

## INDICES DE RETENCION PARA EL ANALISIS DE ACEITES ESENCIALES Y FRACCIONES TERPENICAS

*A. Manjarrez y C. Bertrand.*

Contribución N° 255 del Instituto de Química.

Recibido, agosto 21, 1967.

En 1958, Kováts (1) propuso el índice de retención  $I_r$  para caracterizar por  $cfv$  a los componentes de una mezcla problema en relación a una serie homóloga de parafinas normales.

La diferencia entre el índice de retención y los tiempos o volúmenes de retención relativos ( $t_rR$  ó  $V_rR$ ) consiste en que en el primero se pueden usar tantos compuestos de referencia como se quiera, en lugar de uno solo.

Debido a que la relación entre los logaritmos de los  $t_r$  o  $V_r$  de una serie homóloga y el número de átomos de carbono de los mismos es una función lineal, se puede trazar una escala en la cual las posiciones de los miembros de la serie homóloga son equidistantes. Cada una de estas distancias se divide en 100 unidades iguales. Al efectuar una separación por  $cfv$  de una mezcla, a la que se le han agregado algunos de los miembros de la serie homóloga, se obtienen los logaritmos de los  $t_r$  o  $V_r$  ajustados, correspondientes a los picos de los compuestos de la mezcla; estos valores se proyectan en la escala obtenida anteriormente y los números resultantes son los índices de retención respectivos.

Kováts utilizó la serie de las parafinas normales y obtuvo el  $I_r$  mediante la siguiente fórmula:

$$I_r = 100 \frac{\log V_N (\text{sustancia}) - \log V_N (n - C_z)}{\log V_N (n - C_z + 1) - \log V_N (n - C_z)} + 100 z$$

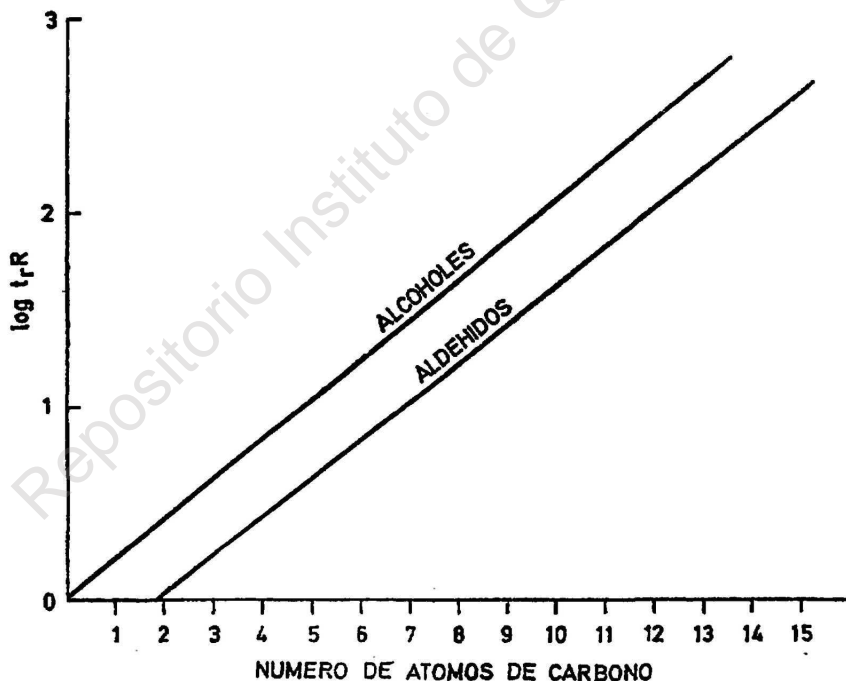
en la que

$V_N =$  Volumen de retención.

$n - C_z =$  parafina normal con  $z$  átomos de carbono.

Los índices de retención se pueden calcular por medio de gráficas (2) o por nomogramas (3).

Al efectuar distintas investigaciones en este Instituto sobre aceites esenciales por medio de cfv, se ha tropezado con la dificultad bien conocida de que los  $t_rR$  o  $V_rR$  que se dan en la literatura presentan un valor limitado por la dificultad de reproducir las condiciones experimentales utilizadas en su determinación. Al tratar de emplear



la serie de parafinas de Kováts para determinar los  $I_r$  de los componentes de aceites esenciales, no se encontraron resultados satisfactorios, por lo que se empleó la serie homóloga de alcoholes alifáticos normales, de  $C_1$  a  $C_{13}$  cuyos logaritmos de  $t_r$  o  $V_r$  ajustados, mostraron la misma propiedad que la de las parafinas normales de Kováts (Fig. 1) y se determinaron los valores de  $I_r$  de un gran número de sustancias que se encuentran normalmente en los aceites esenciales, y que se da más adelante. La serie homóloga de aldehidos alifáticos normales, también da una línea recta (Fig. 1). Sin embargo, como los aldehidos son más inestables, se prefirió utilizar a los alcoholes, con los que se obtuvo un buen resultado.

Se empleó un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 820, con detector de conductividad térmica acoplado a un registrador Leeds & Northrup. La columna fue de acero inoxidable de 3 m 1/8", empacada con Carbowax 20 M al 20% en Chromosorb W. Temperatura de la columna, 160°; del detector 210° y del inyector, 200°. Flujo del gas acarreador (He), 50 ml/min. Corriente del detector, 180 mA.

#### INDICES DE RETENCION RESPECTO A ALCOHOLES NORMALES\*

<i>Nombre</i>	<i>Indice (<math>I_r</math>)</i>
METANOL	100.0
Propionaldehido	112.1
Isobutiraldehido	134.9
Acetona	151.5
Formiato de etilo	167.0
ETANOL	200.0
Butiraldehido	215.7
Nonano	228.1
Propionato de etilo	271.9
Valeraldehido	299.0

\*Agradecemos al Dr. Leopold Rodés, de Colgate Palmolive, S. A., de São Paulo, Brasil, el haber proporcionado numerosas muestras utilizadas en este estudio, así como la lista de  $t_r$ ,  $R$  de la gran mayoría de ellos, publicados en parte por G. H. Fuller, R. Steltenkamp y G. A. Tisserand, *Ann. N. Y. acad. sci.*, **116**, 711 (1964).

N-PROPANOL	300.0
Diacetilo	329.1
Trans-p-mentano	345.5
Propionato de propilo	345.5
Tricileno	360.7
Acetato de n-butilo	374.7
$\alpha$ -Pinoeno	374.7
Caproaldehido	387.7
N-BUTANOL	400.0
p-Ment-3-eno	400.0
Canfeno	412.4
Acetato de amilo	412.4
Di-n-propilcetona	424.2
Alilacetona	424.2
$\beta$ -Pinoeno	455.9
Mirceno	465.5
3-Careno	474.7
n-Heptaldehido	483.4
$\alpha$ -Felandreno	491.8
N-PENTANOL	500.0
Cumeno	509.0
d-Limoneno	517.8
Hex-2-en-1-al	526.2
1,8-Cineol	542.2
Etilamilcetona	557.6
Sulfuro de dibutilo	578.3
Estireno	578.3
Metilhexilcetona	584.8
p-Cimeno	591.2
Caprilaldehido	591.2
N-HEXANOL	600.0
n-Butirato de n-amilo	607.5
Terpinoleno	607.5
Eter metílico del linalilo	620.8
Cis hex-2-en-1-ol	620.8
Trans hex-2-en-1-ol	620.8
2-Metilhept-1-en-6-ona	629.1

<i>Cis</i> hex-3-en-1-ol	641.0
Octan-3-ol	644.8
Acetato de n-heptilo	652.2
Oxido de rosa ( <i>cis</i> )	655.8
Alocimeno	655.8
Tetahidro citral	672.8
Oxido de rosa ( <i>trans</i> )	672.8
Metilheptilcetona	676.0
n-Nonaldehido	679.1
Isoalocimeno	679.1
Tetrahidrolinalol	682.3
N-HEPTANOL	700.0
3-Hidroxi-2,2,6-trimetil-6-viniltetrahidropirano	700.0
Acetato de isoocitilo	700.0
2-Metilhept-1-en-6-ol	703.4
Dihidromircenol	713.4
Furfural	741.1
Acetato de n-octilo	744.0
$\alpha$ -Citronelal	755.3
$\beta$ -Citronelal	758.0
l-Mentona	776.2
n-Decaldehido	778.7
Indeno	790.7
Linalol	793.1
N-OCTANOL	800.0
Isomentona	800.0
Benzaldehido	813.6
Acetato de linalilo	824.5
Alcanfor	828.1
Acetato de mircenilo	843.3
Isopulegol	849.7
Formiato de linalilo	860.5
Metilnonilcetona	867.9
Acetato de bornilo	869.3
Acetato de isobornilo	874.9
Propionato de linalilo	874.9
Aldehido n-undecílico	874.9

$\beta$ -Terpineol	883.1
Aldehido-2-metil-n-undecanóico	888.5
Mentol	888.5
Furfurol	891.1
Benzoato de metilo	893.7
Cariofileno	897.4
N-NONANOL	900.0
3.7-Dimetiloctan-1-ol	901.4
Acido isovalérico	917.3
Acetato de citronelilo	920.1
Acetofenona	920.1
Isoborneol	930.9
Pulegona	932.3
Estragol	934.9
Acetato de n-decanol	943.9
$\beta$ -Citral	945.1
$\alpha$ -Terpineol	951.3
Butirato de linalilo	951.3
Borneol	963.3
Acetato de $\alpha$ -terpinilo	969.0
Aldehido n-dodecanoico	978.9
Acetato de bencilo	991.6
$\alpha$ -Citral	993.8
N-DECANOL	1000.0
Piperitona	1005.1
Carvona	1008.1
Citronelol	1008.7
Formiato de geranilo	1008.7
Acetato de geranilo	1012.9
Propionato de $\alpha$ -terpinilo	1020.3
Piperitona	1021.0
Metilacetofenona	1031.9
Nerol	1040.0
Propionato de alil ciclohexano	1050.9
Propionato de geranilo	1061.9
Aldehido n-tridecanóico	1067.4
Geraniol	1070.9

Alcohol bencílico	1083.6
$\alpha$ -Ionona	1086.4
N-UNDECANOL	1100.0
Alcohol feniletílico	1124.0
Hidroxicitronelal	1140.4
Aldehído n-tetradecanóico	1149.8
Piperitenona	1198.8
N-DODECANOL	1200.0
Oxido de difenilo	1218.9
p-Cresol	1249.5
Aldehído pentadecanóico	1254.0
N-TRIDECANOL	1300.0

### ABSTRACT

The retention indices  $I_r$  found by Kováts for a homologous series of paraffins have proven to be inapplicable in vpc studies of the separation of essential oil components. However, utilizing homologous series of (both) normal aliphatic alcohols and aldehydes  $C_1 - C_{13}$  the log  $t_rR$  or  $V_rR$  values of these series members do constitute a linear relationship with chain length. They have now been shown to possess the same properties as those reported for the normal paraffins of Kováts. The values of  $I_r$  of a large number of substances were capable of determination in this fashion.

### BIBLIOGRAFIA

1. E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
2. L. D. Ettree, *Anal. Chem.*, **36**, 31A, N° 8 (1964).
3. K. P. Hupe, *J. Gas Chromat.*, **3**, 12 (1965).