

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

160



ESTUDIO DEL MENTOL

PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A N :
PATRICIA LAURA GOMEZ Y SORIA
MA. TERESA IZAGUIRRE RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

1973

M-174430



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi abuelito Enrique y a mi tía
cuyo recuerdo fue siempre la ---
guía que me ha llevado a esta -
meta.

A mi madrina Aurora y a mi Madre
con cariño y agradecimiento por-
su comprensión y ayuda.

A mi mamá Amelia por su
apoyo y cariño.

y

A mis familiares

Patricia Laura.

A mis abuelitos Rafael y María
con veneración y respeto.

A mis padres:

Con cariño y agradecimiento.

A mis hermanos y familiares.

A mi esposo Juan.

Por su inapreciable ayuda, apoyo y
colaboración para la realización ---
de este trabajo y mi vida misma.

Con mucho amor.

Ma. Teresa.

A la Dra. Yolanda Caballero

Por su dirección y apoyo para
la realización de este trabajo.

A nuestros maestros
con gratitud y respeto.

A nuestra querida Facultad
de Química.

Con cariño.

A nuestros compañeros y amigos
en cuya compañía vivimos re-
cuerdos inolvidables.

A todas nuestras amista-
des.

Muy sinceramente a los Ingenieros
Ariel Soria Ascencio y
Emilio Carreto Guerrero
por su desinteresada y valiosa
ayuda.

Muy especialmente agradecemos a:

Secretaría de Industria y Comercio

Secretaría de Agricultura y Ganadería

Embajada Británica

Embajada de la República Federal Alemana

Embajada de Estados Unidos de América

Compañía Naarden de México, S.A.

Industria Farmacéutica Andromaco

Productos Aromáticos de México.

Compañía La Colonial, S.A.

Compañía Chicle Adams. A.A.

PRESIDENTE : DR. ALFONSO ROMO DEL VIVAR
VOCAL : DR. JACOBO GOMEZ LARA
SECRETARIO : DRA. YOLANDA CABALLERO ARROYO
1er. SUPLENTE : DRA. MA DEL CARMEN RIVERA MUÑOZ
2do. SUPLENTE QUIM IRMA KORKOWSKY PLESS

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la -
Facultad de Química

SUSTENTANTE :

PATRICIA LAURA GOMEZ Y SORIA

MA. TERESA IZAGUIRRE RODRIGUEZ

ASESOR :

DRA. YOLANDA CABALLERO ARROYO.

INTRODUCCION.

GENERALIDADES.

I.- CARACTERISTICAS GENERALES DEL MENTOL.

II.- MENTOL NATURAL.

II.I Menta Piperita

II.2 Menta arvensis.

II.3 Factores Ecológicos que afectan a la Menta Arvensis.

II.4 Técnica de Cultivo.

II.5 Aplicación de Abonos

II.6 Plagas y Enfermedades

II.7 Recolección.

II.8 Posibles Regiones Productoras de Menta en México

II.9 Aislamiento y Purificación de Aceites.

II.10 Obtención del Aceite Esencial de Menta.

II.11 Preparación del Material para la Destilación.

II.12 Equipo necesario para la Destilación.

II.13 Usos del Material de Deshecho.

II.14 Rectificación del Aceite esencial.

II.15 Cristalización.

II.16 Centrifugación

II.17 Secado.

II.18 Empaque.

III. MENTOL SINTETICO

III.1 A partir del Timol. Fuentes de Obtención de Timol.

III.2 A partir de Mentona, Fuentes de Obtención de Men
tona.

III.3 A Partir de Piperitona, Fuentes de Obtención de
Piperitona.

III.4 A Partir de Pulegona. Fuentes de Obtención de -
Pulegona.

III.5 A partir de citronelal. Fuentes de Obtención de
citroñelal.

III.6 A partir de Alfa Pineno. Obtención de Alfa Pineno

IV. ANALISIS DE MERCADO.

IV.1 Historia del Mercado del Mentol en Nuestro País.

IV.2 Variación en el Precio Promedio del Mentol.

IV.3 Variación en el Precio Promedio del Aceite Esen-
cial de Menta Piperita.

IV.4 Variación en el Precio Promedio del Aceite Esen-
cial de Menta Arvensis.

IV.5 Tablas de Analisis de Porcentaje en Consumo y --
Precio de los Países proveedores de Mentol, Acei
te Esencial de Menta Arvensis y Piperita.

V. CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N .

La menta fue conocida y desarrollada en Ja--
pón, hace aproximadamente 1700 años, Enzan, un sacerdo
te japonés a su regreso de China trajo un poco de te -
de menta, el cual planto cerca de Kyoto. (1)

El conocimiento más antiguo que se tiene acer
ca del aceite esencial de menta, es que se utilizaba -
como un producto de valor medicinal, se recomendaba su
uso para el lavado de ojos; sin embargo, se consumía -
en mayor proporción en uso doméstico.

Del aceite esencial se obtiene un producto de
gran valor, el mentol.

Se sabe que el mentol era usado como droga an
tes del nacimiento de Cristo.

La primera mención del mentol en Europa fue -
hecha hasta el año de 1771 por el botánico Gambius (2)
quien lo separó en forma cristalina por enfriamiento -
del aceite esencial de menta piperita.

La fórmula empírica del mentol $C_{10}H_{20}O$, fue -
obtenida por caminos diferentes por Dumas y Walter (2)
en 1833 y 1836 respectivamente.

Openheim realizó estudios en 1861 y encontró-
que se trataba de un alcohol con actividad óptica que-
por oxidación no producía ningún aldehído.

En 1876 Beckett y Wright (3) encontraron que

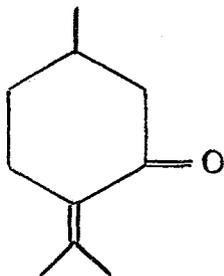
el mentol podía ser transformado por agentes deshidrantes en un hidrocarburo, el menteno de fórmula $C_{10}H_{16}$ el cual por acción del bromo y potasa cáustica produce el p-cimeno de fórmula $C_{10}H_{14}$.

Unos años más tarde, en 1881, Widman (4) demostró que el p-cimeno es el l-metil-4-isopropil benceno.

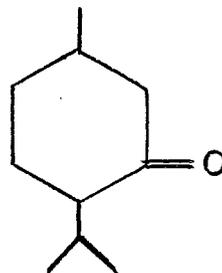
Menschukin señaló que por su velocidad de esterificación, el mentol debía de ser un alcohol secundario y en el mismo año de 1881 Moriya (5) encontró que por oxidación con ácido crómico y ácido sulfúrico, el mentol produce una cetona, la mentona de fórmula $C_{10}H_{18}O$.

Se conocía otra cetona, la pulegona, que por tratamiento con sodio producía l-mentol. (6)

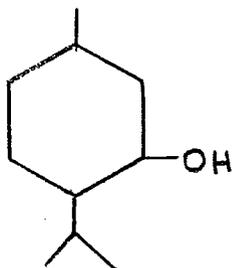
Al determinar Semmler(7) la estructura de la pulegona, él mismo propuso la estructura del mentol y otros compuestos relacionados:



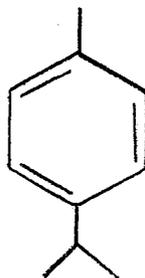
Pulegona



Mentona.



Mentol



p-cimeno.

Actualmente, se sabe con certeza que las estructuras propuestas por Smmler son las correctas.

La demanda que ha tenido el mentol natural -- desde hace algún tiempo, motivó la necesidad de producir mentol sintético.

En la literatura se encuentran descritas varias síntesis parciales, pero el producto sintético no ha tenido demanda en el mercado nacional por sus desventajas organolépticas, entre otras el olor a alcanfor.

Sin embargo, en los últimos meses la casa -- Glidden ha logrado sintetizar un mentol racémico con -- características organolépticas similares al mentol natural.

El racemato se ha logrado resolver, aunque -- las propiedades organolépticas del isómero " l " así -- obtenido difieren un poco de las que presenta el mentol natural, probablemente porque este último presenta pequeñas cantidades de otros compuestos que le dan las propiedades tan difíciles de igualar.

GENERALIDADES .

El Mentol fue motivo de una serie de investigaciones y aplicaciones a diferentes áreas desde hace bastante tiempo.

El aspecto agrícola es uno de los más importantes para el desarrollo de tales investigaciones, ya que el mentol procede de una planta, la menta.

Existen gran variedad de mentas, que difieren entre sí de un modo acentuado por las propiedades y -- composición de sus aceites esenciales.

Igualmente influyen en las propiedades de la esencia las técnicas de cultivo y recolección, el método de secado y procedimiento de extracción. (8)

Para la mayor abundancia del aceite esencial, se requiere un mayor rendimiento por hectárea de la -- planta, dicho rendimiento puede verse afectado por plagas y enfermedades. (9)

Las anteriores consideraciones se estudiarán más a fondo en las mentas Arvensis y Piperita que son las especies de las que se obtiene mayor porcentaje de mentol y porque sus aceites son los de mayor consumo -- en la industria.

La menta que más ha interesado por su elevado contenido de mentol es la Arvensis, la cual fue cultivada inicialmente en Japón, que con el paso de los años se convirtió en el principal productor y exportador de aceite esencial de menta y del mentol.

El 50 % de la producción japonesa era absorbida por Estados Unidos, ya para su uso, o bien para exportar a otros países. El mentol consumido en México procedía de Estados Unidos y Japón. Sin embargo, seobtenía en el país una cantidad pequeña de aceite esencial y de Mentol. (10)

Al estallar la II Guerra Mundial, Estados Unidos se vió impedido de seguir importando de Japón su mentol; esta situación afectó a México también.

La carencia de mentol que afectaba a los países del Continente Americano, motivo que siendo Estados Unidos el principal afectado tratara de producir su propio mentol, y fué así que haciendo un estudio de condiciones climatológicas en diversos países del Continente, se encontró que las condiciones ideales para el cultivo de la menta se hallaban en Brasil, Guatemala y México . (11)

Se tienen noticias de que en el año de 1946 existieron plantíos de menta en los Estados de Veracruz México, Michoacán y Guanajuato. (12)

Sin embargo, quizá por transacciones comerciales convenientes a dichos países, sólo Brasil continuó con la producción en gran escala del mentol, a tal grado que en la actualidad es dicho país uno de los principales productores, tanto en cantidad como en calidad.

El hecho de saber que México había sido productor a escala experimental, de aceite esencial de menta y mentol, motivo en gran parte este trabajo con-

el fin de encontrar las razones por las cuales se suspendió la producción y al mismo tiempo despertar el interés por producirlo, ya que el aceite esencial y el mentol consumido en México es importante en su totalidad y la cantidad importada aumenta notablemente año con año como se verá en el capítulo respectivo.

En la República Mexicana las mejores condiciones ecológicas para el cultivo de la planta se localizan en los estados de Oaxaca, Chiapas, Tabasco, Tamaulipas, Guerrero, Durango, Nayarit y Sinaloa.

Esto hace pensar que puedan desarrollarse las especies de menta que convertirían al país en productor de mentol.

Existe actualmente un campo de cultivo experimental en el estado de Chiapas; se cultiva menta arvensis con el fin de obtener aceite esencial y mentol. --
(13)

Cuando el consumo de mentol aumentó, se iniciaron las investigaciones con el objeto de sintetizarlo. Se han encontrado descritos en la literatura diferentes métodos de síntesis, tratando de simplificarlos y de aumentar el rendimiento de la reacción.

Siendo el mentol un producto de uso industrial se realizó una encuesta en algunas fábricas del Distrito Federal (14), encontrándose que el mentol sintético no tiene aceptación por sus desventajas organolépticas.

Por datos proporcionados en la Industria Pro-

ductos Aromáticos de México*, se sabe que actualmente ya se fabrica en los Estados Unidos un mentol racémico con olor y sabor semejante al natural. Siendo estas diferencias con el natural lo que lo hacían inaceptable al mentol sintético anteriormente producido, es de esperarse que poco a poco se irá reemplazando el mentol natural por el sintético, pues este último resulta más económico.

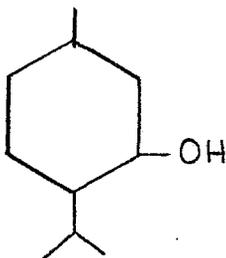
* Se agradece al Ing. Korkowski el haber proporcionado estos datos.

CAPITULO I

Características Generales del Mentol.

El mentol recibe también otros nombres como son: levomentol, alcohol, metil-nefténico, alcohol -- isopropilnafténico, hexahidrotimól, p. metanol 3, -- alcanfor de menta. (15)

Su peso molecular es de 157.27 y su fórmula condensada es $C_{10}H_{20}O$ y desarrollada:



C = 76.86 %

H = 12.90 %

O = 10.24 %

El mentol se presenta en forma de cristales hexagonales, incoloros, transparentes y brillantes generalmente acirculares, en forma de masas fundidas o como polvo cristalino, tiene olor agradable y sabor refrescante. (16)

El mentol tiene las siguientes propiedades físicas. (17)

Punto de Embullición	-----	212° C
solubilidad en agua	-----	0.04
densidad	-----	0.890 15/15
solubilidad en alcohol	-----	facilmente soluble.
solubilidad en eter	-----	facilmente soluble.
punto de fusión	-----	42° a 43° C
rotación específica	-----	

El mentol es muy soluble en alcohol, cloro---
 formo, el petróleo y el éter. Es fácilmente
 soluble en ác. acético glacial y en aceites fijos y vo
 látiles. (18)

La mayor parte del mentol producido es utili-
 zado en la industria ya sea alimenticia, de Meicamentos
 cigarros, etc. Dependiendo del tipo de esta es la ca-
 lidad del mentol.

En la industria alimenticia el mentol debe --
 cumplir con las siguientes especificaciones (19).

Pueden ser cristales hexagonales, incoloros -
 generalmente en forma de agujas, con olor picante y sa
 bor refrescante.

Intervalo de punto de fusión l-mentol	--	41° a 43° C
Intervalo de congelación d-l-mentol	--	27° a 28° C
Rotación específica l-mentol	--	-45° a -51°
Rotación específica mentol Racémico	--	-2° a + 2°
Residuo no volátil máximo	--	500 p.p.m. 0.05 %
Prueba para Timol	--	Negativa.

Para la determinación del sabor se hacen Fondans de un mentol tipo y del problema, la técnica consiste en pesar 10 g. de azúcar glass, agregar 2 ml. de agua y 0.05 ml. de aceite esencial cuando se trata -- de sustancias líquidas, ó pesar 0.1 g. para sustancias sólidas como en el caso del mentol. El problema y el testigo deben tener igual sabor.

La rotación específica se determina en una solución alcohólica que contenga 1 gramo de mentol por -- cada 10 ml. de disolvente. Para la determinación del residuo no volátil, se pesan de 1.9 a 2.1 g. de mues-- tra en un vidrio de reloj, tarado y se somete a volatili-- zación en baño Maria, después se meten al horno a -- 105° C por una hora y se sacan cálculos.:

$$\frac{\text{Peso del residuo} \times 100}{\text{Peso de la muestra.}} = \% \text{ Residuo no volátil.}$$

La prueba para timol consiste en disolver --- 0.1 g. de muestra en 1 mililitro de ácido acético glacial, adicionar 3 gotas de H_2SO_4 y una gota de HNO_3 .

La ausencia de color verde indica que no hay timol en la muestra.

Otra prueba para ver si el mentol viene con residuo del aceite esencial del cual se obtuvo, consiste en comprimirlo dentro de un papel filtro, si viene sin mezcla de aceite, no debe manchar el papel.

Diferencias entre Mentol Natural y Sintético.

El mentol natural es levógiro, mientras que el sintético es racémico, la rotación específica del mentol natural está entre -45 y -51 , en tanto que la del mentol sintético determinada en igual forma está entre -2 y $+2$. (20)

Con respecto al olor y al sabor, el mentol natural lo presenta similar al de la menta, en tanto que el sintético es más parecido al del alcanfor.

El mentol sintético es un líquido espeso de olor a mentol cuya densidad a 20°C es de 0.9052 , a 10°C se solidifica formando una masa vítrea. (21, 22)

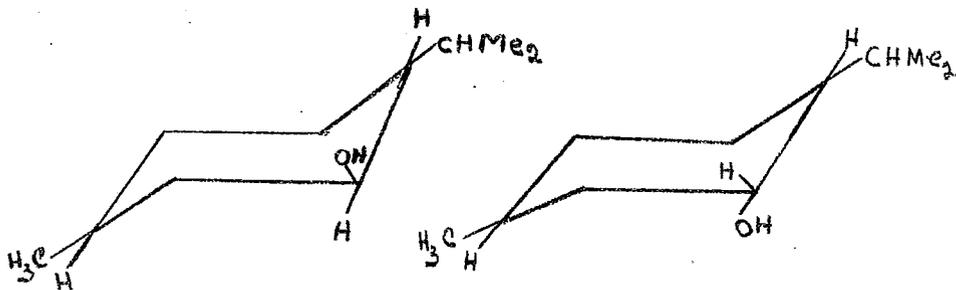
Naturaleza Química.

El mentol es un alcohol secundario terpénico, monocíclico saturado, contiene tres átomos de carbonos asimétricos, por lo que puede presentarse en 8 formas ópticamente activas. Que se indican en la siguiente tabla: (23, 24)

TABLA I

Estereoisómero	P.f.	Rot Esp.	P. Eb.
l-mentol - - - -	43,0 - - - -	50,1 - - - -	216
d-mentol - - - -	43,0 - - - -	49,5 - - - -	216
l-neomentol - -	líquido - - - -	19,6 - - - -	212
d-neomentol - -	17,0 - - - -	19,6 - - - -	212
l-isomentol - -	80,5 - - - -	24,1 - - - -	218
d-isomentol - -	85,0 - - - -	26,3 - - - -	218
l-neoisomentol -	-----	-----	---
d-neoisomentol -	-----	-----	---

La configuración de los isómeros puede representarse como sigue:



MENTOL

NEOMENTOL.

C A P I T U L O I I

Mentol Natural.

El mentol natural se encuentra en el aceite - esencial de diversas especies de menta, (15) que no -- pasan de 15, están muy esparcidas, porque son las más-polimorfos del reino vegetal, muchas son ginodiocas y dan muchos híbridos; dichas especies son:

- 1.- *Menta piperita*, rubra y gentilis.
- 2.- *Menta pullegium*.
- 3.- *Menthastrum*.
- 4.- *Menta Arvensis*.
- 5.- *Menta Aquatica* (hierbabuena rizada o morisca)
- 6.- *Menta Viridis*.
- 7.- *Menta Longrifolia*.
- 8.- *Menta Spicata*.
- 9.- *Menta Rotundifolia*.
- 10.- *Menta Sativa*.
- 11.- *Menta Crispa*.
- 12.- *Menta Gentilis*.
- 13.- *Menta Dalmática*.
- 14.- *Menta Silvestre*.
- 15.- *Menta Vertisillata*.

Entre las de mayor interés por su elevado contenido mentol se encuentran: la menta piperita y la -menta arvensis o japonesa.

El análisis del aceite esencial de dichas especies indica que contiene en mayor proporción mentona y mentol y en menor proporción pineno, felandreno, limoneno, timol acetaldehído, acetato de mentol, isovaleriano de mentol y alcohol amílico. Todos estos productos son comunes a ambas especies que además contienen no menos de 13 productos diferentes cada una. ()

El mentol se puede encontrar libre o esterificado; también es frecuente encontrarlo oxidado en forma de mentona, en estos casos se extrae la cetona que por reducción posterior produce mentol. (25)

II.1 Menta Piperita.

Es una planta anual común en las praderas y - en las orillas de los ríos, se extiende rápidamente mediante jerpas. (26)

La menta piperita -L es considerada por algunos geneticistas como un híbrido de la menta acuática-L (hierbabuena rizada, morisca o de agua) y de la menta Spicata L; pero también es posible de cruzarse una variedad de menta niliaca (menta spicata x menta rotundifolia) y menta aquatica. (27)

Crece abundantemente en suelos bajos y húmedos, en las orillas de los arroyos, Se cultiva en Inglaterra, Alemania, Francia, Rusia, China, India, Ja--

pón y Estados Unidos para la obtención del aceite esencial. (28)

Las variedades más comunes de la menta piperita son la menta blanca (variedad officinalis forma pallescens Camus) y la menta negra (variedad officinalis forma Rubescens Camus).

Puede cultivarse en suelos húmedos, mediante estolones o estacas de tallos; sin embargo, lo más utilizado son los estolones. (29)

II.2 MENTA ARVENSIS O JAPONESA.-

Hasta hace poco, esta planta se cultivaba sólo en Japón y China, actualmente su cultivo se ha extendido, entre otros países, a Formosa, Brasil, Guatemala y México, aún cuando en este último no en escala industrial.

Es importante, puesto que contiene de un 70 a un 90 % de mentol en su aceite, debido a lo cual es poco fragante y tiene un sabor amargo

Es una planta que se multiplica por sus raíces y tubérculos; la parte generalmente usada son las hojas.

II.3 FACTORES ECOLOGICOS QUE AFECTAN A LA MENTA ARVENSIS.

Para que se obtenga un mejor rendimiento de la menta ésta debe encontrarse en condiciones apropiadas, se debe tener en cuenta el tipo de clima, de sue-

lo y los efectos que las heladas, los vientos y la altitud tienen sobre dicha planta. (30)

El clima es un factor importante para el cultivo de la menta, aún cuando se adapta a condiciones climatológicas diversas, rinde más estando en medio favorable, obteniéndose 3 y hasta 4 cortes al año.

Se adapta a diferentes tipos de suelos pudiéndose decir, que la menta se puede cultivar en los estados o lugares donde se obtengan buenas cosechas de cereales. (31)

Dichos suelos pueden ser de origen orgánico o mineral; sin embargo, en el tipo de suelo orgánico o suelo de pantano se obtiene el doble o triple del rendimiento.

La característica principal de este tipo de suelo es el contenido de materia orgánica que puede variar de 20 a 50 %.

Entre los suelos de tipo mineral encontramos: migajón-limoso, tierras francas, migajón arenoso y migajón arcilloso. (12)

El tipo migajón-limoso se caracteriza por tener la siguiente composición:

Limos	- - - - -	50 a 80 %
Arenas	- - - - -	menos del 50 %
Arcillas	- - - - -	menos de 20 %

Tierras Francas.- Son buenas para el cultivo de la menta y en su textura media tienen:

Arcilla - - - - - menos de 20 %

Arena - - - - - 30 a 50 %

Limos - - - - - 30 a 50 %

Migajón-Arenoso.- Contiene gran proporción de arena, pero también buena proporción de limos, que los hacen coherentes. Tienen las mismas deficiencias que las arenas, pero facilitan el desarrollo de las plantas y producen gran rendimiento de menta arvensis cuando son abonados, especialmente con estiércol.

Migajón-Arcilloso. Tienen en su composición la arcilla y no es recomendable para el cultivo de la menta.

En Japón se llevó a cabo un estudio climatológico para obtener un mayor rendimiento en el cultivo de la menta arvensis. En estación de verano y en suelo orgánico ó mineral, adecuado, las condiciones climatológicas óptimas son las siguientes:

Humedad relativa - - - - - 80 %

Temperatura ambiente media - - - - 16° a 25° C

Temperatura máxima - - - - - 32° a 34.5° C

Precipitación mensual media - - - - 72 a 216 mm.

Número de días con sol - - - - - 50 % del número de días que el cultivo.

Otros factores importantes que afectan a la menta en especial la Arvensis, son los efectos naturales como las heladas, ya que a una temperatura de 0° C y estando a 20 cm. del suelo, se le quema el follaje, y si es más baja la temperatura se quema la planta. -- Las raíces y los rizomas presentan gran resistencia a temperaturas de -14° a - 18°C

Los vientos fuertes también las acaban, si -- son arenosos o traen partículas en suspensión son más dañinos, para contrarrestar estos efectos de los vientos, se protege la plantación con una cortina de árboles.

La menta se puede cultivar en altitudes desde 5 metros hasta 2240 m , el contenido de mentol es mayor en la de los lugares altos que en los bajos, pero el rendimiento del aceite es mayor en los de baja altitud.

II.4 TECNICA DE CULTIVO.

Una vez que se cuenta con el tipo de suelo -- apropiado, el terreno se debe preparar con un año de -- anticipación, esta preparación implica el limpiado, -- abonado, nivelado, buen barbechado, cruza etc.

La época de la plantación deberá ser antes -- de las heladas del lugar donde se vaya a plantar, si no hay heladas deberá hacerse en el período de primavera, antes de que empiezen las lluvias. (8)

Para una buena plantación las técnicas que se deben seguir son las siguientes:

- 1.- Limpieza del terreno, que implica el 50 % de los gastos del cultivo.
- 2.- Cultivo del suelo.
- 3.- Sistema de propagación.
- 4.- Riesgos
- 5.- Aplicación de abonos.

La limpieza del terreno y el cultivo del suelo se debe hacer con frecuencia, porque la menta se deja invadir fácilmente por hierbas adventicias. El suelo debe permanecer suelto con objeto de que la raíz pueda tener buena aereación, una humedad apropiada y se reproduzca con facilidad.

Dentro de los sistemas de propagación más importantes se tiene:

- 1.- Por rizomas subterráneos.
- 2.- Por estolones.
- 3.- Por estacas.
- 4.- Por rizomas aéreos.
- 5.- Por semillas.

Se seleccionan las mejores plantas de la primavera anterior, y se obtienen las estacas que se usarán para propagar por medio de rizomas, se cortan de tamaño adecuado para el trasplante y se siembran, quedando listas para desarrollarse y formar un nuevo cultivo.

La distancia entre surcos varia de 70 a 100 - cm. Para la siembra se utiliza el sistema de tapapie- o de tractor, el rizoma se debe conservar húmedo.

Cuando la siembra se hace por estolones, las- plantas se cortan de un tamaño de 10 a 15 cm. y se con- servan húmedas. Los estolones se colocan a una dis- tancia de 40 a 50 cm. de planta a planta.

El sistema por estacas es uno de los más rá- pidos para propagar la menta arvensis; se cortan las - plantas al raz del suelo antes de que empiece la flora- ción y se hacen estacas de los tallos y las ramas, de- un tamaño que varia de 10 a 15 cm. de acuerdo con la - distancia entre los nudos, ya que debè contener por lo menos dos nudos, uno para las raices y otro para las - ramas; las estacas se deben conservar húmedas. Para - cortar las estacas, se deja un cm. arriba y abajo del- nudo más próximo, una vez cortadas se guardan en camas de arena, que se protegen del sol, mediante coberturas de zacate, tule, etc. ya que permiten el paso del - sol en forma moderada, se riegan 3 ó 4 veces al día pa- ra conservar la humedad.

Una vez formadas las raicillas se pasan a tie- rras fértiles por 4 ó 5 semanas, para obtener un siste- ma perfecto de raices y luego pasarlas al lugar defini- tivo procediendo como en los estolones.

El sistema de rizomas aéreos se ha abandonado por la producción insegura de dichos rizomas.

La menta japonesa produce semillas y por este sistema se reproduce con facilidad, pero no es con---

veniente, debido a la rápida degeneración de la planta y a la disminución del rendimiento y calidad de los aceites.

En términos generales, se puede decir que la siembra se hace en líneas separadas, sembrando a surco corrido, la mejor época de la siembra es la primavera .

El sistema de riego es importante, ya que la planta necesita humedad constante, para la determinación del grado de humedad conveniente, se debe tomar en cuenta: la evaporación del lugar; la temperatura, la precipitación y el tipo de suelo. Si la planta se cultiva en lugar donde falta el agua, detiene su crecimiento y no desarrolla su sistema foliar.

Los riegos se deben suspender unos 15 ó 20 días antes de la cosecha para que los jugos se concentren.

El clima adecuado es el templado; aún cuando es una planta resistente al frío, pero en estas condiciones produce menor cantidad de aceite. En terrenos secos la planta contiene más esencia, pero su desarrollo vegetativo es menor.

La planta puede durar hasta 6 años, pero para tener buen rendimiento su cultivo, se reduce a 1 ó 2 años como máximo. (32)

II.5.- APLICACION DE ABONOS.

Los abonos químicos tienen gran influencia en el rendimiento de material verde, en la riqueza de

la fragancia y en el principio activo de la planta.

Un abono, el estiercol de cuadra de oveja, se incorpora en las entrelineas durante el invierno y, -- se complementa con uno químico en una proporción tal -- que por 20 ó 40 toneladas de estiercol, se agrega:

Super fosfato - - - - -	200 K
Cloruro potásico - - - - -	200 K
Sulfato amónico - - - - -	250.K.

Los abonos constituyen un problema complejo, -- para su selección hay que tomar en cuenta; clima, --- composición del suelo, origen, edad, perfil, composi--- ciones morfológicas de terreno, etc.

Estos problemas se pueden resolver satisfactoriamente mediante la aplicación de diferente abono- y ver su efecto sobre la planta. :

Las deficiencias de los elementos requeridos- por las plantas, tales como nitrógeno, fósforo y pota- sio, dependen del tipo de suelo. Por lo general, los- suelos de México son deficientes en nitrógeno. (.12)

Hay algunas características que ayudan a deter- minar el elemento que hace falta a la planta.

Asi, si la menta piperita o japonesa es amari- lla y su desarrollo es lento, lo que hace falta es ni- trógeno, y el abono a emplear será: nitrato de sodio que se aplica en invierno o al comenzar la primavera, -- sulfato de amonio, sal nitro, cianuro de calcio, nitra

to de amonio o bien, abonos verdes como el chícharo, - frijol, soya, trébol. (32)

Cuando los suelos son deficientes en materia- orgánica descompuesta, la actividad de los microorga- nismos es escasa, ocasionando que los compuestos mi- nerales en especial los fosfatos no se solubilizen, - lo que trae como consecuencia deficiencia en ácido fos- fórico, por lo que las plantas muestran las siguientes características: achaparramiento, el color de las hojas es verde pálido y, si se han cultivado cereales antes- de la menta, las cosechas se retrasan. En este caso - se emplearan abonos fosfatados, tales como super fos- fatos, guanos de aves marinas, fosfatos precipitados, - fosforita, residuos de pescado, etc.

Los suelos apropiados para el cultivo de la - menta frecuentemente presentan deficiencia en potasio, que puede ser contrarrestada aplicando sales de pota- sio (KNO_3 , K_2SO_4 etc.). (29)

La menta se puede cultivar en suelo semi-alca lino de pH 7.3 a 8 y su efecto es benéfico para el -- desarrollo de microorganismos fijadores de nitrógeno.

Cuando se tiene un terreno ácido y se desea - disminuir la acidez se utiliza cal viva, cal apagada, - caliza.

Si lo que se desea es aumentar la acidez, se- emplea sulfato de amonio, azufre en polvo, sulfato de- aluminio.

Como los factores que afectan a las tierras son distintos, según las características ecológicas de cada lugar, se puede dar el caso de que el abono sea muy bueno para un lugar, pero no para otro; por tanto, siempre se debe experimentar primero, esto es válido para cualquier tipo de abono.

II.6 PLAGAS Y ENFERMEDADES.

Uno de los principales problemas con que se encuentra la menta es el perjuicio que las plagas y enfermedades le ocasionan. (9)

Entre las principales plagas tenemos:

GUSANOS CORTADORES.- Fueron localizados en las estaciones experimentales de los estados de Michoacán y México en 1946. Atacan a la planta comiéndose las hojas durante la noche y permaneciendo escondidos durante el día, para combatirlos se utiliza un cebo envenenado, formado por melaza, arsénico blanco, salvado, agua para formar la pasta y jugo de limones o naranjas para aromatizar.

GUSANOS DE ALAMBRE.- También localizados en los estados de México, Michoacán y Guanajuato, atacan en primavera comiéndose las raicillas de la menta, se combaten mediante la aplicación de abonos potásicos como sulfocarbonato de potasio, cloruro de potasio, etc., o fumigando con gasolina o bisulfuro de carbono.

El bisulfuro de carbono se aplica sobre la plaga, ya que estos vapores tienden a descender, y la-

gasolina abajo, pues estos otros vapores tienden a subir.

GALLINA CIEGA.- Su extinción es difícil, ataca a la planta comiéndose las raíces y los rizomas subterráneos, en especial cuando la planta es joven, marchitándose ésta de un día para otro. La manera de combatirlos, por encontrarse bajo la tierra, es fumigando con bisulfuro de carbono o gasolina, igual que el método anterior, o mediante abonos potásicos.

MAYATES.- También localizada en los estados de México Michoacán y Guanajuato, se presenta en abril, mayo y junio y solo por la tarde. Atacan a la menta comiéndose las hojas y a veces los tallos cuando son tiernos, se combaten igual que la gallina ciega.

CONCHUELA O CATARINITA.- Ataca comiéndose las hojas y dejando solo la nervadura. Para combatirlos se usan compuestos de arsénico.

NEMATODOS.- Son animales pequeños que cuando atacan a la menta, detienen su crecimiento disminuyendo su rendimiento de aceite; su eliminación es bastante difícil, ya que se introduce en los tejidos de las plantas y vive como parásito. La mejor forma de eliminarlo consiste en cultivar primero frijol.

ENFERMEDADES.

El CHAHUXTLE es una enfermedad que se presenta en la parte aérea de la planta y es producida por el hongo *Puccinia Menthae* (33). Para esta enfermedad no hay medio de control, lo más recomendable sería le-

vantar la cosecha antes de que se pierda totalmente.

Otra enfermedad debida al mismo hongo es la ROYA, que es la más grave que ataca a la menta, se caracteriza por que se producen unas manchas rojizas en las hojas.

La CLORASIS, enfermedad no muy importante y que pocas veces ataca a la menta, se caracteriza por que las hojas toman color amarillo de intensidad variable, secandose luego hasta que se caen; es debida a deficiencias de magnesio y manganeso, por lo que se puede corregir aplicando un abono apropiado.

La CENICILLA, enfermedad que se presenta con poca frecuencia, fue localizada en la Escuela Nacional de Agricultura de Chapingo y es causada por el hongo Erysiphe Lancroparca Walt. Esta enfermedad se controla mediante pulverizadores en flor de azufre o con polisulfuro de calcio. (34)

II.7 RECOLECCION.

Tiene lugar en verano, cuando la planta está en plena floración, que es cuando contiene mayor cantidad de aceite y da más producto verde. En condiciones favorables de cultivo, al cabo de mes y medio se puede hacer otro corte. (30)

El corte debe hacerse en la época correcta, ya que si se hace antes, el rendimiento del aceite es menor; también si la cosecha se hace en época posteriores. Ahora bien, la cantidad de mentol total extraída de estos dos aceites sería mayor que la extraída del

corte hecho a tiempo, pero el mentol estaría en forma de éster y así su extracción es muy complicada.

Las condiciones atmosféricas influyen grandemente, ya que si el corte se hace cuando el cielo está limpio y los soles son fuertes, las plantas producen mayor cantidad de ácido, que si se hubiera hecho el corte en días nublados, lluviosos o frescos, ya que las lluvias bajan la calidad de la cosecha y dan aceites decolorados.

Una vez cortada la planta, se seca hasta el grado apropiado, para lo cual hay varios sistemas. El grado de sequedad es importante, pues muy seca se vuelve quebradiza y se pierde mucha hoja al ser recolectada; además un grado excesivo de sequedad hace que se volatilice el mentol o que se transforme en éster y baje el rendimiento del mentol libre.

El tiempo necesario para secar la menta varía según el lugar y las condiciones ecológicas.

Un método para el secado de la menta consiste en dejarla tendida en los campos, hasta el secado deseado; después se recoge con rastrillo, se amontona y se lleva a la planta de destilación.

Otro es el llamado "sistema mexicano", en éste se deja en el campo por dos o tres días, siguiendo el mismo sistema que para achicalar la alfalfa, esto hace perder hojas al recolectarla y transportarla, más no influye en el rendimiento de contenido de mentol.

En el "sistema japonés", el secado se hace a-

la sombra; se deja varias horas en el campo, poniendo la luego en cobertizos que la protegen del sol, quitándole de esta manera el 75 % de humedad. Por este proceso se tarda, en verano de 8 a 10 días y en otoño de 25 a 30 días, y se ahorra combustible en la destilación, no varía el rendimiento ni calidad del aceite, pero si reduce las pérdidas, ya que la recolección y transporte se hacen estando la menta fresca.

Otro sistema consiste en secar las plantas sobre tarimas; haciendo manojos de pequeñas cantidades éstos se atan y se cuelgan en sitios aereados y a la sombra.

Resumiendo, podemos decir en general que para un cultivo el proceso es el siguiente:

Labores de preparación de la tierra.	Barbechas, cruzas, rastreo con discos, rastra de clavos, limpieza, nivelación y trazo de regaderas.
Plantación.	Surqueo, preparación de estacas, rizomas y el trasplante.
Cuidados de la plantación.	Replantación, deshierbas, cultivo del suelo y riegos
Cosecha y destilación	Corte, secado, acarreo, destilación, empaque y almacenamiento del producto.

II.8 POSIBLES REGIONES PRODUCTORAS.

Por lo expuesto anteriormente, se desprende -- que la menta arvensis es la más conveniente para la -- extracción del mentol.

Las condiciones ecológicas apropiadas para -- el desarrollo de la menta, se encuentran en nuestro -- País en los estados de Veracruz, Chiapas, Tabasco, Tamaulipas, Oaxaca, Guerrero, Durango, Nayarit y Sinaloa.

Se sabe además, que en 1946 se obtuvo mentol -- en estaciones experimentales establecidas en los esta -- dos de México, Michoacán, Guanajuato y Veracruz. (12)

Dado que se tiene el antecedente de la produc -- ción de mentol y que se encuentran además condiciones -- ecológicas apropiadas para el cultivo de la menta, se -- puede afirmar que el País es potencialmente un produc -- tor de aceite esencial y de mentol.

En el estado de Chiapas existe actualmente -- un campo experimental de la Compañía Resistol. (13). -- Se ha sembrado menta arvensis con los siguientes re -- sultados:

Fecha de siembra - - - - - 15 de diciembre de 1970

Superficie sembrada - - - - - 600 metros²

Fecha de corte - - - - - 3 de mayo de 1971.

Altura que alcanza - - - - - 60 cm.

Distancia de siembra - - - - - 1 metro entre surcos por --
0.40 mt. entre matas.

Del estudio que la mencionada empresa llevó a cabo en este experimento, se desprende que la época de siembra no fué la más adecuada, debido a fuertes insolaciones que provocaron mermas hasta del 30 % en la cosecha; además de esta pérdida, la planta sufrió plagas como el gusano soldado, gusano espodóptera del algodón, gusano peludo y mosca blanca.

Durante los tres primeros meses de edad de la planta, se controlaron estas plagas mediante aplicaciones de azodrin 5.

El campo experimental se regó cada 8 días y se fertilizó con nitrato natural Chileno.

Estos estudios continúan en su fase experimental; es deseable que estos trabajos pasen pronto de la fase experimental a la producción industrial, dado que la demanda de mentol aumenta día a día.

II.9 AISLAMIENTO Y PURIFICACION DE ACEITES.

Los aceites esenciales son obtenidos, generalmente, de plantas, por medio de los siguientes métodos.

EXTRACCION.- Comprende operaciones que tienen por objeto la separación de los principios solubles de las plantas, para lo cual se tratan con un líquido que las disuelve y que se conoce con el nombre de menstruo. La extracción se diferencia de la disolución en que aquella requiere que haya materia insoluble, para que se puedan extraer los compuestos solubles y separarlos de los insolubles. (35,36)

Algunos aceites vegetales se descomponen con el calor y no pueden destilarse; otros se hallan en tan poca cantidad, que no es costeable su producción-comercial.

Los principales métodos de extracción que se emplean son:

a). MACERACION.- Para obtener por maceración los aceites volátiles, se deja que las porciones odoríferas -- de la planta, generalmente flores fragantes, permanezcan en contacto con algún aceite fijo o grasa sin olor, y al cabo de cierto tiempo se cuela el aceite y luego se utiliza en elaboración de perfumes.

Las flores que se someten a esta clase de extracción, son principalmente la casia, la rosa, la violeta, el azhar y el lirio de los valles.

b). DIGESTION.- Este método es similar a la maceración pero se aplica calor moderado mediante un baño de salpara facilitar la extracción.

c). ENFLEURAGE.- Este método fué en otro tiempo muy usual para extraer perfumes de flores muy delicadas. Es una operación en frio, que consiste en poner una delgada capa de grasa purificada inodora, mezcla de sebo de vaca 40 % y 60% de manteca de cerdo, en ambos lados de unas láminas de vidrio sostenidas por marcos que semejan un bastidor. Las flores se extienden sin presión sobre la superficie de la grasa y permanecen asi por algún tiempo (de 12 horas a 4 días). A la grasa impregnada con olor floral se le da el nombre de pomada o crema. (38)

d). LIXIVIACION O PERCOLACION.- En esta operación un polvo depositado en un recipiente especial es privado de sus componentes solubles mediante algún disolvente que pasa por él.

II.10 OBTENCION DEL ACEITE ESENCIAL DE MENTA.

Los aceites volátiles o esenciales se hallan generalmente en órganos y tejidos de diversas plantas. (37) En algunos países se conocen con el nombre de aceites etéreos (olea aetherea), y algunas veces como esencias, aunque este término se aplica generalmente a las soluciones alcohólicas de aceites esenciales. (38) De ordinario, constituyen los principios sápidos y --olorosos de las plantas en que existen y se hallan preformados en los tejidos o se forman como resultados de la reacción de ciertos componentes cuando dichos tejidos se ponen en contacto con el agua.

El aceite esencial de menta es obtenido en la industria, generalmente por medio de destilación con vapor, este es el método más usual, debido a su sencillez y al poco tiempo que se utiliza en la operación, --además de que grandes cantidades de material pueden --ser manejadas a bajo costo. (39)

II.11 PREPARACION DEL MATERIAL PARA LA DESTILACION.

El material que va a ser destilado, debe de --estar en una condiciól tal, que asegure la obtención --del aceite en el menor tiempo posible. El material voluminoso que ocupa mucho espacio, debe primero ser --picado o quebrado.

En tal condición puede ser cargado a la cámara de destilación más fácilmente y la extracción del aceite es más rápida.

El material herbáceo es frecuentemente secado ya sea parcialmente o en forma total antes de la destilación, a fin de evitar peso innecesario, debido al gran contenido de agua del material.

Una vez que la planta ha sido secada y cortada, se lleva a la planta de destilación. (32,35,40)

II.12 EQUIPO NECESARIO PARA LA DESTILACION.

Consta principalmente de:

- 1.- Una caldera.
- 2.- Dos cámaras de destilación
- 3.- Un condensador.
- 4.- Frascos receptores

A esto hay que agregar una bomba, tanque de almacenamiento y otros accesorios. (41)

1.- CALDERA.- Su tamaño depende de la cantidad de hierba que se vaya a destilar, de la cosecha total, del tiempo disponible, etc.

2.- CAMARAS DE DESTILACION.- Es una cámara cilíndrica construida de fierro o de concreto, pues de acero galvanizado sale muy cara.

De fierro tiene la desventaja de que éste se-

oxida y se va agujerando, de concreto tampoco conviene debido a que con los cambios de temperatura a que --- esta sujeto, se va rajando y se echa a perder. Sin -- embargo, pueden construirse cámaras cilíndricas de madera, que tienen muchas ventajas; en primer lugar, son más baratas, resisten la corrosión y los cambios de -- temperatura mejor que el fierro y el concreto, hay menos pérdidas de calor a través de las paredes de la cámara, siendo por estas razones las más usadas.

Hay una variación de estas cámaras, en las -- que la tapa es cónica y los vapores salen por el centro, tienen el inconveniente de que hay que desarmar -- la tubería para poder destapar la cámara.

Esta cámara tiene fondo falso, y en él, cadenas, que se unen a una grua, éstas levantan el fondo -- con todo y carga siendo así más fácil de descargar.

El fondo puede ser un marco de fierro o madera con una malla de alambre grueso. Si el marco es -- de madera debe ser de una clase que no tenga resinas -- ni aceite.

3.- CONDENSADOR.- El condensador que se usa es una -- combinación del de zig-zag y el de serpentín circular. Se aprovecha la forma zig-zag para la condensación ya que en esta parte la contracorriente no interesa.

Para la parte de enfriamiento (refrigerante)- se usa el tipo serpentín.

El agua que sale del condensador y del refrigerante se utiliza en la caldera para aprovechar su --

calor.

4.- FRASCO RECEPTOR.- Este es, simplemente, un frasco florentino hecho de cobre estañado o fierro galvanizado.

La mezcla de líquidos condensados que proviene del condensador descarga libremente al frasco, procurando que no salpique. Al caer al frasco, el agua se va al fondo y el aceite se separa flotando. El agua sale por la conexión, que es un tubo unido mediante un codo a la salida del recipiente, y puede moverse a uno y otro lado libremente, con el objeto de mantener el nivel del líquido en el recipiente a la altura deseada. El aceite fluye por la llave de arriba. Puede conectarse la salida del condensador a un embudo que descargue por abajo del nivel inferior del aceite a fin de darle tiempo a los líquidos de separarse y que no vaya a arrastrar parte del aceite.

El agua que sale por abajo puede llevar algo de aceite todavía, y puede pasarse a otro frasco receptor donde tenga otra oportunidad de separarse.

No es recomendable usar esta agua en la caldera, por el aceite que pueda contener en disolución.

II.13 USOS DEL MATERIAL DE DESECHO.

Una vez que se ha agotado la carga, se quita la tapa de la cámara y se descarga de la manera más conveniente. Generalmente se descarga, sacando el fondo por medio de una pequeña grua. El material de de--

secho, puede usarse como fertilizante, pero en algunos casos es usado como combustible.

II.14 RECTIFICACION DEL ACEITE ESENCIAL.

No es posible que del aceite original se logre separar todo el mentol, debido a que éste es soluble en los demás constituyentes aún a temperatura muy baja. Se ha encontrado que aproximadamente una parte de constituyente no mentol del aceite impide la cristalización de una parte del mentol.

Así que primero se cristaliza el aceite original a fin de separar la mayor parte de mentol y el aceite residual será rectificado con objeto de recuperar el resto del mentol.

La rectificación del aceite se lleva a cabo hasta llegar a un límite tal, que los costos de operación de una siguiente reacción serían mayores que el valor mismo del mentol y por lo tanto es ya incosteable.

II.15 CRISTALIZACION.

El sistema para la cristalización del mentol, consiste en los siguiente:

Se dispone de dos tanques a diferente temperatura, uno a 0°C (32° F) y el otro a -18° C (0°F). El aceite se mete al primer tanque durante 48 horas, al cabo de las cuales se deja escurrir y después se centrifuga el mentol. El aceite que se separa por escu-

rrimiento y el obtenido en la centrifugación se meten en el segundo tanque y se deja ahí otras 48 horas al -- cabo de las cuales se deja escurrir y se centrifuga -- nuevamente el mentol.

El objeto de los dos tanques, es que si se me tiera el aceite directamente al tanque de -18° C la -- velocidad de enfriamiento sería muy grande y habría -- una gran formación de núcleos que formarían el magma, -- del cual sería muy difícil escurrir después el aceite.

El aceite estará contenido en recipientes, los cuales se sumergen en los tanques antes mencionados, -- debiendo haber un dispositivo especial que permita -- escurrir el aceite una vez cristalizado el mentol, sin que haya necesidad de sacar los recipientes del tan-- que.

II.16 CÉNTRIFUGACION.

Una vez que se ha cristalizado el mentol, hay necesidad de escurrir el aceite, pero sin sacar los -- recipientes del tanque de cristalización. Después de que ha escurrido, se sacan los cristales y se centrifugan en una centrifuga de canasta, recogiendo aparte al aceite residual que puede venderse ó redestilarse.

II.17 SECADO.

Los cristales salen con humedad y se acaban -- de secar en charolas con el mentol extendido en capas de pequeño espesor. Con el objeto de que circule el -- aire, es suficiente conectar un pequeño ventilador. --

II.18 EMPAQUE.

El mentol generalmente se empaca en botes de hoja de lata o en sacos de papel impermeable doble, - pueden emplearse también barriles de madera. (42)

III. MENTOL SINTETICO.

Siendo el mentol un producto que día a día -- adquiere mayor demanda por la diversidad de usos a --- los que se destina, es lógico esperar que los investigadores hayan tratado de obtener un mentol sintético -- que reúna las características organolépticas, así como las propiedades físicas y químicas que le son propias.

Así, se encuentra en la literatura una serie de experimentos cuyo fin es obtener el mentol sintético; se comentarán en este capítulo los métodos más estudiados.

A pesar de que la primera síntesis del mentol se encuentra descrita desde el siglo pasado (44), aún no se ha perfeccionado un método mediante el cual se -- llegue a un mentol que compita en precio y calidad --- con el natural.

Los métodos de obtención más importantes utilizan como materia prima timol, mentona, piperitona, -- pulegona y alfa pineno.

El principal obstáculo para la aceptación del mentol sintético en la industria Nacional, son sus des ventajas organolépticas.

Sin embargo, a partir de alfa y beta pineno -- se ha obtenido un mentol racémico de gran calidad. Es te método no esta descrito en la literatura, (pero --- se encuentra protegido por una patente de Estados Unidos). (. . .).[†]

Esta información, así como una muestra de dicho producto, fué proporcionada gentilmente por el Ing. Korkowsky, y se comparó con el mentol natural, en contrándose semejantes.

OBTENCION DEL MENTOL.

III.1 A PARTIR DE TIMOL. Fuentes de obtención de timol.

El timol también recibe otros nombres; 3 hidroxi-p-cimeno ó 3 metil-6-sopropil fenól.

Es el mayor constituyente de diversos aceites de la familia de las Labiadas.

Ocasionalmente, el timol cristaliza de esos aceites a temperatura ambiente, aunque el aislamiento se lleva a cabo generalmente a bajas temperaturas. (43)

El método general consiste en someter el timol a catálisis, temperatura y presión, obteniéndose como producto de la reacción del mentol y otros isómeros.

Variando las condiciones o el catalizador, se produce un cambio en el rendimiento del producto.

El punto de partida de las investigaciones de Pickard y Littlebury (44) fué la de reducir timol con hidrógeno en presencia de níquel finamente dividido. El hexahidrotimol así obtenido es una mezcla cuya separación se logró posteriormente.

El siguiente diagrama indica los resultados obtenidos:

T I M O L

Mentona.
semicarbazona p.f. 158°

Isomentona
semicarbazona p.f. ...
217°

Mentol
ftalato ac. p.f. 130°

Neomentol
(ftalato ac. p.f.
177°)

l-mentol	d-mentol	d-neomentol	l-neomentol
p.f. 43°	p.f. 43°	aceite 19.6	aceite -19.6
	l-mentona		d-mentona.

El producto de reducción del timol es una -- mezcla muy compleja, además de mentona y mentol contie ne 1 metil 3 ciclohexanol.

El timol sin reaccionar fué eliminado lavando con una solución de sosa, mientras que la mezcla fué - calentada con anhídrido ftálico durante 10 horas a -- una temperatura de 115° convirtiéndose el alcohol en - el monoéster ftálico que fué separado lavando con una- solución diluida de carbonato de calcio.

La cristalización fraccionada del monoéster - ftálico con ácido acético, dió dos productos puros, -- uno con punto de fusión de 177° y otro más soluble --- que fundió a 130°.

Cuando se hidrolizó el éster de alto punto de fusión produjo una mezcla ópticamente inactiva de --- d-l neomentol que fundió a 51°; cuando se hidrolizo el éster con más bajo punto de fusión.

produjo una forma racémica de mentol, cuyo punto de fusión fue de 34°; esta mezcla se caracterizó por el punto de fusión de sus derivados. Por oxidación dió la mentona, cuya oxima presentó un punto de fusión de 80° y una semicarbazona de punto de fusión 158°.

La mezcla racémica pudo ser resuelta. El l-mentol se obtuvo por la cristalización de la sal de sinconina del mono éster del ácido succínico.

Además, se encontró que el isómero "l" era idéntico en punto de fusión y rotación específica al l-mentol encontrado en los aceites esenciales, las propiedades del isómero resultaron iguales a las del "l" con excepción del signo de la rotación específica. Estos isómeros "d" y "l" tienen olor bastante diferentes.

La mezcla del mentol con punto de fusión de 51°, se caracterizó por el punto de fusión de sus derivados y por la oxidación, que como en el caso anterior también dió la mentona, comprobado por los puntos de fusión de la oxima y la semicarbazona formadas.

La resolución de esta mezcla se llevó a cabo por cristalización fraccionada de la sal de brucina del éster monoftálico y dió una pequeña cantidad de d-mentol, así después de sucesivas recristalizaciones de la sal de quinina del éster monosuccínico, se obtuvo un éster que al ser hidrolizado dió el l-mentol.

La mezcla del d-l-mentol se ha resuelto en

componentes por esterificación con ácido "d" ó "l" metoxiacético, (45) los ésteres fueron aislados e hidrolizados en solución alcalina agua-etanol, obteniéndose los mentoles ya separados y el ácido metoxiacético liberado.

La esterificación es preferible efectuarla con cloruro de metoxiacetilo ópticamente activo, que se prepara en medio ácido con cloruro de tionilo en presencia de una base terciaria como piridina o quinoleína.

El método de resolución del d-l-mentol, consistió en aislar y purificar sus ésteres o ésteres ácidos. Este método se aplica cuando se ha obtenido el mentol por reducción de timol o de mentona. (46)

Se puede tener un caso más complejo cuando la mezcla de reacción contiene además de mentol, mentona, isomentona, e isomentol. (47)

Para dicha separación se efectuó el siguiente procedimiento: se calentó durante 3 a 4 horas con ácido cianoacético, benceno y ácido p-toluen-sulfónico, se lavó con una solución al 5 % de carbonato de sodio y se evaporó. Al residuo se le adicionó alcohol metílico y se enfrió entre 0 y 5° C, obteniéndose cianoacetato de d-l-mentol con un punto de fusión de 62-63°, que por saponificación posterior con sosa al 25 % produjo el d-l-mentol.

Los factores que pueden alterar la concentración de los productos en una hidrogenación son: la presión, la temperatura y el catalizador.

En el caso de la hidrogenación del timol, se encontró en la literatura estudios del efecto de tales factores.

Respecto a los catalizadores, se encontraron trabajos acerca del uso de cromito de cobre, níquel-Raney, cobalto-Raney y paladio.

Para el caso del cromito de cobre (48) se calentó la mezcla a 220° , se aplicó una presión de hidrógeno de 29-27 atmósferas y al final de la reacción se obtuvo un rendimiento de 58.6 % de mentol.

Cuando se utilizó níquel-Raney, varió notablemente el rendimiento de los isómeros, de tal manera que calentando a 150° y a una presión de 27-67 atmósferas, el porcentaje de d-l neoisomentol fue 30 % mayor con respecto al obtenido en el caso del cromito de cobre, por otra parte, utilizando cobalto-Raney como catalizador, en las mismas condiciones de reacción que con níquel-Raney, el porcentaje de mentol sigue igual que en los dos casos anteriores, pero en la mezcla de isómeros el d-l isomentol fué 70 % mayor.

Se llevó a cabo otro estudio interesante para tratar de mejorar el rendimiento de la reacción, así como el control de isómeros en el producto de la hidrogenación del timol, por variación de la temperatura y del catalizador y mantenimiento constante la presión; dicho trabajo fué realizado por Kilogrivora (49). Y consistió en utilizar níquel-esponja como catalizador en proporción de 1 % en peso de la cantidad de timol, calentando a una temperatura de $195-205^{\circ}$

a una presión de 20-40 atmósferas, y dejando en contacto con el catalizador durante dos horas. En estas condiciones se obtuvo un rendimiento de 44 % de d-l-mentol.

La mezcla hidrogenada a la misma presión y con la misma cantidad de catalizador que para el caso anterior, fué calentada a 210°-220° y dejada en el catalizador durante 5 horas, se llegó a obtener un rendimiento de d-l-mentol de 54-58 %.

Utilizando cromito de cobre como catalizador, la cantidad de d-l mentol en la mezcla de reacción fué de 54 a 58 % después de permanecer en contacto con el catalizador de 4 a 4.5 horas, a la misma presión de 20-40 atmósferas y a una temperatura de 200° a 205°

Otro trabajo encaminado hacia la obtención y cuanteo del mentol fué motivo de interés para un grupo de investigadores (50), el procedimiento seguido se puede resumir de la siguiente manera: se trató una mezcla de timol y alcohol isopropílico, sometién--dose a calentamiento en un autoclave equipado con un agitador, como catalizador se utilizó cobalto-Raney.

La presión de hidrógeno fué de 69 atmósferas y la temperatura de la mezcla aproximadamente de 180°. Después de permanecer en contacto con el catalizador durante 3 horas, se filtró y se destiló, obteniéndose 94.5 % de mezcla de cristales cuya composición fue:

%

2.7 de mentol.

9.8 de neoisomentol.

2.7 de neomentol

84.7 de isomentol.

En la siguiente tabla se resumen los rendimientos obtenidos cuando se varía de catalizador, temperatura y presión.

Catalizador Temperatura Tiempo Presión Isómeros Obt. Rendimiento

---	oC	Horas	Atm.	---	%
Ni.	115°	10	---	d-l-mentol d-l-neomentol	---
Cr-Cu	220°	--	29-67	mentol	58.6
Ni-Raney	150°	--	27-67	d-l-neomentol	---
Co-Raney	150°	--	27-67	d-l-isomentol	---
Ni-Esponja	195°-205°	2	20-40	d-l-mentol	44 %
Ni-Esponja	195°-205°	5	20-40	d-l-mentol	54-58
Cr-Cu	200-205°	4-4.5	20-40	d-l-mentol	54-58
Co-Raney	180°	3	69	Neomentol	2.7
				neoisomentol	9.8
				mentol	2.7
				isomentol	84.7

III.2 OBTENCIÓN DE MENTOL A PARTIR DE MENTONA.

Fuente de obtención de mentona.

La mentona recibe también otros nombres; ---
p-metan-3 ona ó l-metil-4-isopropil-ciclohexano 3 ona.

La mentona es un líquido incoloro con olor a-
menta piperita y sabor semejante al del mentol.

Debido a que la mentona tiene dos átomos de -
carbono asimétricos (9), puede existir en dos formas-
racémicas y en cuatro modificaciones ópticamente ac-
tivas que son las siguientes:

d-l mentona	d-l-isomentona
d-mentona	d-isomentona
l-mentona	l-isomentona.

Esta cetona se encuentra en diversos aceites-
esenciales en diferentes proporciones, no se puede ---
aislar por simple destilación fraccionada, sino a tra-
vés de sus derivados, debiendo regenerarse después.

Los derivados más comunmente preparados así -
como sus puntos de fusión son los enunciados en la si-
guiente tabla.

Derivados	d	l	d-l
Oxima (51) (52)	59°	59° (53)	81°-82° (54)
Semicarbazona 187-189.	(53)	189°	185°-186° (54) 161°
Benzoil-Pxima			72.73 (54)

Con frecuencia se encuentra en la misma planta la mentona y el mentol, además de otros productos.

Siendo la mentona un producto químicamente relacionado con el mentol, resulta una materia prima útil para una síntesis parcial.

La mentona se ha obtenido por reducción del timol, o como producto intermedio en la síntesis de mentol a partir de piperitona y de pulegona, como se describirá más adelante.

Entre los experimentos que se llevaron a cabo para la determinación de la estructura de la mentona, se encontró el reportado en 1881 por Moriya (5), quien utilizó el mentol, libre de adulteración, obtenido del aceite esencial de menta piperita, para obtener la mentona. Dicho mentol se hizo reaccionar con dicromato de potasio y ácido sulfúrico, calentando en tubos sellados a 120°, durante un tiempo de 10 horas. De la mezcla de reacción se obtuvo un producto oleoso de punto de ebullición 204°- 205° cuyo análisis dió como fórmula $C_{10}H_{18}O$, que correspondió a la mentona.

Como en el caso del timol, una vez estudiado el método, se encontraron descritos en la literatura e otros en los que por variación de las condiciones de reacción: presión, temperatura y catalizador, se trató de obtener un máximo rendimiento del producto deseado.

El método seguido por Borisynk (55), hidrogena catalíticamente al aceite de menta piperita, transformándose la mentona presente en mentol.

La hidrogenación se efectuó directamente, sobre el aceite o sobre una solución etanólica del mismo.

El catalizador empleado fue óxido de níquel - en concentración de 2 a 3 %, la temperatura fué la del baño de vapor y la velocidad de introducción del hidrógeno fué de 8 a 10 l/h. Cuando la hidrogenación se efectuó sobre el aceite, el contenido final de mentol fué de 57 a 68 %

Si la hidrogenación se efectúa sobre una solución etanólica del aceite, el contenido final de mentol es de 62.9 %

En 1925 (56) se efectuó una hidrogenación de mentona e isomentona inactivas, que por purificación de la mezcla de reacción mediante una destilación fraccionada y enfriamiento produjeron mentol inactivo.

Como se ha observado en la reducción catalítica, los catalizadores más empleados son: níquel Raney, cobalto-Raney, níquel esponja y cromito de cobre. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reducción con LiAlH_4 (57). Así la l-mentona, de rotación óptica de -25.20 , ha sido reducida con LiAlH_4 empleando éter etílico como disolvente de la reacción y se obtuvo 90 % de una mezcla de mentol y neomentol, y de esta se aisló posteriormente el l-mentol con rendimiento de 71 %.

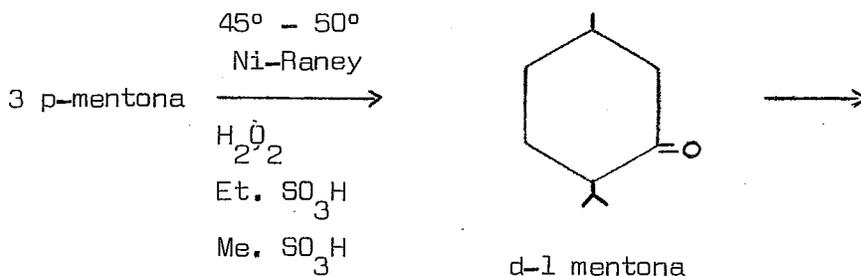
En 1959 (58) se estudió la hidrogenación de la p-mentona en presencia de níquel-Raney, que da --- como producto final el d-l-mentol.

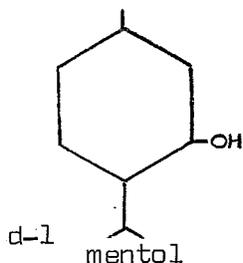
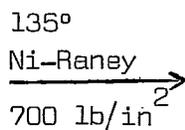
La mezcla se preparó con 3 p-mentona, ácidos carbónico, metil sulfónico y etil sulfónico, y solución de H_2O_2 . La temperatura fué de 45° - 50° , la mezcla se agitó durante hora y media y el producto de -- oxidación fué eliminado añadiendo un exceso de ácido carbónico.

El producto oxidado fué mezclado con etanol, -- potasa alcohólica saturada y nuevamente calentada a -- 85° - 90° durante una hora, el material sólido fué separado de la fase orgánica y destilado al vacío, obteniéndose la mentona cruda.

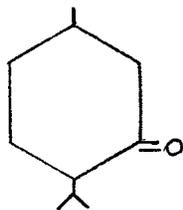
La d-l-mentona se hizo reaccionar con 1 % de níquel Raney y fué calentada a 135° en un autoclave -- a una presión de 70 lb./in^2 durante una hora y media.

Posteriormente fué enfriada y filtrada obteniéndose el d-l mentol.

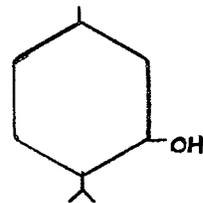
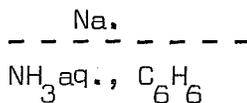




Otro trabajo publicado en 1959 fué el de Ueda (59), que consistió en hacer reaccionar una cantidad conocida de mentona disuelta en benceno con una solución acuosa de amoníaco y sodio metálico. Las condiciones de reacción se llevaron a cabo manteniendo la temperatura entre 3° y 6°, obteniéndose al final de la reacción un rendimiento aproximado de 8 %.



Mentona



Mentol

III,3 OBTENCION DE MENTOL A PARTIR DE PIPERITONA.

3.1 Fuentes de Obtención de Piperitona.

La piperitona recibe otros nombres; 1-p-menten 3 ona, 1 metil- 4 isopropil ciclohexanol 3 ona.

Es un aceite con olor a menta y parecido al alcanfor, incoloro cuando está recién destilado, que se vuelve amarillo después, aunque esta tendencia es menor cuando está purificado a través de su semicarbazona.

Las formas "d" y "l" de la piperitona se presentan en diferentes aceites esenciales; la "d" piperitona se ha encontrado en el aceite esencial de menta japonesa.

La "l" piperitona se encuentra en diferentes especies de aceite esencial de eucalipto, llegando a alcanzar una concentración hasta de 44 %, es por esto que dicho aceite es la principal fuente de obtención. -
(37)

Para el aislamiento de la piperitona Read y Smith (60) recomiendan el siguiente procedimiento: -- mezclar bisulfito de sodio disuelto en agua y el aceite esencial de eucalipto en un recipiente provisto de una chaqueta de vapor y agitación constante, dejar así la mezcla durante 10 horas y calentar a vapor, el producto de reacción se recoge y se deja enfriar durante la noche.

Por filtración se elimina el aceite sin reac-

cionar y la masa cristalina se lava con alcohol metilico y después con éter.

Por disolución de ésta masa en agua caliente se regenera la cetona, que es separada de la capa acuosa y secada en sulfato de sodio anhidro.

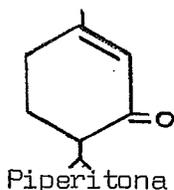
La identificación de la piperitona, como para el caso de la mentona, se llevó a cabo a través de sus derivados, los más comunmente preparados con los enunciados en la siguiente tabla.

Derivado

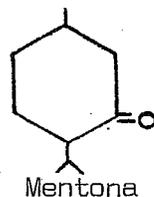
Semicarbazona	-- (62) --	226° - 227°, 174° - 176°.
Semicarbazona	-- (62) --	194°
Oxima	-- (61) --	118° - 119° 88° - 89°

También se han determinado otras constantes físicas que permiten determinar la identificación de la piperitona. (52) (62)

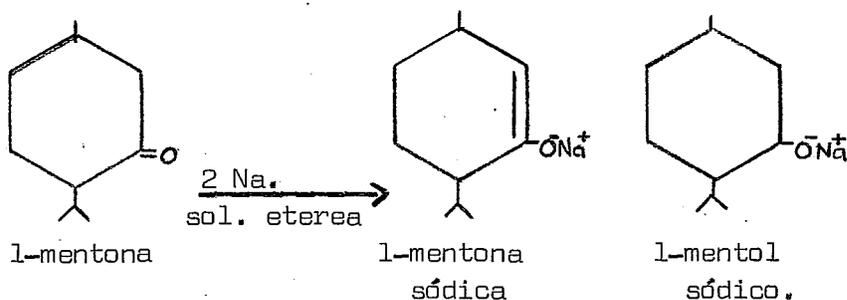
En el año de 1927 (63) se realizó un estudio en el que por reducción de la piperitona se obtenía la mentona.



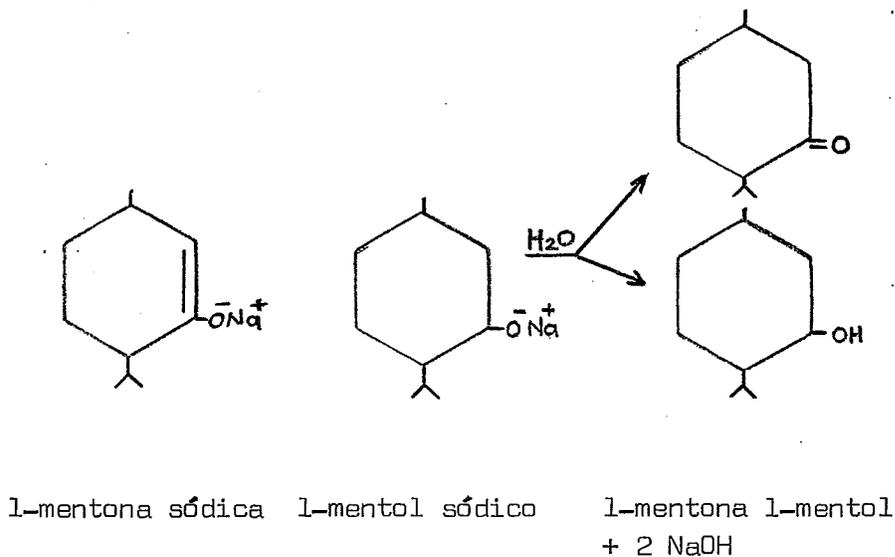
Reducción



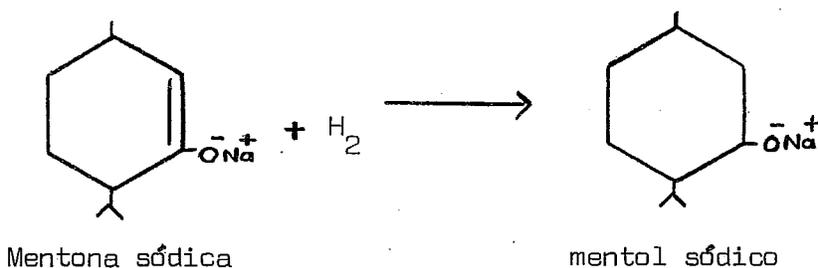
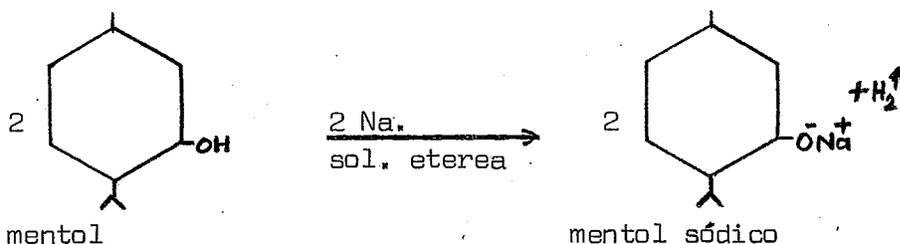
Posteriormente haciendo reaccionar sodio en solución etérea con l-mentona se forma igual número de moléculas de mentona sódica y mentol sódico:



Agitando después con agua: la solución etérea de estos compuestos sódicos, se descomponen, de modo que queda en el éter una mezcla equimolecular de l-mentona y l-mentol.



Añadiendo otra vez la misma cantidad de sodio a la solución etérea libre de agua, se convierte primeramente la mentona, en mentona sódica y el mentol en mentol sódico; calentando ligeramente actúa el sodio — que ha quedado sin reaccionar sobre el mentol todavía existente, formándose mentol sódico y desprendiendo — hidrógeno, el cual convierte después la mentona sódica en mentol sódico.

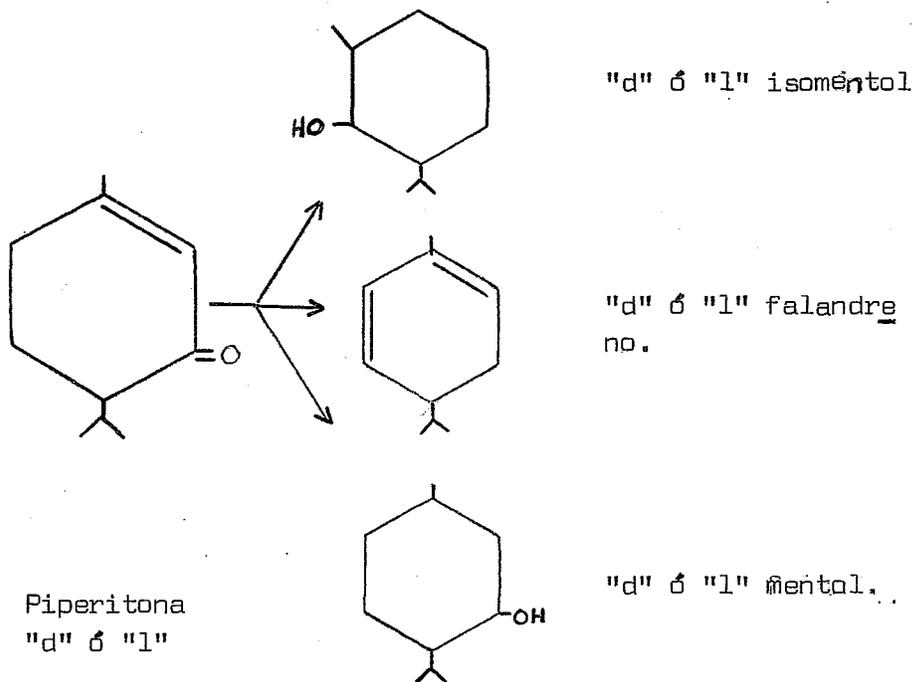


Por adición repetida de agua, resulta entonces una solución etérea de l-mentol puro.

La mezcla equimolecular de l-mentona y l-mentol puede convertirse directamente y casi por completo en l-mentol en la forma descrita.

Un estudio interesante para convertir la piperitona en mentona fue el realizado por Blag Den, (64) quien trató la piperitona con hidrógeno a presión en presencia de un catalizador como níquel, a una temperatura de $130^{\circ} - 160^{\circ}$, hasta que se absorbió hidrógeno en exceso.

En 1960 se llevó a cabo otro estudio en el que la piperitona "d" ó "l" por reducción con sodio en solución alcohólica produjo el "d" ó "l" isomentol de "d" ó "l" mentol (65), con la formación simultánea del "d" ó "l" 2-felandreno.



III.4 OBTENCION DE MENTOL A PARTIR DE PULEGONA.

4.1.- Fuentes de obtención de la pulegona.

La pulegona es un aceite con olor a mentona y mentol, incoloro cuando está recién destilado. Es materia prima para la elaboración del mentol.

De la menta *Pulegium* se obtiene el aceite esencial de poleo cuyo contenido de pulegona puede llegar hasta un 90 %, (1) aunque también se ha observado en la menta *Arvensis*.

Generalmente, se encuentra mezclada con otra cetona, se purifica por formación y aislamiento de sus derivados, que por un tratamiento posterior regeneran la pulegona.

Sus características y constantes han sido estudiadas por varios investigadores, entre ellos Barnier. (66)

Para el aislamiento y la determinación cuantitativa de la pulegona, se usa el método del sulfito de sodio; como la pulegona no reacciona rápidamente con éste, el proceso puede llevarse a cabo con una solución neutra y caliente del mismo, agitando durante 4 horas sobre un baño maría para activar la reacción y continuando después con el método normal. (loc,cit)

La d-pulegona pura se obtiene a través de la semicarbazona y después por hidrólisis ácida se regenera la cetona.

El proceso de regeneración de Kon (67) consiste en suspender a la semicarbazona en petróleo ligero de la fracción de 40° - 60° C, agitar mecánicamente e hidrolizar con ácido sulfúrico.

La identificación se realiza mediante la preparación de derivados, los comunmente formados son los enunciados en la siguiente tabla.

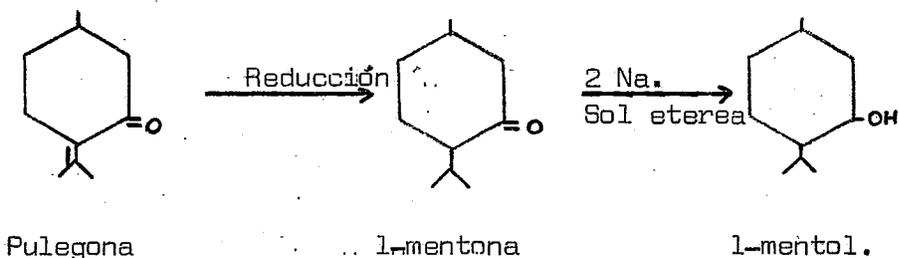
Derivado.

2,4, dinitrofenil hidrazina	142° (68)
bis-nitroso pulegona	81.5° (37)
Semicarbazona	174° (69)

Desde el siglo pasado se sabía que por reducción de la pulegona con sodio se obtenía l-mentol. (6) Esta reacción se efectuó, no con el fin de sintetizar mentol, sino con el objeto de correlacionar la estructura del mentol, que era desconocida, con la estructura de la pulegona. Al determinar la estructura de esta última se propuso la estructura del mentol.

En 1936 se llevó a cabo un interesante estudio para la reducción catalítica de la pulegona. (70) En presencia de una mezcla de 27 % de níquel y 73 % de aluminio en sosa por 45 minutos. El líquido destiló a una temperatura de 180° con una velocidad de 2-4 c.c. por hora, El rendimiento de mentol fué del 91 %.

Por reducción de la pulegona se obtiene la mentona, (loc) ésta se hace reaccionar con sodio en solución etérea, obteniéndose entonces mentona sódica y mentol sódico en cantidades equimoleculares, los compuestos anteriores se descomponen en presencia de agua, produciendo l-mentona y l-mentol, nuevamente se agrega sodio, obteniéndose mentona sódica y mentol sódico; a temperatura ambiente no todo el mentol reacciona, pero calentando un poco se consigue hacerlo reaccionar; el desprendimiento de hidrógeno producido en la reacción, transforma la l-mentona sódica en l-mentol sódico, por adición de agua resulta entonces una solución de l-mentol puro.

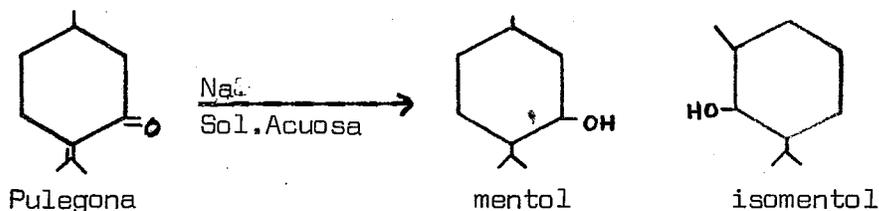


En 1959 (71) se llevó a cabo otro estudio para la reducción de la pulegona, procedente del aceite esencial de menta Pulegium, para la obtención de mentol racémico.

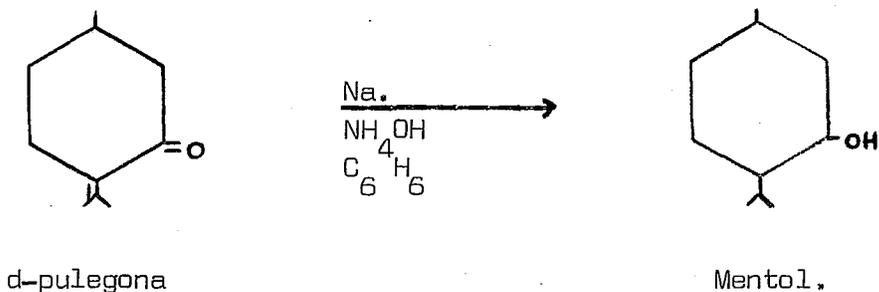
La reducción se hizo con Ni-Raney como catalizador y después con una suspensión de sodio y alcohol-metílico, produciendo 60 % de d-mentol; los cristales de mentol racémico tuvieron un punto de fusión de 31°-33°

Los isómeros del mentol que no cristalizaron fueron calentados con gel de sílice lográndose una isomerización parcial; el líquido sobrante fué oxidado a mentona con sales de cromo.

En el mismo año el investigador Ueda (59) encontró que reduciendo la d-pulegona con sodio en solución acuosa, se obtenía una mezcla conteniendo 75 % de l-mentol y 25 % de isomentol.



Otro método de obtención de mentol (72), consistió en disolver pulegona en benceno y hacer reacción esta mezcla con sodio entre 0° y 5° en presencia de hidróxido de amonio, obteniéndose el mentol en la capa acuosa.



	<u>Reductor</u>	<u>Producto</u>	<u>Porcentaje</u>
	<u>Na.</u>	<u>l-mentol</u>	<u>---</u>
	27 % Ni. 73 %		
	<u>Aluminio</u>	<u>mentol</u>	<u>91 %</u>
Pulegona	<u>Na. --- mentona ---</u>	<u>l-mentol ---</u>	
	<u>Ni-Raney</u>	<u>d-l-mentol ---</u>	
	<u>Na. so. aq.</u>	<u>l-mentol</u>	<u>75%</u>
	<u>ε</u>	<u>Isomentol</u>	<u>25%</u>
	<u>Na. en C₆H₆/NH₄OH</u>		
	<u>0°-5°</u>	<u>mentol</u>	<u>---</u>

III.7 OBTENCION DE MENTOL A PARTIR DE CITRONELAL.

El citronelal es un líquido incoloro con olor refrescante, es un aldehído ópticamente activo que se obtiene del aceite esencial de la citronela de Java - (1) II p.336

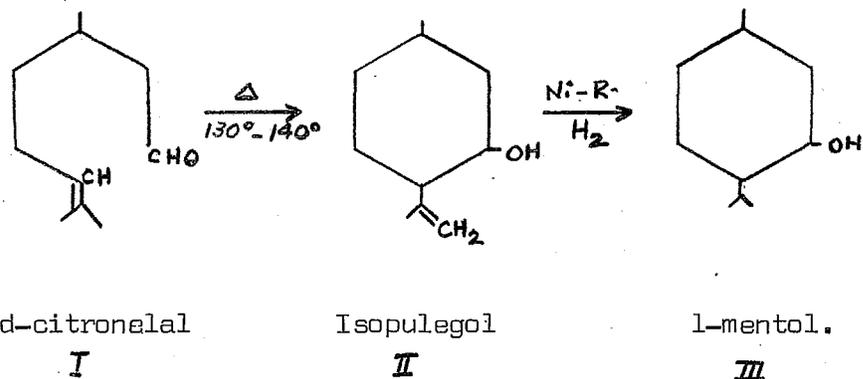
Es uno de los métodos principales por el que se obtiene el l-mentol sintético, de la calidad exigida por la U.S.P., se parte de citronelal, que es convertido en una mezcla de isopulegoles por ciclización; posteriormente por hidrogenación catalítica, se obtiene una mezcla de mentoles ópticamente activos de los que por esterificación, seguida de otros pasos, se obtiene el l-mentol puro.

La principal dificultad reside en que teniendo el mentol 3 átomos de carbono asimétricos, presenta 8 estereoisómeros, la separación del l-mentol se ha logrado mediante cristalización fraccionada, destilación a presión reducida o esterificación.

A continuación se describe un experimento llevado a cabo por la Compañía Roberts A. Boëke. (73).

El d- citronelal con una pureza óptica del 80% aproximadamente, se calentó con sílica-gel a 130° - 140° C obteniéndose una mezcla de isopulegoles cuyo componente principal fué el isómero que por hidrogenación produce l-mentol.

l-mentol.

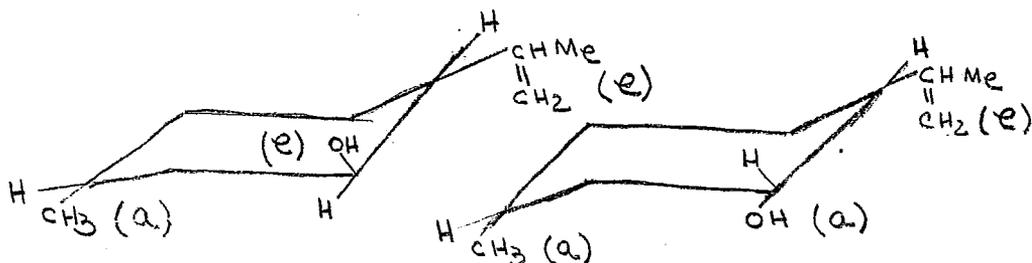


Las condiciones de reacción fueron las siguientes. La materia prima fue calentada con sílica gel a 130° - 140° C, se diluyó con una cantidad igual en peso de ligroina y se enfrió a -75° C. Cristalizando el isopulegol M (IV) con un rendimiento del 40 % que por hidrogenación da l-mentol.

Las aguas madres tuvieron la siguiente composición:

Isopulegol M
Iv 46 %

Isopulegol N
V 38 %
(Neomentol)

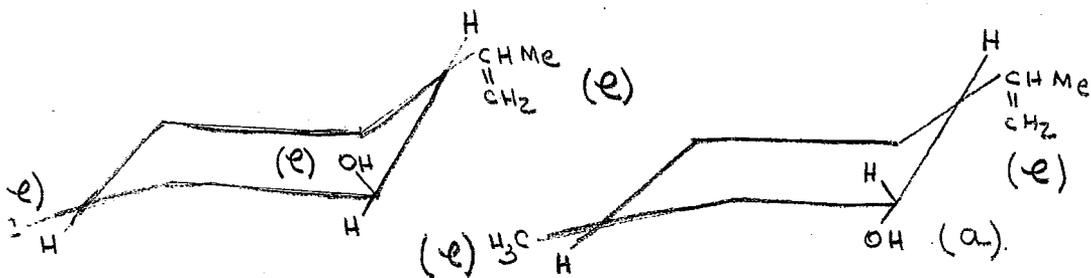


Isopulegol. I
correspondiente.
(Isomentol) 13 %

VI

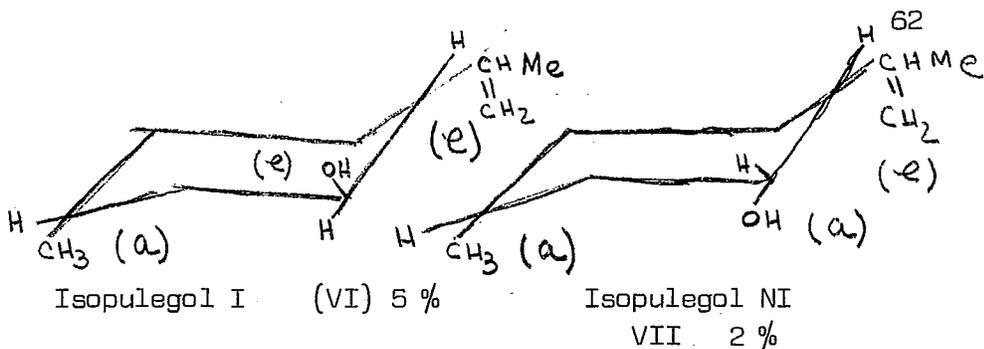
Isopulegol N I
3 %
Neoisomentol VII

Esta mezcla se pasó a través de un tubo de vidrio de borosilicato calentado a 500°C. En esta forma se obtuvo una nueva mezcla en la que predominó el d-ci tronelal con un 73 % y los siguientes compuestos en la proporción que se indica.



Isopulegol M 15 %
IV

Isopulegol N 5 %
V



Por tratamiento con sílica-gel de los compuestos anteriormente citados, la proporción de la mezcla cambió a expensas del d-citronelal que al ciclizarse aumentó la proporción de isopulegoles: (IV) 63 %; (V)-22 %, (VI) 12 % y VII 3 %.

Esta última mezcla se diluyó y enfrió a -7° C para separar el isómero M (IV). Las aguas madres se trataron en la forma ya descrita.

Se intentó aislar el isopulegol M, no solo -- por cristalización, sino por destilación fraccionada. Con este fin una mezcla de isopulegoles obtenidos por ciclización del d-citronelal se destiló a presión reducida separándose 2 fracciones; una de bajo punto de ebullición formada por: 22 % Isopulegol M y 78 % de Isopulegol N y una fracción de mayor punto de ebullición formada por 4 % de Isopulegol M y 96 % de Isopulegol I.

Por pirólisis de la fracción de menor punto de ebullición se formó d-citronelal con 61 % de rendimiento.

Ciclizando ambas fracciones por separado, se obtuvo el isopulegol M con un rendimiento de 73 % y --

50 % respectivamente. La hidrogenación de éste pro---
ducto llevó al l-mentol.

III.6 OBTENCION DE MENTOL A PARTIR DE PINENO.

6.1 Fuentes de obtención de Alfa-Pineno.

Entre las materias primas más recientemente empleadas para la obtención del mentol se encuentra el alfa pineno. (75)

El alfa pineno ha sido estudiado ampliamente y tiene gran interés comercial por considerarse una materia prima importante para la elaboración de mentol sintético, borneol, terpineol, etc.

Algunos estereoisómeros de este terpeno se encuentran en productos naturales. El alfa pineno se encuentra en muchos aceites destilados de hojas, cortezas y maderas; es el principal constituyente del aceite de trementina obtenido por destilación de oleoresinas de varios generos y especies de la familia de las pinaceas.

El d-alfa pineno se presenta en el aceite esencial de trementina en proporciones que van del 70-al 95 %,

El l-alfa pineno se presenta como el mayor costituyente del aceite de trementina de España en un 90 % y en el de Austria en un 96 %.

El d-l alfa pineno ha sido encontrado en el aceite de limón, (loc.cit) menta piperita, etc.

El alfa y beta pineno probablemente se presentan como mezclas en muchos pinenos.

La rotación específica de las fracciones determina la preponderancia de las modificaciones del "d" o "l".

Este hecho es importante en el aislamiento de formas ópticamente activas de los aceites esenciales

El método de obtención del mentol consiste -- en isomerizar el alfa pineno (75) con ácido sulfúrico de 50 a 55 %, obteniéndose una mezcla de mentadienos, la cual por hidrogenación con níquel-Raney y destilación fraccionada, produce el 3-para-menteno que -- fue oxidado con ácido fórmico y agua oxigenada a glicol-menteno, despues, por destilación con arrastre de vapor, se obtuvo la mentona, que a su vez por hidrogenación en presencia de cromito de cobre produjo mentol.

IV. ANALISIS DE MERCADO.

El análisis de mercado es un aspecto importante en este trabajo, ya que de los resultados que de él se saquen se concluirá si es útil y necesario para el País la producción del Mentol.

En las gráficas y tablas que se encuentran a continuación se dan datos sobre consumo, y precio del mentol, así como variaciones en los precios del aceite esencial de menta Piperita y Arvensis en los últimos años. Se puede observar las necesidades de nuestro País, que van en un ritmo ascendente bastante atractivo.

En la gráfica No. 1 historia del mercado de mentol en los últimos diez años, se observa que el consumo aumenta. El consumo promedio es de 23,500 Kg. y un incremento anual de 46 %.

La gráfica No. 2 nos muestra la variación en el precio medio del mentol, que denota una disminución notable, atribuible al aumento de consumo o a la competencia entre países productores.

La razón del aumento en 1961 se debió al consumo tan bajo que se tuvo en ese año.

En 1966 el precio se elevó por haber tenido tan solo 3 proveedores fuertes que probablemente se vieron en grandes dificultades para obtener su producción.

En la gráfica NO. 3, que indica la variación-

en precio promedio de aceite esencial de menta piperita, se observa que este se mantiene sin variaciones debido a que existe tan solo un proveedor fuerte el cual fija el precio según su conveniencia.

Siendo la menta piperita de fácil cultivo sería de esperar que el aceite esencial fuera producido por varios países, lo que traería un abaratamiento del aceite. Sin embargo, siendo Estados Unidos el único proveedor fuerte, el precio no presenta mayores oscilaciones.

Por último, en la grafica No. 4 la variación en el precio promedio del aceite esencial de menta arvensis, se denota una notable disminución. En 1966 se elevó considerablemente, porque la producción total fué adquirida por un solo país, el que la puso en venta.

Por otra parte, en la tabla No. 1 que contiene los datos sobre el consumo anual de mentol y el porcentaje comprado a otros países, se observa que en el año de 1956 se compró casi la totalidad del mentol a dos proveedores: a Estados Unidos el 73.8 % y a Alemania 20.6 %, correspondiendo a estos los precios más convenientes al país.

En 1957, el precio más bajo correspondió al país que se le compró el 72.3 %, el 26.3 % restante a un proveedor que competía favorablemente.

En tanto que en 1958, debido a que Estados Unidos subió el precio, se compró el 50.2 % a Canadá repartiendo el resto entre diversos países, obtenien

dose en ese año un precio de mentol bastante aceptable Sin embargo, en 1959 se importó el 57.7 % de Estados Unidos elevandose un poco el precio promedio, a pesar de que Suiza, país del que se importa un pequeño porcentaje debido al elevado costo, bajó ese año el precio aún cuando no en forma considerable. Mientras tanto, el porcentaje que anualmente se compra a Alemania seguía en aumento. En 1960 se compró a este país el 52.8 % a un precio que mejoró el de cualquier competidor. En 1961, la importación a ambos países estuvo equilibrada, registrándose el precio promedio más elevado hasta entonces.

En 1962 Estados Unidos volvió a imperar, importandose entonces de dicho país el 57.6 %, bajando el porcentaje de Alemania a 15.2 % y apareciendo otro país que más tarde sería el principal competidor de Estados Unidos en México: Brasil, al cual se le compró el 20.1 % tardó en verse el efecto, ya que el año siguiente fue el principal exportador de Mentol, importandole México 50.04 %, vendiendo además su producto a un precio tan bajo que hizo que el precio promedio bajara a casi la mitad de los anteriores.

En 1964, el precio promedio se mantuvo igual debido a que el 53.1 % del consumo total se compró nuevamente al Brasil, el cual mantuvo su precio por kilo casi igual al del año anterior. El 42.2 %, se importó de Estados Unidos que bajó el precio con relación al año anterior; Alemania bajó también su precio pero no tanto como los países antes mencionados, lo que trajo como consecuencia que sólo se le importara un 4 %.

Pero el comercio con Brasil continuó y en --- 1965, debido a la calidad y precio del mentol, México -- le importó el 63.9 %, siendo esta la mayor cantidad -- que se haya comprado a un solo país, y solo el 29.1 %- a Estados Unidos.

En 1966 el porcentaje comprado a Alemania -- aumentó a 8.7 %, así como el de Estados Unidos a un -- 32.4 %, pero la mayor cantidad, el 52.6 % seguía sien- do provisto por Brasil, a pesar de que el costo de men- tol brasileño era más del doble del de los Estados Uni- dos y Alemania en este año. Esto motivó un considera- ble aumento en el precio promedio, como se vé en la - gráfica 2, y por lo mismo, una disminución en el con-- sumo.

Al año siguiente Brasil baja el precio del -- mentol como compensación por costo del año anterior y- se compra el 59.7 %, en tanto que el porcentaje compra- do a Estados Unidos sigue subiendo, aunque lentamente y llega al 33.0 %.

En 1968, Estados Unidos baja casi a la sexta- parte el precio, en tanto que Brasil lo eleva, lo que- da por resultado que se importe de Estados Unidos el - 76 % y de Brasil solo el 21.0 %. En 1969 se invierte la situación de Brasil se importa el 64.1 % y de Esta- dos Unidos el 20 %, prevaleciendo este porcentaje aún- en el año de 1970.

En la tabla 2, que trata el mismo aspecto pe- ro con relación al aceite esencial de menta arvensis - podemos observar que la importación comienza en marzo-

de 1963, cuando se creó la importación de dicho aceite y se compró casi la totalidad, el 94.2 % a Estados Unidos Único proveedor fuerte, a pesar del precio bastante elevado en comparación con otros países. Esta supremacía, salvo el año de 1964, duró desde 1963 hasta 1966, cuando se elevó considerablemente el precio de creciendo a veces la exportación a México a tal grado, que se importó más de otros países, como el Reino Unido en 1967 y en Suiza en 1969.

Prácticamente, en el comercio ó importación de la menta arvensis sólo existen dos proveedores que compiten; Estados Unidos y Brasil. Así, cuando no se le compra casi la totalidad a uno, se importa del otro. Desde 1967 podemos observar que más del 90.0 % se importa del Brasil y aún en 1970, que es el último año de que se tienen datos, manteniendo además Brasil un precio bastante aceptable.

Por otra parte, en la tabla III que nos indica el consumo y el costo del aceite esencial de menta piperita, se puede observar que al comenzar la importación de este aceite esencial, también en marzo de 1963 estaba repartida entre diversos países sobresaliendo ligeramente Estados Unidos. Considerando que en dicho país se da la menta piperita, es lógico esperar un incremento en la exportación a México. En 1964 ya este país abastecía más del 50 % del consumo nacional siendo otro proveedor Francia cuyo precio era aún más bajo que el dado por Estados Unidos, pero diferían un poco en la pureza y calidad del aceite.

En 1965 México importó a Estados Unidos el --

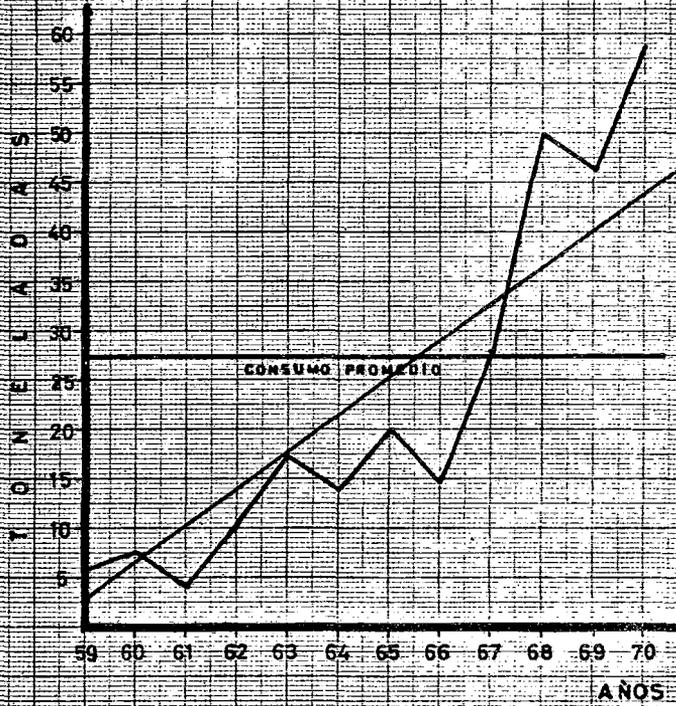
77 % y el resto quedo repartido entre diversos países, aunque la mayor cantidad entre Francia y Brasil; para quedar en 1966 casi igualados los porcentajes comprados a Francia y a Estados Unidos, mientras que a Brasil lentamente se le iba comprando mayor cantidad, ofreciendo además el precio más conveniente a México.

En 1967 el consumo a Francia bajó considerablemente, quizá por su aumento de precio. Esto dió lugar a que el consumo a Estados Unidos aumentara a 45.5 % a pesar del precio tan elevado en relación con el del Brasil y aún el del mismo Estados Unidos del año anterior.

En 1968, Estados Unidos baja su precio, se le consume el 54.2 %, y a Brasil, aún cuando sigue en aumento el consumo que México le hace, sólo llega al 35.4 % a pesar del precio bastante bajo.

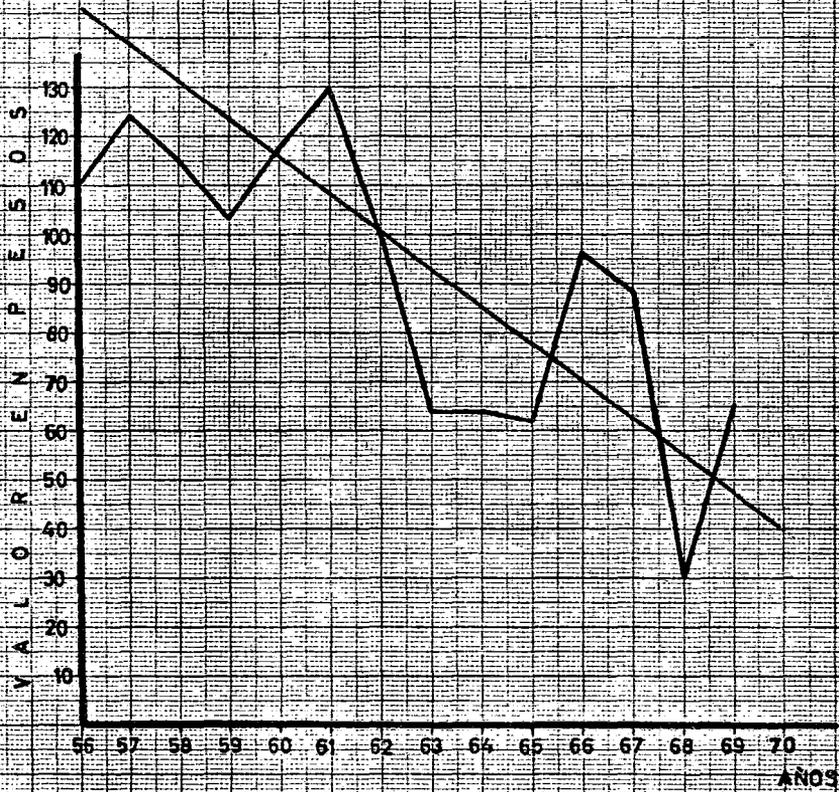
No es sino hasta 1969, cuando se le compra el 55.7 % a Brasil y a Estados Unidos sólo el 30.6%, pero en 1970 nuevamente es a Estados Unidos al que se le compra la mayor parte del consumo nacional, esto es debido al bajo precio y a la calidad del aceite.(76)

GRAFICA No.1



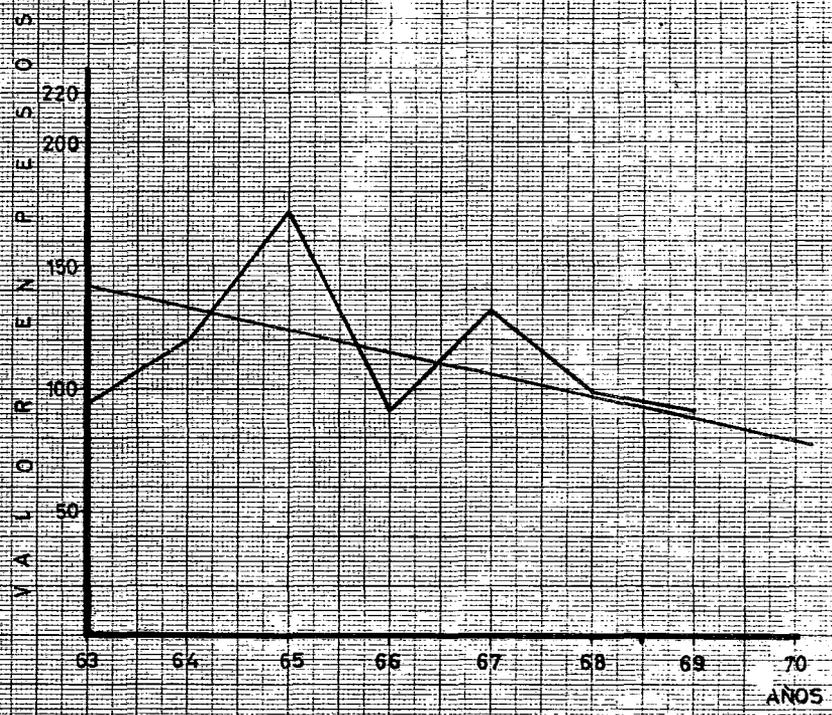
HISTORIA DEL MERCADO DEL MENTOL
EN LOS ULTIMOS AÑOS

GRAFICA No 2



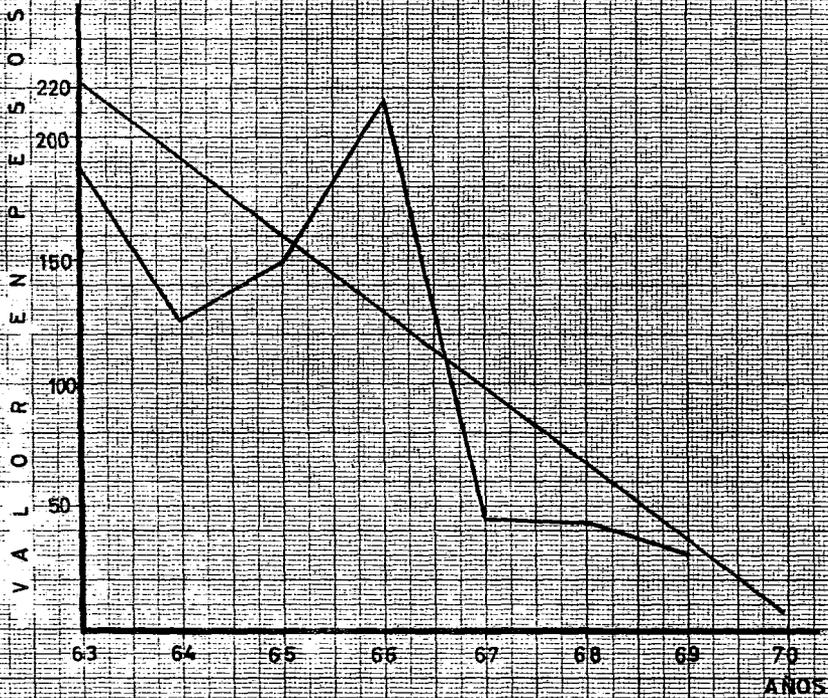
VARIACION EN EL PRECIO PROMEDIO DEL MENTOL
POR KILOGRAMO

GRAFICA No. 3



VARIACION EN EL PRECIO PROMEDIO
ACEITE ESENCIAL DE MENTA PIPERITA
POR KILOGRAMO

GRAFICA No 4



VARIACION EN EL PRECIO PROMEDIO
ACEITE ESENCIAL DE MENTA ARVENSIS
POR KILOGRAMO

Mentol (000's Pesos)

País	1956		1957		1958		1959		1960	
	Costo Z	% Cons. %	Costo	% Cons. %						
1.- Argentina										
2.- Brasil										
3.- Canada	6	0.24			3	50.20				
4.- China	11	0.95					4	0.54		
5.- España										
6.- Estados Unidos	673	73.82	536	72.37	606	35.06	339	57.76	424	44.95
7.- Francia	6	0.92			15	0.82	7	1.62	16	1.85
8.- Gran Bretaña	26	1.37							2	0.15
9.- Hong Kong										
10.- Italia										
11.- Japon					14	0.62				
12.- Panama										
13.- Paises Bajos	5	0.53	11	0.99	0.4	0.02				
14.- Rep. Fed. Alemana	213	20.68	206	26.32	201	13.07	223	39.72	459	52.89
15.- Suiza	23	1.49	6	0.32	8	0.21	6	0.36	3	0.16

A. - Mental (1000's pesos)

1961		1962		1963		1964		1965		1966		1967		1968		1969	
Costo %																	
Cons																	
										60	4.70	6	0.22			45	1247
		179	20.17	558	50.04	467	53.10	753	63.93	2450	52.60	1326	5971	1726	21.08	1899	64.10
10	2.11																
7	2.28																
259	4952	582	57.66	465	41.7	427	42.20	328	29.17	683	32.99	894	33.06	1012	76.02	645	20.01
22	4.52	59	6.07					21	0.61			18	0.61	66	062		
7	12	2	.86	5		6	0.61	4	0.15	1	.07	2	0.08	0.5	08	5	0.11
										.2	.01						
														0.5	0.525		
1	0.22																
1	0.17			10				8	0.55	10	10	23	0.87				
24	39.61	230	15.24	68		47	4.09	123	5.03	160	8.70	173	5.34	222	214	131	3.31
	0.74			9				11	0.56	14	0.73	3	0.11	0.2	.01	.07	.002

Aceite de Menta Arvensis 000's Pesos)

	1963	%	1964	%	1965	%	1966	%	1967	%	1968	%	1969	%
Pais	Costo	100%	Costo	100%	Costo	100%	Costo	100%	Costo	100%	Costo	100%	Costo	100%
Belgica									4	20				
Brasil			5	82.21	9	15.57	52	9.23	34	91.66	60	94.06	95	97.49
Canada							4	.85						
España							5	379						
Estados Unidos	350	94.28	1	2.70	372	83.70	1186	8404	6	285	35	5.61	1	.20
Francia			18	5.05	8	.35							.1	.20
Paises Bajos											1	.89		
Reino Unido							4	.94	4	5.29				
República - Fed. Alemania	1	.87			.8	.38							5	.77
Suiza	12	4.85					12	128					3	1.52

Aceite de Menta Piperita 000's Pesos

Pais	1963	%	1964	%	1965	%	1966	%	1967	%	1968	%	1969	%
	Costo	Cons	Costo	Cons										
Australia							3	.62						
Brasil			6	260	44	565	94	19.82	42	21.78	72	3540	110	55.7
Dinamarca			2	.22			.7	.66						
España			6	.90	5	.28			22	300	29	3.00	30	4.01
Estados Unidos	192	425	615	68.21	2695	77.00	489	37.00	463	45.54	509	54.20	311	30.6
Francia	16	.90	121	26.75	187	14.31	162	33.20	26	5.00	19	3.00	10	2.02
Italia	12	123							13	1.00	30	1.30	30	.97
Japón	5	2.97	6	1.50										
Países Bajos	21	9.91	12	2.22	5	.06	28	3.32	31	8.51	13	3.00	12	3.68
Reino	13	3.71			12	1.35			53	11.48			29	2.02
Rep. Fed. Alemania	75	27.28	49	7.50	95	.75	53	6.18					5	.75
Suecia													3	.20
Suiza	5	12.38	1	.10	8	.30	1	1.1	.20	2.70	4	.10	.1	.11



QUÍMICA

C O N C L U S I O N E S.

- 1.- Se encontró, que el aceite de menta y el mentol -- son productos de aplicación en diversas industrias y-- que el consumo ha aumentado notablemente en los últi-- mos años.
- 2.- Se encontró, que México ha sido productor en esca-- la experimental de aceite esencial de menta y de men-- tol y que existen terrenos apropiados para el cultivo-- de la menta. Esto último hace a México un país poten-- cialmente productor. Actualmente solo existen campos -- de producción experimental en el estado de Chiapas.
- 3.- Se encontraron descritos en la literatura varios-- métodos de síntesis para el l-mentol, el isómero de va-- lor industrial, y de mentol racémico.

Sin embargo, de una pequeña encuesta realizada en algunas fábricas del Distrito Federal que más consu-- men mentol, se encontró que el mentol sintético no -- tiene aceptación por sus desventajas organolépticas, ' con respecto al mentol natural.

Sin embargo, recientemente se logró sintetizar un mentol racémico con olor y sabor semejantes al natu-- ral, por lo que se puede suponer que ya será posible -- reemplazar el mentol natural por el mentol sintético,-- con las ventajas que esta sustitución presenta como son la no dependencia de condiciones climatológicas, de -- plagas y enfermedades y de otros factores difíciles de controlar o de reunir en determinados lugares.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- Guenther, E.
The Essential Oils.
Vol. III
D. Van Nostrand Company Inc.
Nueva York (1949) p. 643
- 2.- West, T.F., S travs, A.J.
Perfumes Sintéticos su química y separación
Editorial Aguilar, S.A.
Madrid (1951)
- 3.- Beckett G.H., Wright, F.E.
J. Chem. Soc., 39, 77 (1881)
- 4.- Widman, O.
Ber. 24 , 432 (1891)
- 5.- Moriya, M.
J. Chem. Soc., 39, 77 (1881)
- 6.- Beckman, E.
Ber, 22, 912 (1889)
- 7.- Semmler, F.
Ibid. 25, 35 13 (1892)
- 8.- Gueuther, E.
The Essential Oils
Vol. IV
D. Van Nostrand. Company Inc.
Nueva York (1949).

- 9.- Meteal f. Flint and Metealf.
Destructive and Useful. Insects
4th Edition
Mc. Graw Hill Co.
Nueva York.
- 10.- Holmes, M.E.
Chemist and Druggist 109 649 (1928)
Menthol From. México.
c.f. Chem. Abst. 23: 4775³ (1929)
- 11.- Garcia, P.G.
Obtención de Mentol a partir de
Menta Piperita.
Tesis Escuela Nal. Ciencias Químicas.
Universidad Nacional Autónoma de México.
- 12.- Zarza, A.
Tesis para Ing. Agrónomo
Mentol a partir de Menta Arvensis.
Escuela Nacional de Agricultura
Chapingo, Mex.
- 13.- Aceites Esenciales. Revista Resistol
Año 3 Número 10 p-4-5.
Agosto 1971.
- 14.- Datos Proporcionados por las Industrias:
Naarden de México, S.A.
Chicle Adams. S.A.
Compañía Medicinal La Campana
Compañía La Colonial, S.A.

- 15.- Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo Americana.
Mentol Vol. 34 p. 735 - 738
Hijos de J. Espasa, Editores
Barcelona. (1927).
- 16.- Enciclopedia Quimica Industrial
Mentol y Menta.
Editor Gustavo Gilli
Tomo V p. 212
Barcelona (1933).
- 17.- Perry, J.
Chemical Engineer's Handbook
4 et Ed.
Mc. Graw Hill
Nueva York (1966).
- 18.- Encyclopedia of Science and Technology
Vol. 8
Mc. Graw Hill
Nueva York (1966) p.227
- 19.- Warner Lambert Pharmaceutical Company
American chicle Division
M and S No. 803A 016
Issue No. 2
May 24, 1967
Fort Laurderdale, Florida.

- 20.- The United States Pharmacopoeia
XVIII Revisión
Comitte of. Revision and Published by
board trustees.
p. 396
Montgomery Avenue. U.S.A.
- 21.- Poucher, W.A.
Perfumes, Cosmetics and Soaps.
Vol. I p. 270
Nueva York (1959).
- 22.- Winter, F.
Tratado de perfumeria y cosmeticos
p. 52; 211
Editorial Gustavo Gilli, S.A.
Barcelona (1957).
- 23.- West, T.E.; Strauz, A.J.
Perfumes Sinteticos su química y su separación
Editorial Aguilar
Madrid (1955)
- 24.- Pinder, A.R.
The chemist of. the Terpens
Chapman and Hall Ltd.
Londres (1960).
- 25.- Giral, R.F.
Productos Quimicos y Farmacéuticos.
Vol. III p. 1600 - 01
Editorial Atlante, S.A.
México (1946) +

- 26.- Noriega, S.M.
Historia de Drogas.
Oficina Tipograficas de la Secretaria
de Fomento.
Cap. XXXI p.317-21
México (1902).
- 27.- Gounghen, H.W.
Tratado de Farmacognosia
p. 943 - 949
Editorial Atlante, S.A.
México (1959)
- 28.- Hagar,
Tratado de Farmacognosia Práctica
Tomo III p. 2074 - 2088
3a. Edición
Editorial Labor, S.A.
México (1950).
- 29.- Escobar, R.
Enciclopedia Agricola y de Conocimiento Afines
Tomo II p. 773
Secretaría de Agricultura y Ganadería
México.
- 30.- Matons, A.
Diccionario de Agricultura, Zootecnia y Ve--
terinaria.
Tomo II p. 607-8
Editores Salvat, S.A.
Barcelona (1939)

- 31.- Agriculture Hand book No. 165
Crops Research Division Agriculture Research
Service
p. 235

United States Department of Agriculture
Washington (1960).
- 32.- Ferreli, M.G.
Planti Aromatiche e Medicinali, Cultivatzione
Destilatzione e Tecnica Eiboiistica
2a. Edizione
Edizione Agricola
Bologna (1958)
- 33.- Garcia, A.
Enfermedades de las Plantas.
Editorial Limusa - Wiley (1967)
- 34.- Memoria del Primer Congreso Nacional de
Fitopatologia y Entmologia.
Escuela Nacional de Agricultura.
Chapingo, Mex. (1958)
- 35.- Cook, F. ; Marlin, E.W.
Farmacia Practica de Remington
Mentol p 585 ; 827
Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana
México, (1953).
- 36.- Parry, E.
The chemist of. Essential Oils
and Artificial Perfums.
Ist. Edition
Ed. London Scott
Londres (1921).

- 37.- Guenther, E.
The Essential Oils
Vol. I p. III - 114
D. Van Nostrand Company Inc.
Nueva York (1949).
- 38.- Claus, P.E. ; Tyler, E.U.
Farma cognosia
5a. Ed. p. 164-66
Editorial El Ateneo.
Buenos Aires Argentina (1968)*
- 39.- Gaddum, J.H.
Farmacologia
4a. Ed. p. 166-7
Editorial Reverté, S.A.
México (1955)
- 40.- Eich hol, F.
Tratado de Farmacologia
9a. Ed. p. 745-5
Editorial Aguilar
Madrid (1961)
- 41.- Robinson And Guiland
Elements of. Gractional destilation
- 42.- National Formulary
Eleven Edition p. 202
American Pharmaceutical Association
Washington, D.C. (1960).

- 43.- Schoelle, W. Jordan, H. Clerc, R.
Patente Canada 283, 943, Oct. 9 1928
Thymol and Menthol
Schering - Kahlbaum 1928
c.f. Chem Abst. 23: 6115 (1929)
- 44.- Pickard, R. and Littlebury, W.
J. Chem. Soc. 101 109-123 (1912)
- 45.- Read, J. ; Grubb, J. W.
Optically Active Menthols.
Howard and Sons Ltd.
Patente Británica 397, 212 Aug. 24 (1933)
c.f. Chem. Abst 28: 784⁵ (1934)
- 46.- Rheinische Kompfer Fabrik Ges.
Patente Británica 289, 125, Jan. 17, 1927
Menthol.
c.f. Chem.. Abst 23: 611^{3,4} (1929)
- 47.- Monroe, T. Et. al
Separation of dl- Menthol from Menthol
Isomers Mixture.
Takasago Perfumery Co. Ltd.
Patente Japonesa 2545, 65
Feb. 10, appl. June (1962)
c.f. Chem. Abst 62: P 1473 6 b.
- 48.- Terada, H. Et. Al
Shuno Kogyo Kagaku Zashi 65,
1841 - 6 (1962)
c.f. Chem Abst. 59: 1685 bc.

- 49.- Kologrivova, N.E. , Et. Al.
Synthetic and Natural Essential Oils
2 H Prikl. K Him 36 (12), 2740-45
Moscow 1963
c.f. Chem. Abst 60:9314 f.
- 50.- Houlihan, W. Et. Al
Sal Oil Products. Co.
Patente Americana 3,405,185 (cL 260-631) 1968
c.f. Chem. Abst. 70:~~8~~7994 u.
- 51.- Rupe, H. and Gassman, A.
Helvetica Chimica Acta 17 283, (1934)
- 52.- The Terpens.
Vol. I 12;
p. 193 - 200
- 53.- Pickard, R. and Littlebury, W. O.
J. Chem. Soc. 101 , 124 1912.
- 54.- Read, J. and Ritchie, C.A.
J. Chem. Soc. 127 ; 2782-3 (1925)
- 55.- Yuk, B. and Regilyant, R.E.
Farmatsiya Nos. 4, 5, 9
Japan (1940)
c f. Chem. Abst. 35:2676⁶ (1941)
- 56 - Schöllkopf, K.
Patente Alemana 529, 947, nov. 26, 1925
Inactive Menthol.
Rheinische Kampfer - Fabrik, G.
c.f. Chem. Abst. 25:5179⁷ (1931)

- 57.- Noyce, D. and Denney, D.
J. of Am. Chem. Soc. 72, 5743-5 (1950).
- 58.- Bottoms, R.
Patente Americana 3,078, 316 (cl.260-361)
Feb 19, 1963. Appl. Dec. 28, 1959, 8 p.p.
c.f. Chem. Abst. 59: p680 c
- 59.- Hiroo, U. Et. Al.
Bull, Agr. Chem. Soc. Japan 23 276-80
Research Inst. Nagaoka and Co. Ltd.
c.f. Chem. Abst. 54: 9982 C (1960).
- 60.- Read, J. and Smith, G.
J. Soc. Chem. Ind. 42 339T (1923)
c.f. Guenther, E.
The Essential Oils.
- 61.- Read, J. And Smit, G.
J. Chem. Soc. 123, 2267-72 (1923)
- 62.- Patente Americana No 2, 2,264, 928
Dec. 2, (1941).
- 63.- Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo
Americana.
Vol. 34 p. 747 - 48
Hijos de J. Espasa, Editores.
Barcelona (1927).
- 64.- Blagden, J. W.
Patente Americana 1, 811, 711 June 23
Howards and Sons Ltd.
c. f. Chem. Abst. 25: 4895^{2,3} (1931)

- 65.- Ping, - Hsien, Y.
Perfumery Essential Oil
Record 51, 293-6 (1960)
c.f. Chem. Abst. 54: 20092 c (1960)
- 66.- Comptus Rendus, 114, 126 (1872)
- 67.- Kon,
J. Chem. Soc (1930).
- 68.- Brady, Oil.
J. Chem. Soc. 133 , 756-59 (1931)
- 69.- Navés, Y. R.
Helvetica Chimica Acta, 26, 162-172 (1943)
- 70.- Releuskii, B.N., kolobelotzkaya, T.A.
J. Applied chem. (URSS) 9, 684-8 (1936)
c.f. Chem. Abst. 30:7561
- 71.- Kohlmünzer, S.
Dessertations Pharm, 11, 257 - 68 (1959)
c.f. Chem. Abst. 54: 16750 a (1960)
- 72.- Uueda H. and Shibahara, V.
Patente Japonesa 15,624 ('62) Oct. 1
Appl June 13 (1959) 2 pp
Naguo Industrial Col., a.p.p.
Synthetic Menthol.
c.f. Chem. Abst. 59: 11573 c.

- 73.- Boake, Roberts and Co. , Ltd
Patente Francesa 1,374, 732 (cl Co7c), Nov. 9,
1964.
Brit Affl. Nov. 20, 1962; 15 p
l-menthol.
c.f. Chem. Abst. 62: P4066 e.
- 74.- Boake Roberts and Co., Ltd
Patente Holandesa Appl. 299,824 (cl. Co7C)
Aug. 25, 1965, Appl. Oct. 28 (1963) 14 p.p.
l-Menthol
c.f. Chem. Abst. 64: Re 2133 f. (1966).
- 75.- Mc. Laughin, H.E., Semp. J.H. Jr.
Patente Americana, 2,866, 826 Dec. 30, 1958
c.f. Chem. Abst. 53: 14 140 d (1959).
- 76.- Anuario Estadístico de Comercio Exterior
Secretaría de Industria y Comercio
Volumenes 64-71
México, D.F.
- 77.- Wilson, O. CH. Gisrold, O. ; Doerge, R.
Text Book of Organic Medicinal and
Pharmaceutical Chemistry.
Fifth. Edition
J.B. Lippincott Company
Filadelfia y Toronto (1966).