component (63-65%) of the essential oil, proved to be l-menthone. This compound was isolated by fractional disti-

llation and was identified by physical constants (specific gravity, refractive index, boiling point, etc.), by comparison between the molecular refraction obtained experimentally with the calculated one for menthone and by the preparation of derivatives (oxime, semicarbazone, 2,4-dinitrophenylhydrazone). These derivatives were compared (mixed melting points and infrared analysis) with the corresponding ones from synthetic l-menthone, obtained by oxidation of l-menthol.

The l-menthone was reduced to menthol, which was characterized as the *p*-nitrobenzoate.

The percentage of menthone in the essential oil was determined by direct insolation and also by the hydroxylamine method (6). It was not possible to determine the presence of pulegone by the sodium sulphite absorption method.