

ACEITES ESENCIALES



Julio Zygodlo

ACEITES ESENCIALES.

Química, ecología, comercio, producción y salud.

Alicia D.Rotman
Osvaldo H.Ahumada
Mario del V.Perea
J.M.Meriles
M.Liza López
H.Rodolfo Juliani
Adolfina R.Koroch
Arnaldo L.Bandoni
E.Dellacassa
María Paula Zunino
Gustavo Baiardi
Celeste M.Bigliani
Ezequiel Grondona
Andrés A. Ponce

UNIVERSITAS

C Ó R D O B A

EDITORIAL CIENTÍFICA UNIVERSITARIA

LOS ACEITES ESENCIALES. **Aspectos básicos de su química y biosíntesis.** **Composición de los aceites esenciales de plantas aromáticas argentinas.**

J. A. Zygodlo

Cátedra de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal. CONICET.
Avenida Vélez Sarsfield 1611. Córdoba. Argentina.
jzygodlo@efn.uncor.edu

Abreviaturas.

AE = aceites esenciales
DMPP = dimetil alil difosfato.
IPP = isopentenil difosfato.
GPP = geranil difosfato
FPP = farnesil difosfato
GGPP = geranilgeranil difosfato
AMV = ácido mevalónico
DXP = 1-deoxi-D-xilulosa-5-fosfato.
HMG-CoA = α -hidroxi- β -metilglutaril-CoA
LPP = linalil difosfato.
LaPP = lavandulil difosfato
CriPP = crisantemil difosfato
NPP = neril difosfato
NePP = nerolidol difosfato
LIS = linalol sintetasa
CPP = copail difosfato.
FAL = enzima fenilamonioliasa.
ASQ = ácido siquimico

Aceites Esenciales

Introducción.

Los AE, también definidos como esencias o aceites etéreos, es una mezcla químicamente compleja de compuestos que presentan la particularidad de ser volátiles a temperatura y presión atmosférica normal. Los AE son los principios activos que dan aromas a un gran número de especias y plantas aromáticas (1,2). En estos últimos años se ha puesto mucho énfasis en evaluar las bioactividades de los AE y/o sus constituyentes (3-5).

El término AE también se encuentra asociado a la forma como estos productos naturales se pueden extraer desde el material biológico. Cuando se elaboran extractos de plantas aromáticas utilizando solventes orgánicos o fluidos supercríticos el producto obtenido no es considerado un AE (2, 4). El arrastre con vapor de agua, la hidrodestilación o el prensado en el caso particular de los cítricos son las técnicas que definen a su producto como AE (2, 4). Químicamente los AE no deben ser confundidos con los aceites fijos o grasos, que están constituidos principalmente por ácidos grasos, triglicéridos y/o fosfolípidos. Los AE están formados principalmente por compuestos volátiles de características terpenoide, tales como los monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos. De cualquier manera, fenilpropanoides, lactonas, antranilatos, mercaptanos y tioles o sus productos de descomposición también pueden encontrarse como parte de los AE. Todos ellos también pueden existir como hidrocarburos, alcoholes, fenoles, ácidos, ésteres, éteres, aldehídos y/o cetonas (1, 2, 4, 5).

El origen biológico también es determinante al momento de definir un AE. De acuerdo con el Consejo Europeo de Flavorizantes de Origen Natural (1, 2, 4), un AE es descripto como un producto obtenido a partir de una planta superior. De cualquier manera, compuestos volátiles, con la misma química que encontramos en los AE de las plantas aromáticas también se pueden obtener en animales, musgos, hepáticas, esponjas, hongos y en algunos microorganismos (1, 2, 4).

Los AE son formados y se acumulan principalmente en las denominadas “plantas aromáticas”. En este grupo de plantas se deben destacar las siguiente familias botánicas: Apiaceae, Asteraceae, Cupressaceae, Hypericaceae, Lamiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Pinaceae, Piperaceae, Rutaceae, Santalaceae, Verbenaceae, Zingiberaceae y Zygophyllaceae (6). En las plantas, los AE se encuentran en cavidades o ductos secretores, o en pelos glandulares. En algunos casos, los AE están glicosidados y son liberados por hidrólisis. Esto sucede a partir de reacciones enzimáticas que toman lugar durante el corte, almacenado y/o secado de la planta aromática, procesos que se efectúan “a priori” de la

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

destilación del material vegetal. En algunas ocasiones los AE están también asociados con gomas y/o resinas (1, 4).

Terpenos.

Uno de los principales constituyentes de los AE son los terpenos. *Terpeno* es un término que deriva de “terpentina” nombre dado a las resinas obtenidas de las coníferas. Quien sugiere este nombre por primera vez es Kekule, en 1880. A partir de los trabajos de Wallach, Ruzicka y Robinson se logra establecer que el isopreno es la unidad básica en la construcción de todos los terpenos y que su formación se realiza por una unión cabeza/cola de dos o más unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno), regla del isopreno y regla biogenética del isopreno, (1, 4, 5, 7). La identificación de las unidades de isopreno no siempre se puede reconocer en el producto final, como resultado de diferentes procesos de reordenamiento y de ciclizaciones. Así se habla de “terpenos regulares” en los cuales se pueden identificar las unidades de isoprenos y sus uniones son cabeza/cola (Figura 1) y “terpenos irregulares” en donde no se puede efectuar tal visualización (5).

Una clasificación básica de los terpenos se realiza considerando la cantidad de unidades de isopreno, de C_5 , en la construcción de los terpenos. Así tenemos los hemiterpenos (C_5), los monoterpenos (C_{10}), los sesquiterpenos (C_{15}) y los diterpenos (C_{20}) formados por una, dos, tres y cuatro unidades de isopreno respectivamente (2, 4, 5). El isopreno, descubierto como un producto natural en 1960 (2, 5), por si mismo es considerado el único hemiterpeno. Sin embargo este no es el precursor natural de los terpenos como se considero durante mucho tiempo. Los esteres de IPP y DMAPP son las unidades isoprenoides naturales que dan origen a todos los terpenos (Figura 2) (2, 4, 5, 7).

Aceites Esenciales

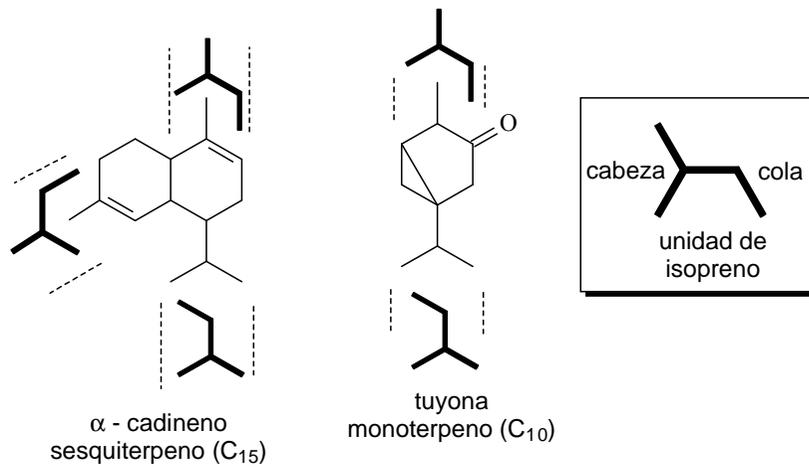
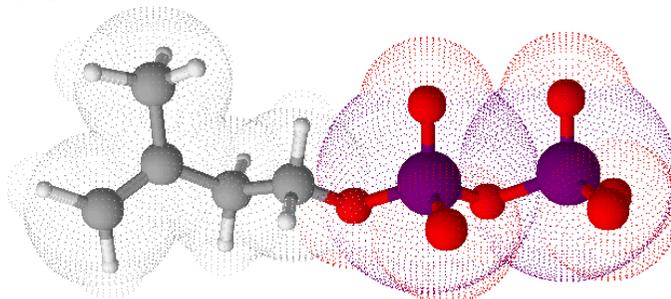
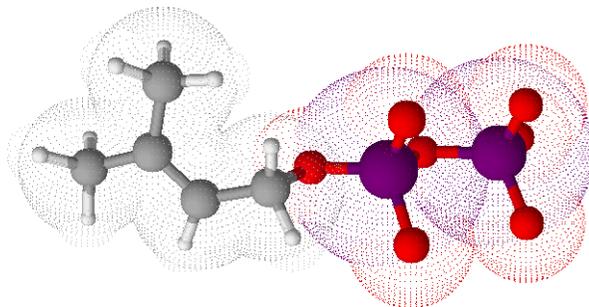


Figura 1. Terpenos regulares en los cuales se indican las unidades de isopreno.



IPP



DMAPP

Figura 2. Los esteros IPP y DMAPP son las unidades isopreno naturales.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

El origen biosintético de los isoprenos naturales se inicia en la vía del acetato quien genera el AMV ((3R)-ácido-3,5-dihidroxi-3-metilpentanoico) (5, 7). El IPP, el primero de los dos isoprenos naturales que se forma, es el resultado de la fosforilación y la decarboxilación del AMV. El DMAPP se forma por isomerización alilica estereoespecífica del IPP, catalizado por la IPP isomerasa tipo 1, presente en la mayoría de los eucariotas y algunas bacterias (7). Esta enzima tiene un átomo de zinc que es esencial para su funcionamiento. El tipo 2 ha sido caracterizado en arqueobacterias y en algunas eubacterias. Este tipo 2 de IPP isomerasa no es homólogo del tipo 1 y requiere co-enzimas redox (flavin mononucleótido y nicotina adenina dinucleótido) para ser activa (7). En la mayoría de los organismos eucariotas ambos isómeros se interconvierten pero con un ligero predominio del isómero DMAPP sobre el isómero IPP (5, 7).

La formación de los diferentes terpenos surge por un mecanismo de sustitución nucleofílica unimolecular, también conocida como una reacción de preniltransferencia. Esta reacción implica la condensación de una molécula aceptora, que no necesariamente debe ser una molécula isoprenoide, a un difosfato alílico (5, 7). La unión del IPP con la DMAPP da como producto GPP, el precursor de los monoterpenos (5, 7)

En un principio se pensó que el IPP y el DMAPP eran producidos únicamente por la vía biosintética del acetato/mevalonato. Pero en 1994 se descubrió una nueva fuente generadora de IPP y de DMAPP, este es la DXP (5, 7). La DXP parecería ser la fuente más común que la Naturaleza presenta para la producción IPP y de DMAPP. A diferencia del AMV, la DXP no utiliza la vía de biosíntesis del acetato, en su lugar utiliza productos de vía glicolítica (5, 7) (Figura 3). Mientras que la vía del AMV genera únicamente el IPP, la vía de la DXP puede generar tanto IPP como DMAPP (7). A la fecha se conoce que en la vía de la DXP la producción del IPP es cinco veces superior a la del DMAPP (7, 8). También se ha observado que existen dos tipos de IPP isomerasas (7, 8).

Las IPP isomerasas, también conocidas como preniltransferasas, pueden dar productos que difieren en su isomería geométrica. Así tenemos *trans*- y *cis*-preniltransferasas. Las formas *cis*- catalizan principalmente la formación de terpenos superiores como las gomas, mientras que las formas *trans*- catalizan la formación de GPP, FPP, GGPP y en algunos casos también gomas (7-10).

En las plantas superiores se encuentran ambas vías biosintéticas, pero en diferentes compartimientos celulares. La vía del AMV la podemos encontrar en el citoplasma y en las mitocondrias, mientras que la vía de la DXP se encuentra en los plástidos y en los cloroplastos (4, 5, 7-11). Es

Aceites Esenciales

interesante destacar que aunque las dos vías de biosíntesis de los isoprenos, AMV y DXP, podrían formar monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, etc., no existe una superposición en la elaboración de los terpenos. La formación de los productos va a depender de la localización de las enzimas en el interior de las células. Así, las enzimas del AMV que están localizadas en el citoplasma son responsables de la síntesis de la mayoría de los sesquiterpenos y triterpenos, mientras que las enzimas de la DXP que están en los plástidos forman los monoterpenos y diterpenos (4, 5, 7-11).

Si consideramos la idea que los plástidos han evolucionado desde un progenitor tipo cianobacteria, entonces sería de esperar que la mayoría de los genes DXP de las plantas presenten similitudes con su contraparte de las cianobacterias. De cualquier manera, tal situación no sucede y se especula que los genes relacionados con la DXP presente en las plantas fueron adquiridos por transferencia desde eubacterias en un periodo posterior a la formación de los plástidos (7).

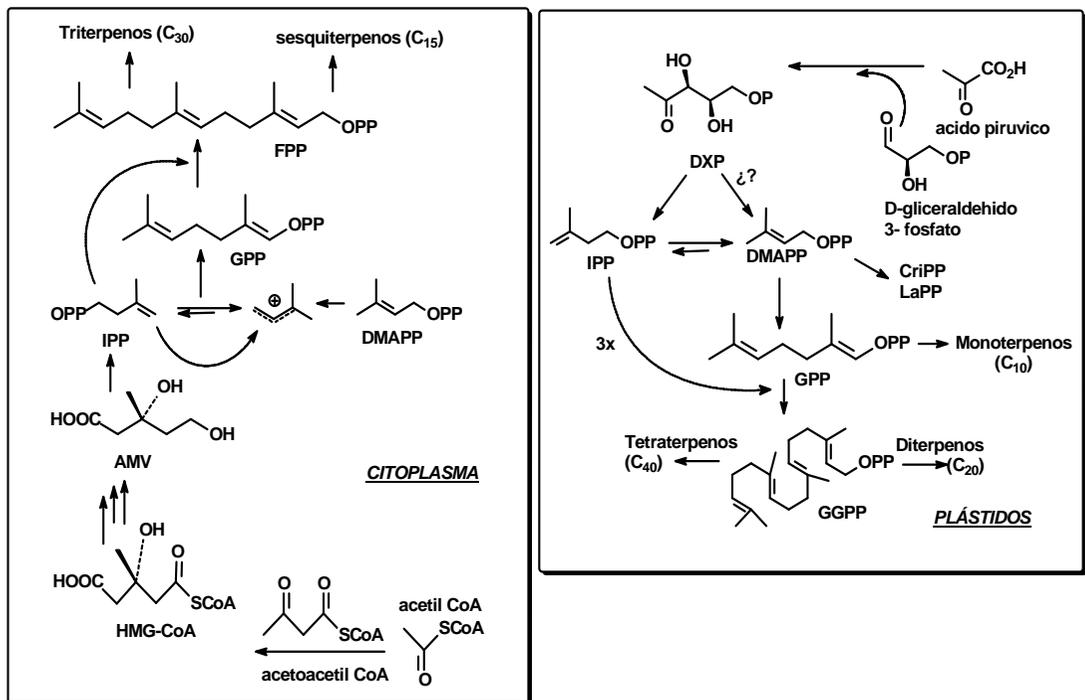


Figura 3. Esquema generalizado de la biosíntesis de los terpenos en plantas superiores. Con especial atención en los compuestos que forman parte de los AE.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

El GPP de C_{10} , es el precursor de los monoterpenos, el FPP de C_{15} , es el precursor de los sesquiterpenos y de los triterpenos y el GGPP de C_{20} , es el precursor de los diterpenos (4, 5, 7-11) (Figura 3), pero estos intermediarios alifáticos también pueden actuar como punto de partida para dar lugar a una gran diversificación de productos. Esta diversificación de terpenos resulta del intercambio de los precursores prenildifosfatos entre el citoplasma y los plástidos. De cualquier manera, no todos los precursores van a tener la misma eficiencia para moverse entre el citosol y los plástidos (4, 5, 7-11). El orden decreciente de eficacia en el transporte es el siguiente IPP, GPP, FPP y DMAPP. El GGPP no se moviliza posiblemente producto de su gran tamaño (7).

Monoterpenos

En los plástidos de las plantas superiores se produce la formación del GPP, el primer monoterpeno (5). En gimnospermas la GPP sintetasa es homodimérica, mientras que en angiospermas puede ser homo- o heterodimérica (12). El GPP es un monoterpeno alifático con un doble enlace (E). Esta configuración (E) no favorece la ciclización para dar origen al ciclo mentano. La reacción de ciclización del monoterpeno alifático GPP se produce por una migración del grupo difosfato al carbono 3 y así se produce un (3R)- o (3S)-LPP. Esta migración produce dos eventos importantes que se manifestaran en los pasos posteriores de la biosíntesis de los monoterpenos. El primero es generar un centro quiral sobre el carbono 3 produciendo enantiómeros. En segundo lugar también se genera un enlace simple entre el C_2 - C_3 , que permite la rotación y a posterior la ciclización (5, 13, 14).

La pérdida del grupo difosfato desde el carbono 3, genera un carbocatión del tipo alílico. La rotación alrededor del enlace C_4 - C_5 permite la proximidad del área deficiente de electrones al doble enlace formado por los C_6 - C_7 del LPP. Esta proximidad se logra cuando se encuentra como el isómero conformacional gauche. Al formarse un enlace entre el C_1 y el C_6 , se da origen a un carbocatión terciario sobre el C_7 y la formación de un ciclohexeno. La quiralidad vuelve a surgir por esta unión C_6 - C_1 , sobre el C_6 . De esta forma se genera el carbocatión terciario monocíclico " α -terpenilo" (Figura 4). El LPP es el precursor de los monoterpenos cíclicos, al generar un carbocatión α -terpenilo, que ya presenta un ciclohexeno. Un gran número de trabajos han encontrado que las enzimas monoterpeno ciclasas no pueden aceptar cualquier sustrato para poder generar un ciclo, únicamente frente al LPP presentan una actividad óptima. En trabajos anteriores se sugería que podía haber otro isómero del GPP, el

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Así, el rango de monoterpenos se hace aun más extenso por el proceso de ciclización. Los monoterpenos cíclicos son clasificados en monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos, de acuerdo al número de ciclos presentes en la molécula. En las gimnospermas la monoterpeno ciclasas difiere de su contraparte presente en las angiospermas en varios aspectos. Todas las gimnospermas monoterpeno ciclasas tienen un requerimiento absoluto de un catión monovalente tal como el K^+ , utilizan Mn^{2+} o Fe^{2+} , y trabajan a pH alcalino, mientras que las angiospermas monoterpenos ciclasas prefieren Mg^{2+} , no requieren un catión monovalente, y trabajan a un pH óptimo próximo al valor neutro (16).

El catión α -terpenilo puede fijar una molécula de agua tomada del medio, y así el alcohol α -terpineol es formado o puede perder un protón para dar el limoneno. Un desplazamiento 1,3 de un ión hidruro del catión α -terpenilo permite la formación de los isómeros α - y β -felandrenos. Alternativamente la cadena lateral puede reaccionar con el doble enlace del anillo y dar origen a un biciclo así se producirían los cationes bicíclicos bornilo y pinilo. La oxidación del borneol puede generar una cetona: el alcanfor. El desplazamiento de un ión hidruro también puede permitir la formación del catión 4-terpinilo, esto permite la formación del α -terpineno y su isómero el 4-terpineol. La ciclización a posterior del catión 4-terpinilo dará origen a los esqueletos del tuyano, ejemplo de ello son el sabineno y la tuyona (2, 4, 5) (Figura 5).

Los terpenos aromáticos que contienen anillos bencénicos como el *p*-cimeno, el carvacrol o el timol son constituyentes frecuentes de muchos AE, tales como el orégano (*Origanum* sp.) y el tomillo (*Thymus* sp.). Estos monoterpenos con un anillo aromático ocurren generalmente asociados con el α -terpineno, γ -terpineno y con el 4-terpineol, lo que sugiere una vía adicional de deshidrogenación. Al principio se pensó que los terpinenos representaban los potenciales y diferentes precursores del timol, carvacrol y *p*-cimeno. Actualmente se conoce, que el precursor de estos monoterpenos bencénicos es únicamente el γ -terpineno quien pasa a *p*-cimeno, por acción de una γ -terpineno sintetasa, para dar finalmente por hidroxilación timol (17, 18), se supone que un mecanismo similar sucede para producir el *p*-cimen-8-ol. A la fecha todavía no es claro el proceso de isomerización del timol a carvacrol. Así se establece una relación biosintética vía los isoprenos naturales, en lugar de usar la vía más común de los fenoles, el siquimato, para la elaboración de estos compuestos de estructura bencénica (aromática) (2, 4, 5, 19) (Figura 5).

Aceites Esenciales

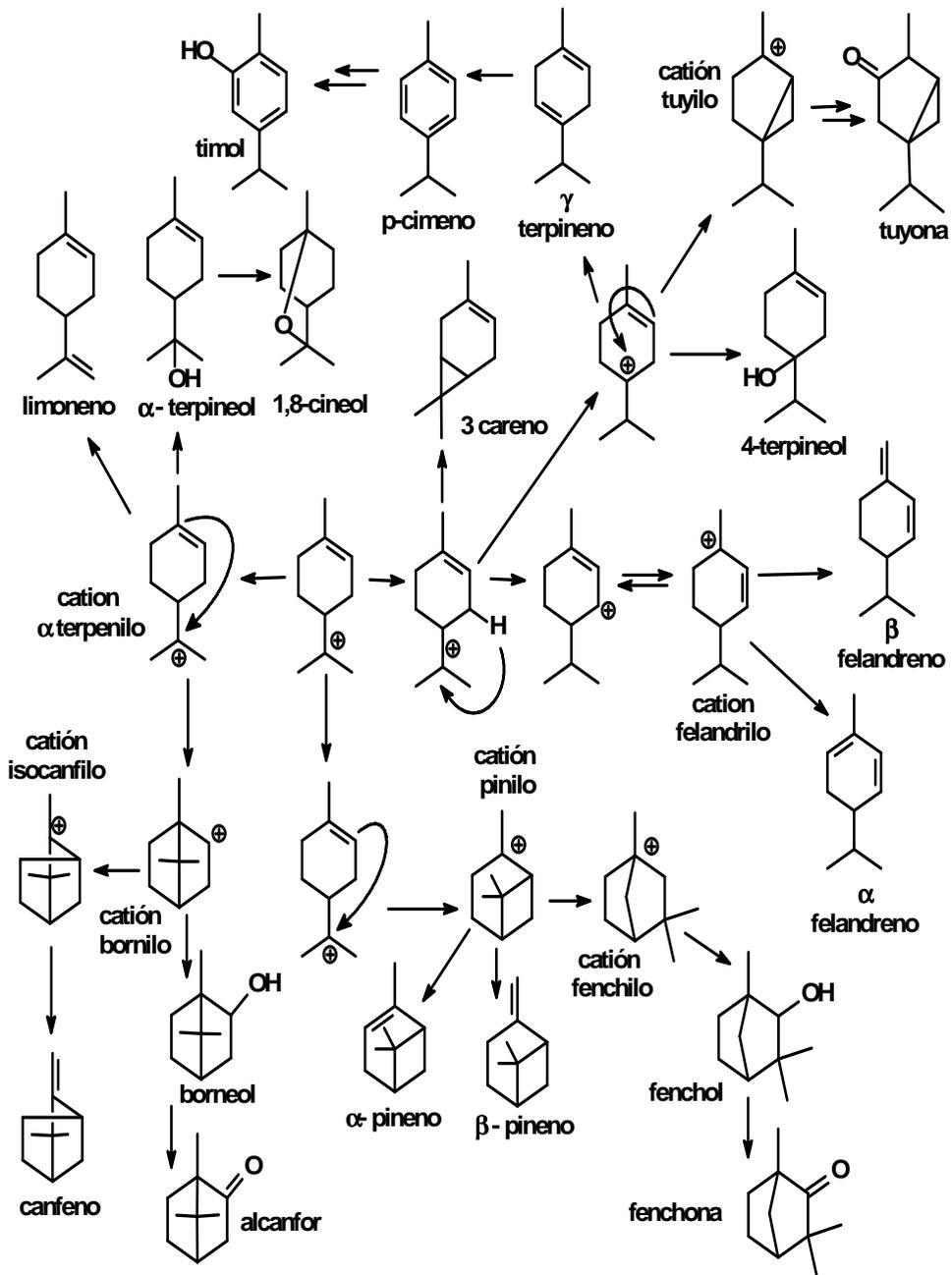


Figura 5. Las oxidaciones, las reducciones, los desplazamientos de iones hidruros y las deshidrogenaciones, son algunos de los múltiples pasos que utilizan al catión α -terpenilo como sustrato para dar origen a los monoterpenos cíclicos.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Al principio se comentó que la estructura del isopreno podía ser fácilmente reconocida en los monoterpenos, independientemente de las modificaciones a posterior que ellos sufrieran durante su biosíntesis. Esto sucede únicamente para los monoterpenos denominados “regulares” (Figura 1), existe otro grupo de monoterpenos en donde resulta muy difícil identificar las unidades de isopreno que los forman, ellos son denominados monoterpenos “irregulares” (Figura 6). Los monoterpenos irregulares pueden estar constituidos por cicloheptanos, conocidos como tropolonas. Ejemplo de ellos son la eucarvona, la nezukona y las tuyaplicinas (Figura 6). Las tuyaplicinas están presentes en el grupo de las Cupressaceae, se han descrito tres isómeros α , β y γ . En las especies de *Cupressus* y de *Thuja* se han encontrado a la fecha unas 11 tropolonas derivadas de las tuyaplicinas (20, 21). La eucarvona fue descrita en la familia Lamiaceae para los géneros *Minthostachys* y *Hedomea*. Se considera que las tropolonas tienen su origen biosintético en el catabolismo del fenilacetato (22) seguida de modificaciones posteriores del Δ -3-careno (20, 21). En el caso particular de la nezukona se consideran que ellas se forman en un paso posterior de las tuyaplicinas, por deshidratación. El interés de su estudio reside en su capacidad insecticida (23, 24). Un segundo grupo de monoterpenos irregulares presentan como primer intermediario al LaPP o al CriPP, resultado de la unión cabeza/cabeza del DMAPP (Figura 3 y 7). Estos monoterpenos irregulares se han dividido en dos subgrupos: i) aquellos presentes principalmente en la familia Lamiaceae (Labiatae) y Apiaceae (Umbelliferae) denominados compuestos tipo lavándulano y ii) los que se encuentran en la familia Asteraceae (Compositae), los compuestos tipos crisantemano, artemisano y santolinano (Figura 8) (2, 4, 5, 7).

Aceites Esenciales

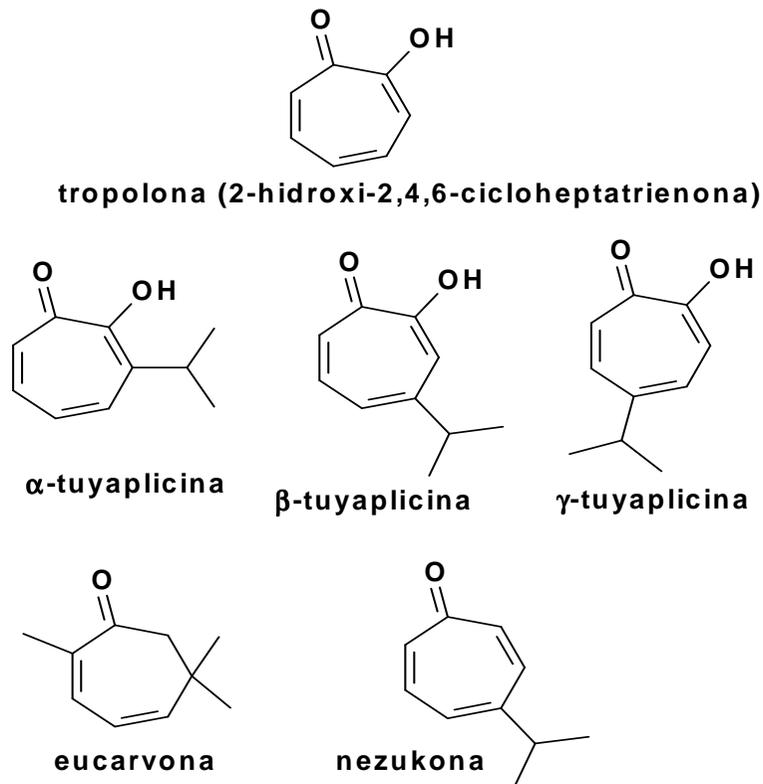


Figura 6. Las tropolonas son uno de los dos tipos de monoterpenos irregulares presentes en los AE.

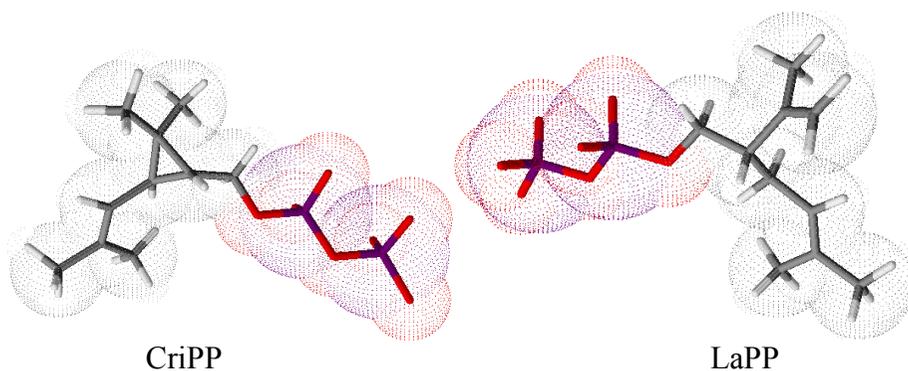


Figura 7. Representación de los precursores de los monoterpenos irregulares "no tropolonas".

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

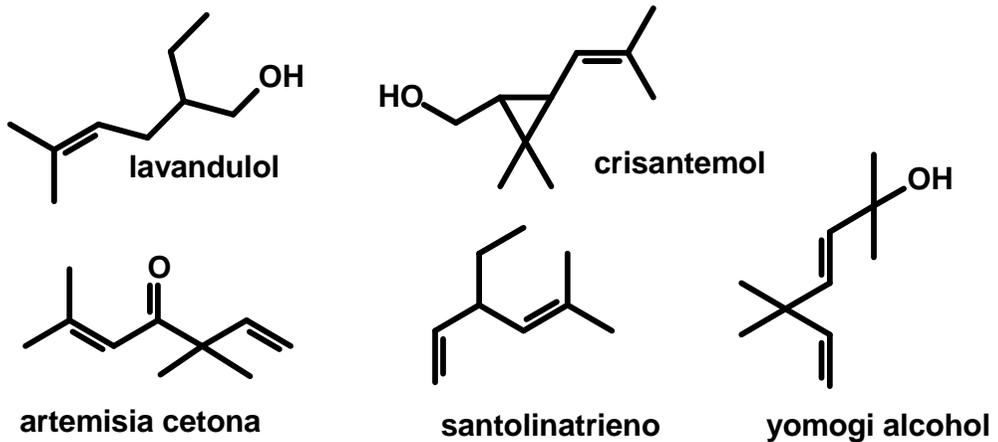


Figura 8. Monoterpenos irregulares de los tipos lavandulano, crisantemano, artemisano y santolinano.

Nuevos monoterpenos.

La sobre expresión de genes relacionados a la producción de un determinado monoterpeno produce la acumulación del mismo en cantidades muy elevadas, pero como un efecto secundario de esta situación se genera la actividad de otras enzimas endógenas. Esta actividad de las enzimas endógenas que se encontraban silenciadas hasta la sobre expresión del producto son capaces de actuar sobre ese monoterpeno como sustrato dando origen a nuevas moléculas (25).

Sesquiterpenos.

La adición de una unidad C_5 de IPP al GPP produce una extensión del monoterpeno, dando origen al precursor de los sesquiterpenos el FPP. El GPP pierde el grupo difosfato generando un carbocatión alílico quien reacciona con una molécula de IPP, el resultado un carbocatión terciario. Es necesario recordar que estos carbocationes en las células no se encuentran como tales sino como esteres difosfatos. Para lograr equilibrar sus cargas eléctricas es que pierde de forma estereoespecífica un protón dando origen al FPP. El FPP luego puede dar origen a sesquiterpenos lineares y/o cíclicos. La ciclización del FPP incrementa la diversidad molecular y esta puede generar cationes de anillos de diez y once elementos con diferente isomería geométrica (Figura 9). Las estructuras cíclicas pueden ser mono-, bi- o tricíclicas. Las sesquiterpenos ciclasas utilizan Mg^{2+} como cofactor, siendo el Mn^{2+} inhibidor a altas

Aceites Esenciales

concentraciones y no requieren K^+ (2, 4, 5, 7, 15, 16). Esta diversidad se incrementa aun más al momento de considerar la formación de centros quirales, en muchos casos hasta cuatro estereocentros (1, 2, 4).

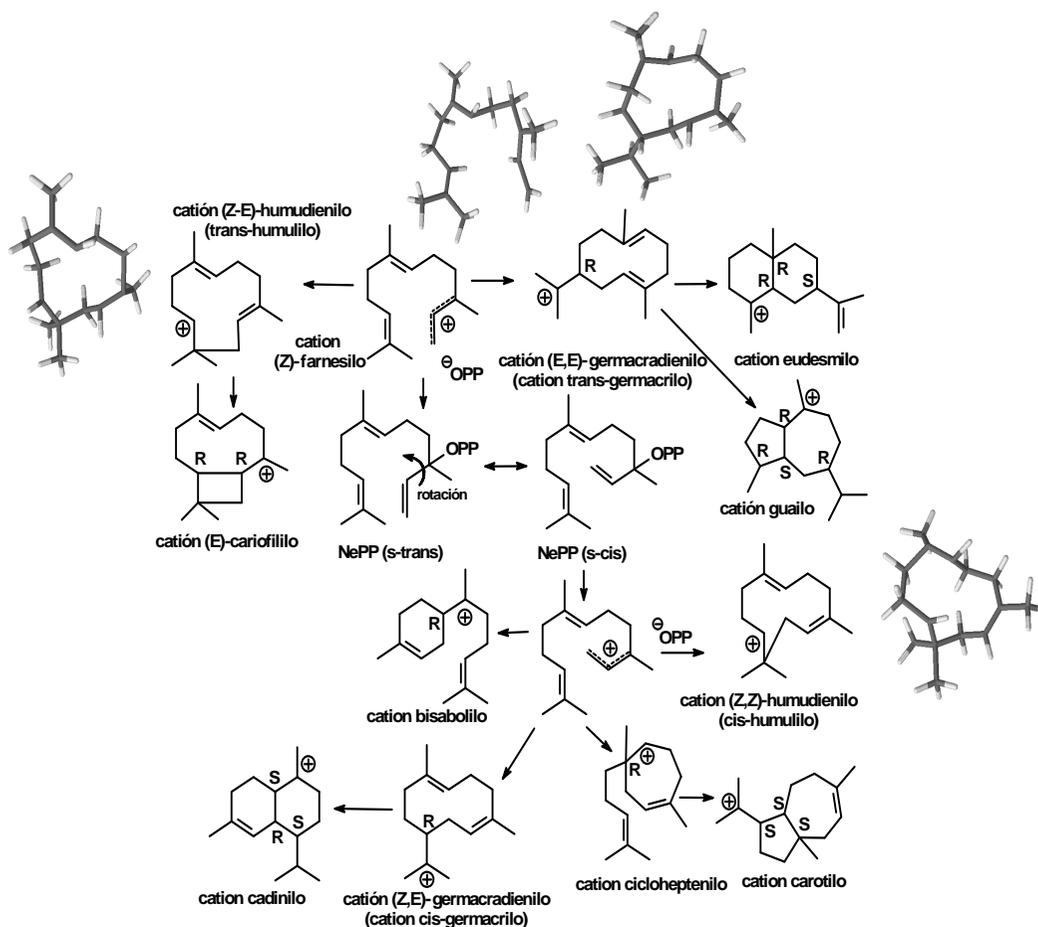


Figura 9. Esquema general de la síntesis de sesquiterpenos a partir del FPP.

Los sesquiterpenos en general son menos volátiles que los monoterpenos, la unión de hidroxilos al catión bisabolilo, por ataques nucleofílicos del agua, da origen a sesquiterpenos oxigenados como el α -bisabolol y al β -bisabolol componentes del AE de matricaria (camomila Alemana - *Matricaria chamomilla*, Compuestas). Los llamados óxidos de bisabolol A y B están también presentes en el AE pero son derivados desde el α -bisabolol por reacciones de ciclización sobre un intermediario epoxido

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

(Figura 10). Los azulenos son responsables por el color azul del AE de la manzanilla. Ellos contienen anillos aromáticos fusionados de cinco y seis miembros. El chamazuleno, es uno de los más representativos del AE de chamomila, es formado a partir de la matricina durante el proceso de destilación (1, 2, 4). En el AE de geranio se encuentra el guaiazuleno, otro azuleno (2, 4) (Figura 12).

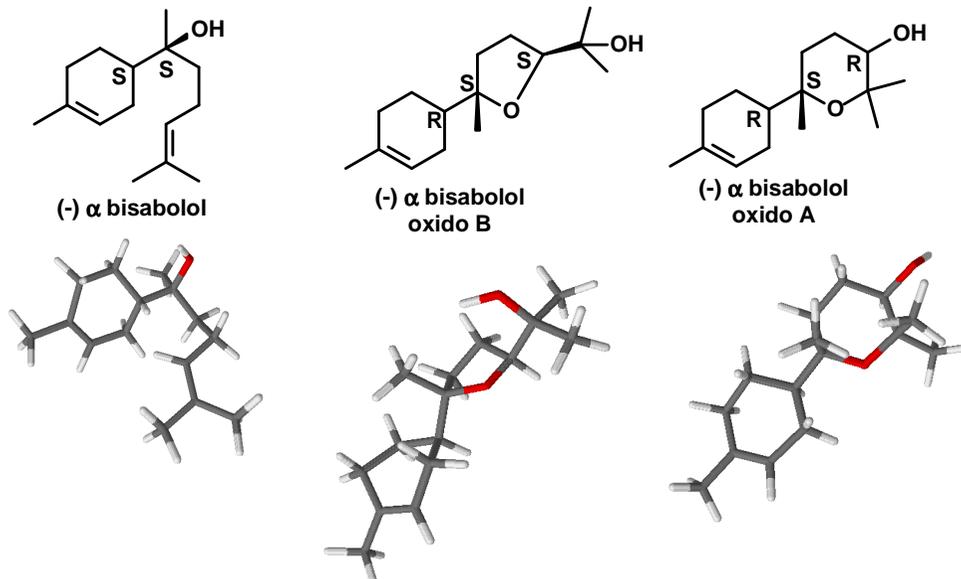


Figura 10. El α -bisabolol y sus óxidos A y B, componentes del AE de la camomila.

Desde las especies de *Juniperus* se obtienen los sesquiterpenos tipo naftaleno como son el α -cadineno, γ -cadineno y δ -cadineno (1, 2, 4, 5). Otros sesquiterpenos bicíclicos importantes son el grupo de los selinenos y su forma oxigenada los eudesmoles. (Figura 11) (1, 2, 4, 5).

Aceites Esenciales

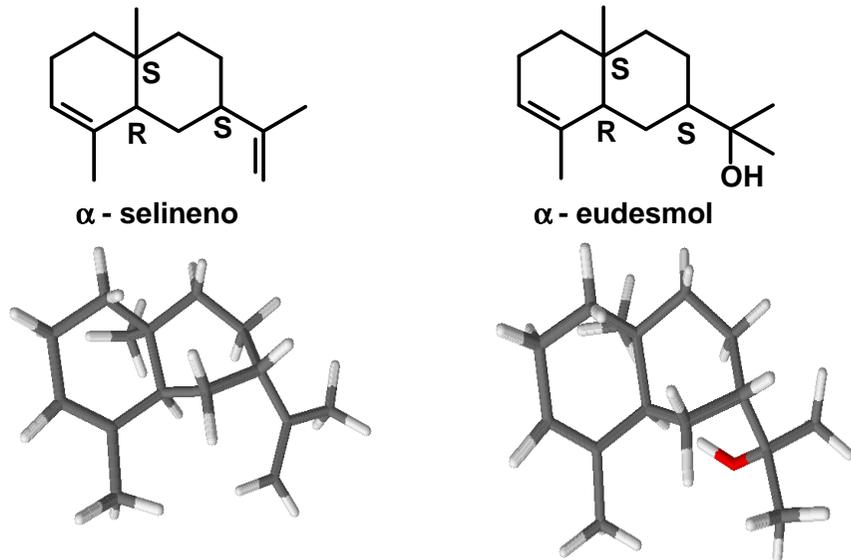


Figura 11. Los selinenos se encuentran principalmente en el AE de *Apium graveolens*. Los eudesmoles son los alcoholes de los selinenos.

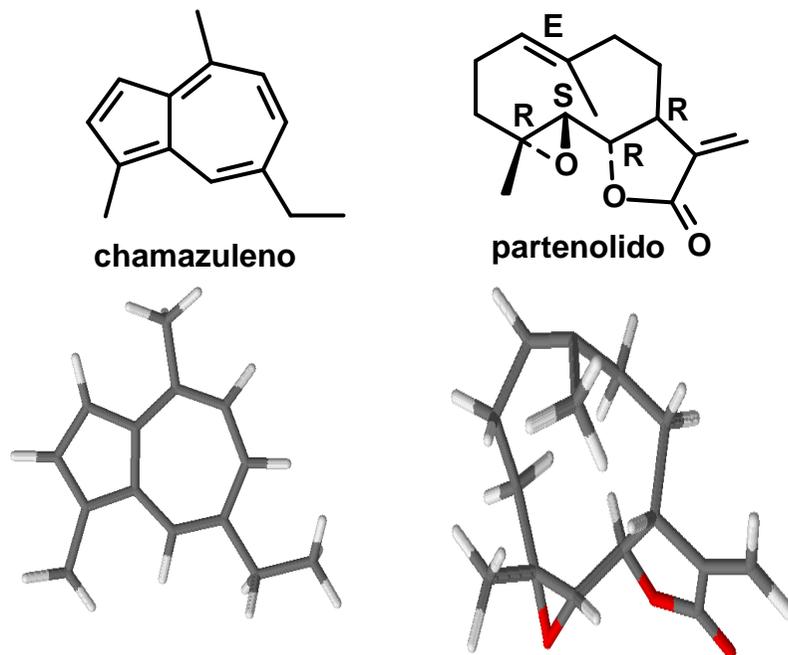


Figura 12. El chamazuleno es el responsable del color azul en el AE de la camomila. Los partenolidos forman parte de los AE de *Tanacetum* sp y son agentes antimigrañas.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Desde el germacreno se originan sesquiterpenos como los partenolidos. Los partenolidos actualmente son clasificados como germacranolidos, el sufijo “olido” se refiere al grupo lactona. Se desconoce el mecanismo por el cual se biosintetizan (1, 2, 4, 5) (Figura 12).

En los AE de las especies de *Artemisia* encontramos algunos sesquiterpenos con importante actividad biológica, así tenemos la α -santonina con fuerte actividad antihelmíntica y la artemisinina es el compuesto responsable de la actividad antimalarica, siendo un eficiente esquizontocida en los humanos infectados con malaria y no muestra acciones secundarias peligrosas (5).

Diterpenos.

Los diterpenos que surgen del GGPP, son formados por la unión de una molécula de IPP al FPP, no serán tratado en este capítulo ya que no son componentes importantes en los AE (1-6).

Norterpenoides.

Muchos de los constituyentes de los AE no presentan un origen biosintético como el de los terpenos, sino que ellos son productos de procesos catabólicos de otros metabolitos presentes en la planta. Tal es el caso de los norterpenoides, compuestos de trece átomos de carbono, cuya presencia es producto de la degradación de carotenoides o del ácido absicico (1, 2, 4, 5). Algunos ejemplos son: los isómeros de la ionona (α , β y γ), la (E)-geranil acetona, la β -damascenona, los teaspiranos y los edulanos (Figura 13).

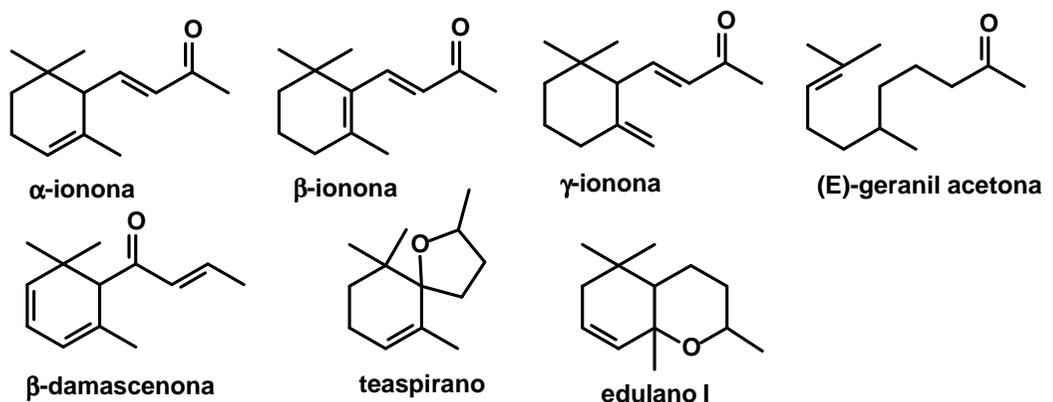


Figura 13. Representación de algunos norterpenoides que forman parte de AE.

Aceites Esenciales

Fenilpropanoides.

Los fenilpropanoides o fenilpropenos son biosintetizados por la vía del ASQ. A partir del aminoácido fenilalanina y por la acción de la enzima FAL, que remueve el nitrógeno para generar el ácido *trans* ó (E)-cinámico. La secuencia reductiva desde un apropiado ácido cinámico a su correspondiente alcohol cinámico es utilizada para la producción de varios derivados fenilpropenos (26-28). Los fenilpropanoides contienen una o más fragmentos C₆-C₃, siendo la unidad C₆ un anillo bencénico. Los fenilpropanoides más simples son constituyentes de los AE (1, 2, 4, 5). Importantes fenilpropanoides incluyen al anetol, el metil chavicol, el eugenol y el aldehído cinámico (Figura 14).

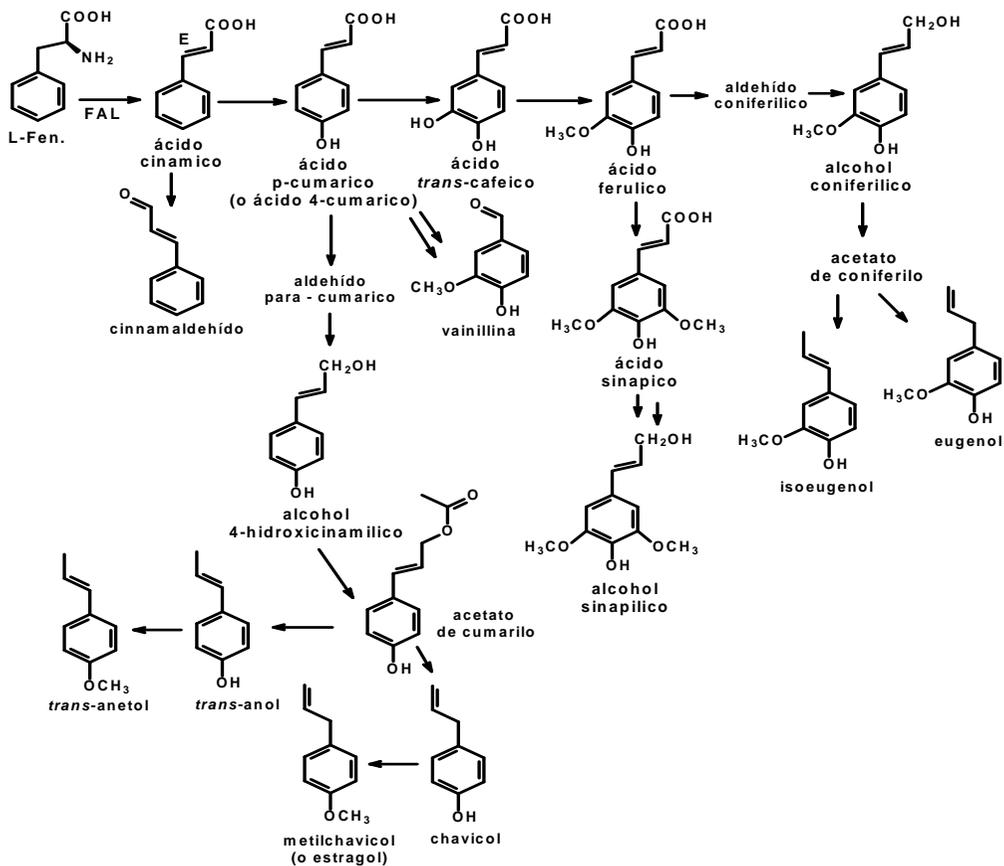


Figura 14. Esquema general de la biosíntesis de los principales fenilpropenos o fenilpropanoides presentes en los AE.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

El cinamaldehído es el principal componente del AE de la corteza de *Cinnamomum zeylanicum*, Lauraceae, o canela ampliamente utilizada como especia y como flavorizante. La corteza fresca es conocida que contienen altos niveles de acetato de cinámico. El cinamaldehído es producido a partir de procesos fermentativos que suceden durante la preparación de la corteza, presumiblemente por hidrólisis enzimática y participación de la reversible aldehído-alcohol oxidoreductasa. El eugenol es el principal componente del AE del clavo (*Syzygium aromaticum*, Myrtaceae) y deriva del alcohol coniferílico (26-28). La miristicina obtenida desde nut-meg (*Myristica fragrans*, Myristicaceae) es otro ejemplo de un alilfenol encontrado en material de flavorización. El anetol es el principal componente del AE del anís (*Pimpinella anisum*, Umbelliferae), anís estrellado (*Illicium verum*, Illiciaceae) e hinojo (*Foeniculum vulgare*, Umbelliferae). En el AE de *Tagetes filifolia* (29), planta aromática que crece en la sierras de Córdoba, el principal componente es el estragol.

Entre los componentes de los AE que derivan de los fenilpropanoides o fenilpropenos, tenemos la vainillina de gran valor comercial y es el componente principal del aroma de la orquídea *Vanilla planiflora* (1, 2, 4, 5). Otros compuestos relacionados con la vía del ASQ y que son derivados de los fenilpropenos son el metil salicilato, es el principal constituyente del AE de wintergreen (*Gaultheria* sp. Ericácea), el bencilbenzoato y el bencil isobutirato (1, 2, 4, 5).

Lactonas.

Las lactonas son ésteres cíclicos derivados de la biosíntesis del acetato. Ellas contienen un oxígeno heterocíclico vecino a una función carbonilo en un anillo que puede estar saturado o insaturado. Las lactonas de anillos de cinco miembros son denominadas " γ -lactonas", ejemplo es la γ -angélica lactona, mientras que los compuestos con anillos de seis miembros son denominadas " δ -lactonas", ejemplo es la δ -valerolactona (1, 2, 4, 5) (Figura 15).

Aceites Esenciales

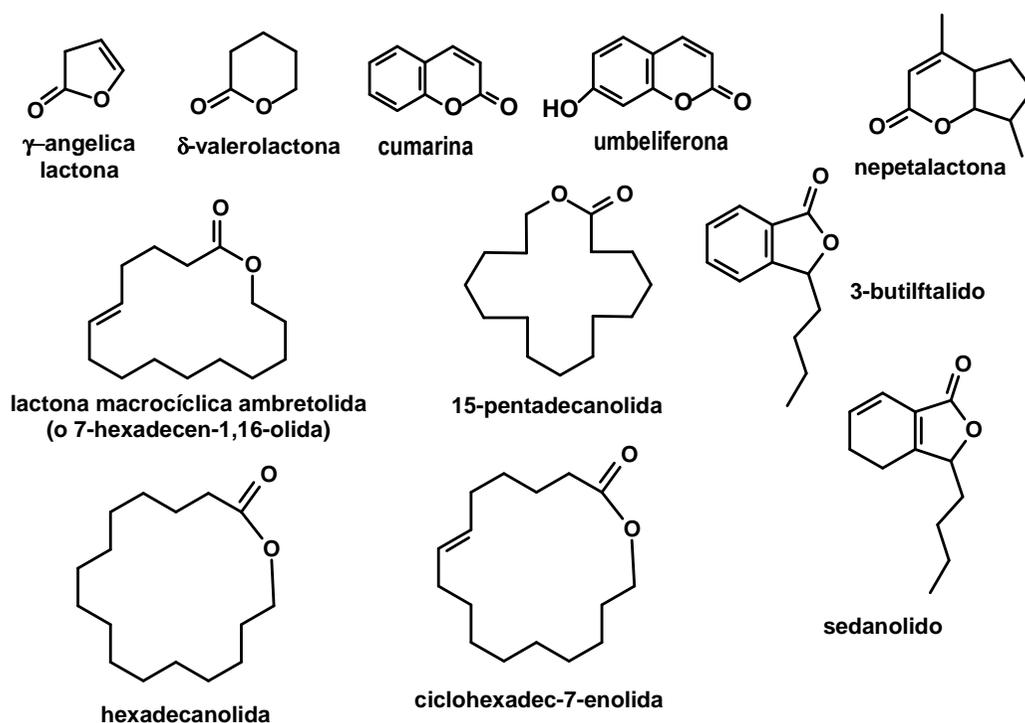


Figura 15. Lactonas que forman parte de los AE, de gran valor en la industria de la perfumería.

Las lactonas macrocíclicas como la 7-hexadecen-1,16-olida, la ciclopentadecanolida y la ciclohexadecanolida son denominadas musks (1, 2, 4, 5). Se pueden encontrar en el AE de la raíz de *Angelica archangelica* y en el AE de las semillas de *Hibiscus abelmoschus* (1, 2, 4, 5).

Las cumarinas son lactonas que son muy utilizadas como material para dar notas de aromas verdes. Algunos ejemplos son la umbeliferona, escopoletina, bergapteno y cumarina que se encuentran en los AE de Rutaceae, Apiaceae, Lamiaceae y Asteraceae. Las nepetalactonas son confinadas a los AE de las especies de *Nepeta* (1, 2, 4, 5).

La 3-butilftalido y la sedanolida (3-butil-4,5-dihidroftalido) corresponden a un grupo de lactonas derivada del ácido 2-hidroximetilbenzoico. Se denominan en forma general "ftalidos" y son los constituyentes principales del AE del apio o celery (*Apium graveolens* L.) y por lo tanto de su aroma (1, 2, 4, 5, 30).

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Componentes nitrogenados.

El metil antranilato y el metil-N-metil antranilato son componentes nitrogenados que forman parte de los AE de varios cítricos, naranja dulce, limón, mandarina, bergamota, y también del AE de neroli, jazmín y de ylang-ylang (1, 2, 4, 5, 31) (Figura 16). La biosíntesis del metilantranilato sucede a partir del ASQ, quién da origen a los aminoácidos aromáticos, ácido antranílico, triptofano, tirosina y fenilalanina (31).

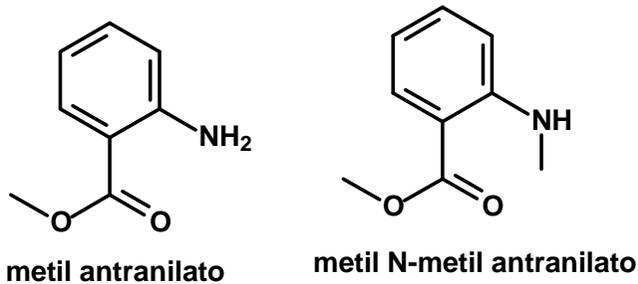


Figura 16. Componentes nitrogenados que forman parte de AE.

Componentes azufrados.

El 8-mecapto-p-mentan-3-ona es un derivado azufrado de la pulegona, y es el mayor constituyente del AE del buchu (*Agathosma betulina*) junto con los derivados metiltio y acetiltio de la pulegona. El 1-p-mentene-8-tiol es el aroma típico del yuzu (*Citrus junos*) y del grapefruit (*Citrus x paradisi*) un híbrido de la naranja dulce (*Citrus sinensis*) y del pomelo (*Citrus maxima*). Estos componentes azufrados derivados a partir de monoterpenos son comunes en los AE de las Rutaceae, especialmente en los géneros *Agathosma* y *Diosma* (32)(Figura 17).

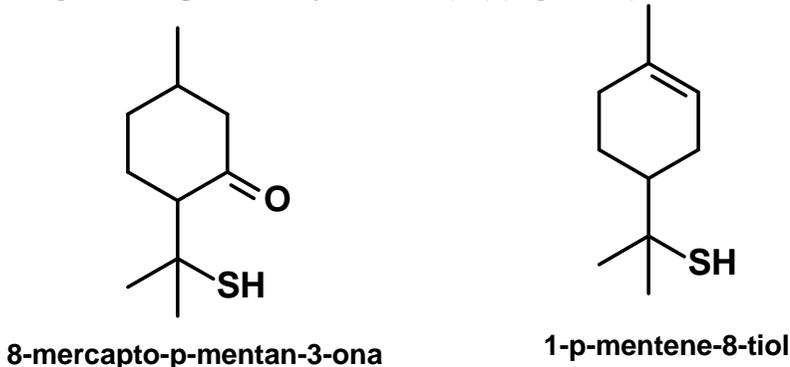


Figura 17. Componentes azufrados que dan notas características a diferentes AE.

Aceites Esenciales

Estereoquímica.

La quiralidad es un aspecto importante en la química de los AE ya que enantiómeros de un mismo compuesto poseen diferentes características organolépticas y funcionales (33). Existen AE que van a ser caracterizados por la presencia de un enantiómero en particular. Así el patrón de distribución de los enantiómeros puede servir como una huella dactilar que va a proveer autenticidad a ciertos AE o va a permitir descubrir adulteraciones (6, 33).

Esta estereoquímica controlada por enzimas específicas puede variar entre los organismos y darnos un incremento en la variabilidad de estructuras terpenicas. La mayoría de los terpenos son óptimamente activos, y así tenemos numerosos ejemplos de formas enantioméricas de un mismo monoterpeno que pueden ser aisladas desde diferentes especies, (+) alcanfor desde *Salvia officinalis*, Labiatae, el (-) alcanfor desde *Tanacetum vulgare*, Asteraceae, o (+) carvona desde *Carum carvi*, Umbelliferae y (-) carvona desde *Mentha spicata*, Labiatae. También hay ejemplos donde podemos encontrar ambos enantiómeros en el mismo organismo por ejemplo (+) y (-) limoneno en *Mentha x piperita* (Labiatae) y el (+) y (-) α -pineno en especies de *Pinus* sp, Pinaceae (34, 35).

La formación del α - y β -pineno dependen de una pineno sintetasa la cual los produce por una alternación en la desprotonación de un carbocatión intermediario común. La formación de (+)- α - y (-)- α -pineno en un mismo organismo es mucho más difícil de encontrar ya que tal situación requiere de dos pinenos sintetasas con sitios activos diferenciados estereoquímicamente (35).

El nerolidol es el isómero del farnesol y es encontrado en el AE de neroli y en muchos otros AE. Su isómero (E)- es más frecuente en la Naturaleza que su isómero (Z)- (2, 4). El lanceol es un alcohol primario encontrado en el AE de *Santalum lanceolatum* en sus formas isoméricas (Z)- y (E)- (2, 4). Los principales monoterpenos de la marjorana (*Origanum majorana*) son el hidrato de (+)-*cis*-sabineno y el hidrato de (+)-*trans*-sabineno, de cualquier manera también pueden ser encontrados en otras especies de *Origanum* (35). La síntesis del hidrato de sabineno es realizada por la hidrato sabineno sintetasa en una relación de 10:1 de (+)-*cis*: (+)-*trans* sabineno (35).

Composición de los aceites esenciales de plantas aromáticas que crecen en Argentina.

Aquí se describen, en forma resumida, los principales componentes de los AE de las especies aromáticas que crecen en Argentina. El periodo

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

que comprende esta revisión va desde 1948 a la fecha de edición de este libro.

Anacardiaceae

Lithraea ternifolia (Gillies) Barkley. Carvona (34.7%) y limoneno (21.6%) (36).

Schinus fasciculatus (Griseb.) Johnston. β -Pino (25.3%), citronelal (11.9%), geranil acetato (12.7%) y β -cariofileno (27.6%) (37).

Schinus johnstonii Barkley. Limoneno (51.0%) y β -pino (10.8%).

Schinus molle L. (*S. areira* L.). α -Pino, β -pino, α -felandreno, β -felandreno, mirceno, limoneno, canfeno, p-cimeno (38). α -Pino (26.3%) y β -pino (37.3%) (37).

Schinus piliferus Johnston. Cariofileno (31.4%), terpinen-4-ol (15.3%), α -terpineol (16.8%) y terpenil acetato (19.8%) (37).

Schinus polygamus (Cav.) Cabrera f. *chubutensis* (*S. marchandii* Barkley). α -Felandreno y limoneno con el 12.9% y 22.6% respectivamente (39).

Schinus weinmannifolius Engl. var. *weinmannifolius*. δ 3 Careno, germacreno D, limoneno, α pino, δ cadineno, biciclogermacreno, mirceno y α copaeno (40).

Anemiaceae

Anemia tomentosa var. *anthriscifolia*. α -Bisabolol, neral y geranial (41). Pinto et al. (42) describe una gran proporción de sesquiterpenos en el AE, destacándose por su elevado porcentaje el (-)-epi- presilfiperfolan-1-ol (30.6%),

Apiaceae

Eryngium paniculatum Cav. Monoterpenos (29.5%) y sesquiterpenos (6.3%) (43).

Mulinum crassifolium Philippi. α -Pino (46.9%) y canfeno (32.7%) (37).

Mulinum spinosum (Cav.) Pers. α -Tuyeno (12.7%), biciclogermacreno (18.5%) y espatulenol (11.9%).

Aristolochiaceae

Aristolochia argentina Gris. El AE presenta argenticlactona (57-89%) (44).

Aristolochia melanoglossa Speg. Espatulenol (17.7%), β -cariofileno (17.7%) y óxido de cariofileno (11.2%) (45).

Aristolochia gibertii Hook. Su AE se diferencia de acuerdo la parte de la planta utilizada. En las hojas predomina el biciclogermacreno (38.1-42.2%), mientras en los tallos limoneno (38.5-56.8%) y el sesquiterpeno

Aceites Esenciales

lactona, aristolactona (1.6-9.9%) (46). Maia et al. (47) describe al biciclogermacreno como el componente principal (38.1-42.2%)

Asteraceae

Achyrocline alata (H.B.K.) D.C. (*A. argentina* O. Hoffm.). (E)-Cariofileno (40.3%) y α -copaeno (15.2%) (48).

Achyrocline flaccida (Weinm.) DC. Sus componentes principales, α -pineno y β -cariofileno, presentan variaciones geograficas. El primero representa entre el 25.5% y el 55.2% del AE total, mientras el sesquiterpeno varia entre el 12.2% y el 30.7% (49).

Achyrocline hyperchlora Blake. Las cetonas butirofenona (8.65%) y 6-metil-5-hepten-2-ona (7.25%) son sus principales componentes en el AE (50)

Achyrocline satureioides (Lam.) DC. β -Cariofileno (39.7%) y α -copaeno (14.2%) (48).

Achyrocline tomentosa Rusby (*A. polycephala* Rusby). (E)-Cariofileno (48.6%) (48).

Ambrosia tenuifolia Sprengel. Geranil acetato (11.1%), geraniol (9.4%) y nerol (7.2%). Hidrocarburos monoterpenicos representan el (27.3%) y los oxigenados el 58.5% del AE (37).

Artemisia copa Philippi. Linalil acetato (75.0%) y linalol (10.0%) (37).

Artemisia douglasiana Bess. α -Tuyona (67.6%) y β -tuyona (7.6%) (51).

Artemisia echegarayi Hieron. 3- Tuyanona (49.25%) y tuyona (10.72%) (52).

Baccharis articulata (Lam.) Pers. Los sesquiterpenos representan el 94.0% del total del AE (53). No se observaron diferencias entre plantas femeninas y masculinas (54).

Baccharis cordobensis Heering. Trans nerolidol (15.0%) y T-cadinol (14.7%) (55).

Baccharis crispa Spreng. Trans-nerolidol (27.0%) (56).

Baccharis flabellata Hooker et Arn. Los monoterpenos representan el 12.6% del total del AE, mientras que los hidrocarburos sesquiterpenicos el 53.7% y los oxigenados el 15.8%.

B. gaudichaudiana DC. β -Pineno (25.1-31.0%) y espatunelol (22.0-38.2%) (57)

Baccharis grisebachii Hieron. Timol, timol metil eter, timil acetato, α -pineno, β -humuleno y globulol presentaron una concentración superior al 8% (58).

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Baccharis linearis (Ruiz et Pav.) Pers. α -Pineno (2.5-6.5%), β -pineno (6.5-14.9%), mirceno (2.2%), limoneno (27.6%), biciclogermacreno (2.7-5.4%), δ -cadineno (3.9-6.7%), oxido de cariofileno (3.1%), cubenol (4.7-6.0%) y α -cadinol (4.7%) (59).

Baccharis microcephala (Less.) DC. Espatunelol (17.4%), oxido de cariofileno (22.4%) y globulol (10.1%) (57).

Baccharis notoserigila Griseb. α -Pineno (25.9%), limoneno (19.7%) y cariofileno (16.9%) (60).

Baccharis obovata Hooker et Arnott. α -Tuyeno (5.8%), α -pineno (9.2%), sabineno (23.2%), β -pineno (9.9%), mirceno (3.7%), limoneno (10.7%) y terpinen-4-ol (5.9%) (59).

Baccharis penningtonii Heering. Germacreno D (29%) (57)

Baccharis phyteumoides (Less.) DC. b-Selineno (12.9%) (57).

Baccharis racemosa (Ruiz et Pav.) DC. Sabineno (13.6%), β -pineno (2.8%), mirceno (2.0%), limoneno (13.3%), δ -cadineno (5.3%), (E)-nerolidol (5.0%), viridiflorol (2.6%), α -muurolol (9.7%) y α -cadinol (3.1%) (59).

Baccharis rufescens Spreng. Limoneno 14.4% y trans nerolidol (14.5%) (61).

Baccharis salicifolia (Ruiz et Pav.) Pers. α -Cadinol (9.4%) y germacreno D (8.8%) (56). De muestras provenientes de la Patagonia Argentina se describen los siguientes componentes α -tuyeno (2.1%), α -pineno (4.4%), sabineno (2.9%), β -pineno (5.5%), mirceno (2.2%), α -felandreno (3.2%), limoneno (8.1%), (Z)- β -ocimeno (4.6%), terpinen-4-ol (5.9%), δ -cadineno (2.3%), elemol (2.7%), cis- α -copaen-8-ol (2.3%), α -muurolol (5.5%), α -eudesmol (2.7%), verboccidentafurano (2.8%), cromolaenino (3.1%) y dihidroisocromolaenino (2.9%) (62).

Baccharis spartioides (H. et A.) J. Rimy. (*Psila spartioides* (H. et A.) Cabrera; *Hetherothalamus spartioides* H. et A.). Citral (21.6%) (63). Hidrocarburos monoterpénicos (60.0%) (37). Los AE de plantas provenientes de diferentes áreas de Argentina mostraron una química distinta. De cualquier manera, se destacan los siguientes componentes alcanfor (26.5–50%), limoneno (4.3–35.8%), citronelal (12%), carvona (10%) y espatulenol (2.1–11.8%) (64).

Baccharis spicata (Lam.) Baill. β -Pineno (7.1-26.0%), espatunelol (13.1-18.7%) y oxido de cariofileno (3.6-15%)(57).

Baccharis tenella Hook. et Arn. Espatulenol (29.4%) (65).

Baccharis tucumanensis Hook et Arn. var *angustifolia* (Heering) Cabrera. (*B. myrtilloides* Griseb.). Germacreno D (9.5%), terpinen-4-ol (8.2%) y trans-nerolidol (8.8%) (66).

Aceites Esenciales

Conyza blakei (Cabrera) Cabrera, *C. glandulitecta* Cabrera, *C. sumatrensis* (Retz.) E. Walker var. *sumatrensis*, *C. sumatrensis* (Retz.) E. Walker var. *floribunda* (Kunth) J. B. Marshall. Los monoterpenos representan son los principales constituyentes del AE, entre los que se destaca el limoneno (67).

Conyza bonariensis (L) Cronquist. Limoneno (13.5%), (E)- β -ocimeno (13.2%) y germacreno D (14.5%) (67).

Conyza primulaefolia (Lam.) Cuatrec. & Lourteig. (E)- β -Ocimeno (18.7%), germacreno D (22.9%) y biciclogermacreno (17.5%) (67).

Eupatorium argentinum Ariza. α -Pineno (17.0%) (68).

Eupatorium arnottii Baker. Espatulenol y germacreno D (>9%) (69).

Eupatorium arnottianum Griseb. p-Cimeno (30.0%), α -pineno (13.7%), timil acetato (12.3%) y β -cariofileno (11.7%) (70).

Eupatorium buniifolium Hook. et Arn. α -Pineno (50.9%) (69)

Eupatorium hecathanthum (DC) Baker (*E. populifolium* Hook et Arn.). α -Pineno (13.4%) y timil acetato (10.6%)(68).

Eupatorium inulaefolium Kunth. δ -Elemeno, β -cariofileno, germacreno D y viridiflorol (>10%) (69).

Eupatorium patens D. Don ex Hook. & Arn. (E)-Cariofileno (14,15%), γ -muuroleno (13,47%), α -pineno (11,11%) (71).

Eupatorium subhastatum Hook y Arn. (*E. bartsiiifolium* DC). p-Cimeno (24.8%) (68).

Eupatorium viscidum Hook. & Arn. Espatulenol (25.16%) y 6-metil-5-hepten-2-ona (18.8%) (69).

Flourensia oolepis S.L. Blake (*F. grindelioides* S. Moore). T-cadinol (10.5%) y β -selineno (9.8%) (72). El 2-metilen-4,8,8-trimetil-4-vinil-biciclo[5.2.0]nonano (10.15%), δ -cadineno (10.27%) y γ -gurjuneno (20.69%) representan en material de San Luis más del 50% del AE (73).

Gaillardia cabreræ Covas. α -Pineno, β -pineno, limoneno, 1,8-cineol, β -cariofileno, espatulenol y oxido de cariofileno (74).

Gaillardia megapotamica (Sprengel) Baker, var. *scabiosoides* (Avn. ex DC) Baker. Limoneno. Para las poblaciones del NE de Argentina los monoterpenos son los principales componentes (37). Duschatzky et al., (75) muestra que *Gaillardia megapotamica* var. *radiata* (Gris.) Backer contiene como componentes principal al α -pinene (24.2%) y (Z)- β -ocimene (16.5%). Adams et al., (74) muestra que *G. megapotamica* var. *scabiosoides* y la var. *radiata* no presentan diferencias y sus AE contienen como constituyentes importantes: α -pineno, β -pineno, limoneno, 1,8-cineol, β -cariofileno, espatulenol y oxido de cariofileno.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Grindelia discoidea Hook et Arn. (*G. anomala* DC). (Z,E)-Farnesol (15.7-34.9%), (E,E)-farnesol (9.0-16.8%), globulol (6.2-10.5%) y γ -cadineno (9.4-15.6%)(76).

Gutierrezia mandonii (Sch. Bip.) Solbrig y *Gutierrezia repens* Griseb. Sabineno (0–13.1%), β -pineno (6.4–17.8%), limoneno (0.7–13.3%), (E)- β -ocimeno (1.3–7.0%), terpinen-4-ol (0.7–4.1%), espatulenol (0–4.1%) y los isómeros (6R,7R)-bisabolono (6.6–58.0%) y (6S,7R)-bisabolono (0–1.6%) (77).

Heterothalamus alienus (Spreng.) Kuntze. Se estudio el AE en la forma vegetativa (FV) y en floración (FF), los principales constituyentes fueron β -pineno (FV, 35.5%; FF, 65.0%), espatulenol (FV, 10.7%; FF, 3.2%) y germacreno D (FV, 6.8%; FF, 2.4%) (78). El β -pineno (44.4%) y *trans*-muurolo-4(14),5-dieno (9.2%) fueron los componentes principales descriptos por Ruffinengo et al. (79).

Heterotheca latifolia Buckley. En hojas alcanfor (24.3%) y borneol (39.9%), mientras que en las flores los porcentajes fueron 12 y 19% respectivamente (Duschatzky et al., 1998). Alcanfor (26.3%) y borneol (32.5%) (80; 81).

Helenium argentinum Ariza. Geranil acetato (78.5%) (66).

Mutisia friesiana Cabr. Es una especie endémica. β -Fellandreno, (Z)- β -ocimeno, α y β -pineno y sabineno son los principales componentes (82).

Ophryosporus charua (Griseb.) Hieron. Acetato de Lavandulilo (90.0%) (37) y lavandulol (83)

Pluchea sagittalis (Lam.) Cab. (*P. quitoc* DC). Alcanfor (20.1%) (37). δ -Cadineno (25.3%) y 1,8-cineol (17.3%) fueron los componentes principales (84)

Porophyllum obscurum (Spreng.) DC (*P. lineare* DC). Limoneno (75%) (37). Mientras Labuckas et al. (85) describe al β -pineno (16.3%), β -cariofileno (14.1%), *trans* sabineno hidrato (12.8%) y el undec-1-eno (12.4%) como los principales constituyentes.

Senecio filaginoides DC, tanto la var. *lobulatus* como la var. *filaginoides* presentan como principal constituyentes al α -terpineno y al p-cimeno (>39.5%) (86).

Senecio mustersii Speg. var. *mustersii*. El material proveniente de la patagonia argentina se muestran ricos en α -pineno (53.3%) y β -pineno (21.2%) (87)

Senecio nutans Sch. Bip. (*S. graveolens* Wedd.). α -Terpineno (>20.0%) y sabineno (>15.0%) (88; 89).

Aceites Esenciales

Senecio subpanduratus O. Hoffm. Para material proveniente de la patagonia sus principales componentes son: α -pineno, sabineno, β -pineno y terpinen-4-ol (22.1, 23.8, 11.9 y 10.2% respectivamente) (87)

Senecio subulatus Don. ex Hook. & Arn var. *salsus* (Griseb.) Cabrera. α -Pineno (17-31 %), p-cimeno (18-33 %) y α -terpineno (16-54 %). La var. *erectus* Hook. & Arn. γ -terpineno (53.6 %) (90).

Senecio viridis Phil. y *Senecio argophylloides* Phil. Canfeno (>52.7%) y α -tuyeno (>31.7%) (90).

Stevia achalensis Hieron. β -Cariofileno (12.8%) y el β -selineno (27.2%) (91).

Tagetes argentina Cabrera. (Z)-Ocimenona (43.6%) y (E)-ocimenona (40.4%) (92).

Tagetes filifolia Lag. (*T. anisata* Lillo.). Estragol (90%) (93). Anetol (62.0%) y estragol (35.0%) (29). En el área central de Argentina, la composición del AE de *T. filifolia* no mostró variabilidad.

Tagetes laxa Cab. Trans-tagetona (31.8%), cis-tagetona (23.5%), cis- β -ocimeno (20.4%) y trans- β -ocimeno (17.7%) (92).

Tagetes mendocina Phil. (E) β -Ocimeno, (Z)-tagetona, (E)-tagetona, (Z)-ocimenona, α -pineno y (E)-ocimenona (94).

Tagetes minuta L. (*T. glandulifera* Schr.). El AE presenta una gran variabilidad en su composición (95-103). Dentro de esta variabilidad se pueden diferenciar quimiotipos. Así, Zygadlo et al., (98) describen dos quimiotipos: cis-ocimeno y ocimenona, mientras que Gil et al., (103) describe tres quimiotipos a) (Z)- β -ocimenona, dihidrotagetona, (Z)-tagetona, (E)-, (Z)-tagetona y limoneno; b) dihidrotagetona y c) α -felandreno y (E)- β -ocimeno.

Tagetes riojana Ferraro. (E)-tagetona (40.3%) (104).

Tagetes terniflora H.B.K. Cis-tagetona (67.8%) y cis- β -ocimeno (18.0%) (105).

Tessaria absinthioides (Hook et Arn.) D.C. Kurina Sanz et al. (106) describen varios sesquiterpenos, tales como ácido tesarico, ácido ilicico entre otros. Oxido de cariofileno (12.2%), (E)- β -damascenone (8.6%) y γ -eudesmol (8.5%) (107).

Xanthium cavanillesii Schouw. (*X. australe* Millsp. et Shorff.). Limoneno (41.4%) (37).

Wedelia glauca (Ort.) Hoffman ex Hicken. Limoneno (38.0%), sabineno (23.9%) y α -pineno (22.0%) (108).

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Chenopodiaceae

Chenopodium ambrosioides L. Ascaridol (58.8%) (37). También se encontraron individuos cuyos AE presentan principalmente terpinoleno (46.1%) y δ -3-careno/ δ -2-careno (28.0%).

Chenopodium multifidum L. (*Roubieva multifida* (L.) Moq.). Ascaridol (67.5%) (37).

Chenopodium rigidum Lingelshein (*C. graveolans* Willd. var. *bargii* (Murn.) Aelles). Los hidrocarburos monoterpénicos son la fracción principal del AE con el 22.4% (37).

Dryopteridaceae

Polystichum montevidense (Spreng.) Rosenst. α -Pinenol (21.3%), α -terpineol (14.8%), pulegona (14.7%) y α -muroleno (10.2%) (109).

Euphorbiaceae

Croton parvifolius Mueller Arg. Elemicina (84.6%) (37).

Croton sarcopetalus Mueller. Arg. (*C. tucumanensis* Griseb.). Metil isoeugenol (80.1%).

Croton hieronymi Griseb. El AE de las hojas se caracterizo por la presencia de alcanfor (13.9%) y borneol (5.9%), mientras que en las raíces la γ -asarona (25.7%), borneol (19.0%), (E)-asarona (11.4%) y alcanfor (11.1%) representan los principales componentes (110).

Fabaceae

Adesmia boronioides Hook. Esquel-6-en-9-ona (19.1%), esquel-7-en-9-ona (12.5%), α -copaen-11-ol (8.5%), δ -cadineno (5.1%), 10-epi- γ -eudesmol (4.6%), 4 α -hidroxidihidroagarofurano (3.5%), 1-epi-cubenol (3.5%) y α -pineno (3.0%) (111).

Lamiaceae

Hedeoma multiflorum Benth. Limoneno (5.1-10.0%), pulegona (50.0%) y mentona (30.0%) (63). Mentona (30.0%), isomentona (10.0%) y pulegona (50.0%) (37). Mentona (14.1%) y pulegona (62.1%) (112).

Hyptis floribunda Briq., ex. Micheli. Biciclogermacreno (37.8%), γ -cadineno (17.9%) y δ -cadineno (10.7%) (113).

Hyptis mutabilis (Rich.) Briq. Presentan una química diferente sus AE dependiendo del área de colección. Así lo principales componentes son: alcanfor (14.3%), mircenona (14.8%), cis-dihidrocarvona (11.3%) y trans-dihidrocarvona (32.9%) (114). α -Pinenol (16.7%), α -felandreno (18.4%) y β -cariofileno (13.1%) (115). (E)-Cariofileno (14.7%), espatulenol (14.2%)

Aceites Esenciales

y germacreno D (11.1%) (116). β -Felandreno y el β -cariofileno (27.1 y 59.4% respectivamente) (117), son los principales terpenos para AE desde las Yungas.

Leonurus sibiricus L.. β -Cariofileno y el α -humuleno (35.2 y 22.1% respectivamente) (117, 118).

Lepechinia floribunda (Benth) Epling. (*Sphacele floribunda* Benth). Borneol (21.4%), β -cariofileno (15.1%) y ledil acetato (16.8%) (119). Fuselli et al., (120) describe 1,8-cineol (27.5%), canfeno (16.6%) y alcanfor (12.9%)

Lepechinia graveolens (Regel) Epling (*Sphacele acuminatum* Griseb.). Limoneno (12.0%), 1,8-cineol (15.0%) y linalil acetato (14.0%) (37).

Minthostachys mollis (H.B.K.) Griseb. (*M. verticillata* (Griseb.) Epling.). Mentona (29.3 – 64.2%) y pulegona (17.4 – 51.7%) (121-126). Otras composiciones que han sido descritas son: Lizzi y Retamar (127) carvona, Rojas y Usubillaga (128) piperitenona y Zygodlo et al., (129) timol, carvacrol y carvona.

Ocimum campechianum Mill. (Sin: *O. micranthum* Willd.). Elemicina, biciclogermacreno, (E)-cariofileno, metil eugenol, β -ocimeno (E), germacreno (D), β -ocimeno (Z). (130)

Salvia gilliesii Benth. β -Cariofileno (14.4%), germacreno D (11.4%) y biciclogermacreno (28.4%) (131).

Satureja boliviana (Benth.) Briquet (*Micromeria boliviana* Benth.). p-Cimeno (27.5%), linalol (12.5%), neril acetato (18.6%) y geranil acetato (11.8%) (37). Dambolena et al., (117) describe a la isomentona (33%) y la pulegona (25.3%) en material proveniente del NO de Argentina. De cualquier manera, Viturro et al., (132) describe como componentes más importantes del AE de *S. boliviana*, que crece en Jujuy, al γ -terpineno, β -cariofileno, germacreno-D, biciclogermacreno, 1,8-cineol y linalol.

Satureja odora (Griseb.) Epl. (*Micromeria odora* (Griseb.) Hier.). Pulegona (61.5%) (37). Pulegona (20.9%) y piperitona (27.6%) (105, 133).

Satureja parvifolia (Phil.) Epling (*Micromeria eugenioides* Griseb.). Piperitona, oxido de piperitona, oxido de piperitenona, piperitenona y mentol han sido encontrados en altos porcentajes (>15.0%) (132; 134-136; 105; 117). Carvacrol (34.0%) (137). De material proveniente de San Juan la composición presenta como mayoritarios a la piperitona (34.9%), piperitenona (27.3%), cis-piperitenona epoxido (15.0%) y piperitenona oxido (6.0%) (138).

Lauraceae

Laurelia philippiana Looser (*L. serrata* Phil.). Safrol (70.0%) (37; 67).

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Nectandra angustifolia (Schrad.) Wees et Mart. ex Nees. (*N. falcifolia* Castiglione). Los hidrocarburos monoterpenicos representan el 19.6%, mientras los oxigenados el 20.3% (37; 67).

Phoebe porphyria (Griseb.) Mez. El 1,8-cineol (10.5%), el β -cariofileno (19.3%) y el espatulenol (17.1%) representan los componentes más abundante en el AE (139).

Meliaceae

Cedrela fissillis Vell. Cedreno 80.0% (37).

Myrtaceae

Acca sellowiana (O. Berg) Burret. Espatulenol (24.4%), δ -cadineno (9.6%), β -terpineol (8.7%) y β -cariofileno (8.1%) (140).

Blepharocalyx salicifolius (Kunth) O. Berg. (*B. tweediei* (Hook. et Arn.) Berg var. *tweediei*). 1,8-Cineol (55.7%) (141). Verbenol, mirtenal, carvona, elimicina y anetol (142). Limoneno (10.8%), linalol (9.6%), mirtenal (11.7%) y verbenona (13.5%) (37; 67). Furlan et al., (143) describe al α - y β -pineno, 1,8-cineol, limoneno y al linalool como los principales componentes.

Blepharocalyx gigantea Lillo. El 1,8-cineol, β -pineno y viridiflorol componentes más importantes del AE (143).

Myrcianthes callicoma Mac Vaugh. Limoneno y 1,8-cineol (48.5%) y cedrol (10.0%) (37; 67).

Myrcianthes cisplatensis Camb. (*Blepharocalyx cisplatensis* (Camb.) Griseb.). 1,8-Cineol (37; 67; 144; 145).

Myrcianthes pungens (Berg.) Leg. (*Eugenia pungens* Berg.). 1,8-Cineol (13.5 – 45.8%) (37; 67; 145-147).

Myrcianthes pseudo-mato (Legr.) Mc. Vaugh. 1,8-Cineol (32.5%) y (E)-cariofileno (18.9%) (148).

Myrrhinium atropurpureum Schott var. *octandrum* Benth. α -Pineno (75.8%) (149).

Psidium luridum (Spreng.) Burret. (*Myrtus mucronata* Can.). α -Pineno (25.0%) y 1,8-cineol (60.0%) (37; 67).

Stenocalyx micheli (Lamarck) Berg. (*Eugenia uniflora* L.). Limoneno (10.4%), pulegona (11.4%), carvona (14.4%) y nerolidol (10.5%) (37; 67).

Poaceae

Los AE de *Bothriochloa* se caracterizan por una elevada concentración de sesquiterpenos oxigenados (150). (E,E)-Farnesol fue el mayoritario en *Bothriochloa alta* (Hitchc.) Henrard, *B. barbinodis* (Lag.) Herter, *B. eurylemma* M. Marchi & Longhi-Wagner, *Bothriochloa imperatoides*

Aceites Esenciales

(Hack.) Herter, *Bothriochloa laguroides* var. *laguroides* (DC.) Herter var. *laguroides*, *Bothriochloa meridionalis* M. Marchi & Longhi-Wagner, *Bothriochloa perforata* (Trin. ex Fourn.) Herter, *B. saccharoides* (Sw.) Rydb var. *saccharoides* y *Bothriochloa springfieldii* (Gould) Parodi.

El epi-a-cadinol fue el principal componente del AE en *B. edwardsiana* (Gould) Parodi.

Mientras que en *Bothriochloa exaristata* (Nash) Henrard, *Bothriochloa longipaniculata* (Gould) Allred & Gould, el sesquiterpeno más importante fue el γ -gurjunene. En *B. laguroides* var. *torreyana* (Steud.) M. Marchi & Longhi-Wagner fue el alloaromadendreno (41.7%).

Podocarpaceae

Podocarpus parlatoresi Pilg. Terpinen-4-ol (29.0%), germacreno D (17.7%) y α eudesmol (16.5%) (109).

Verbenaceae

Acantholippia deserticola (Phil.) Mold. (*A. punensis* Botta. *Lippia deserticola* Phil.). β -tuyona (92.0%) (37; 151).

Acantholippia salsoloides Griseb. (*Lippia salsoloides* (Griseb.) Briq.; *Lippia hastulata* (Griseb.) Hier.). β -Tuyona (80.0%) (37). *A. salsoloides* de la región fitogeográfica de las Yungas acumuló un alto contenido de p-cimeno (52.8%) y timol (46.8%), mientras que la población que se obtuvo de la región fitogeográfica de Monte de sierras y bolsones acumuló una alta concentración de α -tuyona (98.8%) (117).

Acantholippia seriphioides (A. Gray) Mold. (*Lippia foliolosa* Phil.; *Lippia seriphioides* A. Gray). Timol (93.6%) (37; 67). Fuselli et al. (152) describe timol (29.2%), p-cimeno (23.3%), carvacrol (23.3%) y γ -terpineno (11.0%).

Aloysia castellanosi Moldenke. Sabineno (44.8%), timol (17.8%) y espatulenol (12.8%) (153).

Aloysia catamarcensis Moldenke. Carvona (98.7%) (153).

Aloysia citriodora Palau (*A. triphylla* (L'Herit.) Britton; *Lippia triphylla* (L'Herit.) Kuntze; *Lippia citriodora* Kunth; *Verbena triphylla* (L'Herit)). El AE presenta una gran variabilidad en su composición. Geranial (19.8%), neral (18.5%), limoneno (13.0%) y nerolidol (12.0%) (154-157). 2,6- β -Oxido de cariofileno (158). 1,8-Cineol (12.4%) y geranial (9.9%) (159). Mircenona (36.5%) y α tuyona (13.1%) (160). Limoneno (14.8 – 18.6%), neral (6.0 – 8.0%) y geranial (11.0 – 19.0%) (161). Bellakhdar et al. (159) y Gil et al. (163) describen tres quimiotipos, con algunas pequeñas diferencias entre los autores, el primero caracterizado por una elevada

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

concentración de α -pineno y α -curcumeno, el segundo quimiotipo es caracterizado por una alta concentración de sabineno, α -tuyona y citronelal y el tercer quimiotipo presenta altos niveles de neral, geranial y limoneno, esta última forma química es la más representativa de esta especie. La población de *A. citriodora* del Departamento de Sanagasta (La Rioja) solo contiene altas concentraciones de α -tuyona (153). Duschatzky et al., (80) describe para San Luis α -tuyona (22.9%), cis-carveol (17.5%), carvona (13.2%) y limoneno (12.7%);

Aloysia gratissima var. *gratissima* (Gill. et Hook.) Tronc. (*A. lycioides* (Cham.) Schlecht.; *Lippia lycioides* (Chem.) Steud.). 1,8-Cineol (37; 67). Dambolena et al., (153) encuentra como compuestos principales al 1,8-cineol (45.5%), sabineno (8.3%), carvacril acetato (8.2%) y al espatulenol (8.7%) de material obtenido en el NO de Argentina. De cualquier manera, otros autores muestras como constituyentes principales al β -elemeno (35.7%); viridiflorol (33.6%); β -cariofileno (28%); α -tuyona (17.5%); 10-epi-cubebol (13.4%); biciclogermacreno (12.8%); (E)-nerolidol (11.6%) y germacreno D (10.1%) de muestras tomadas en Corriente (164). Mientras que Duschatzky et al. (80) y Bailac et al. (107) reportan al α -cadinol (>17.4%) como el principal constituyente de muestras colectadas en el área central oeste de Argentina. Esto nos permite sugerir la existencia de quimiotipos dentro de esta especie.

Aloysia polystachia (Griseb.) Mold (*Lippia polystachia* Griseb.). Los monoterpenos oxigenados representan el 85.6% del total del AE, su principal representante es la α -tuyona (68.9%) (80; 131).

Aloysia virgata var. *platyphylla* (Briquet) Moldenke (*A. virgata* var. *elliptica* (Briq.) Moldenke, *Lippia virgata* var. *platyphylla* Briq.). El AE proveniente de Corriente está constituido principalmente por sesquiterpenos (δ -elemeno: 4,6 – 8,9%; β -cariofileno: 16,3 – 18,1%; germacreno D: 16 – 27,1% y biciclogermacreno: 17,6 – 20,3%) (166). El material no mostró diferencias significativas en la composición de su AE, tanto por cambios ambientales como durante su desarrollo ontogénico (167).

Calamintha nepeta (L.) Savi, alta concentración de pulegona (168)

Lantana balansae Briquet. Limoneno (24.5%). Monoterpenos (68.3%) y sesquiterpenos (30.0%) (37).

Lantana canescens Kunth. Se caracteriza por ser un AE rico en sesquiterpenos, β -bisaboleno (4.4–9.3%), oxido de cariofileno (3.7–9.8%), (Z)- β -farneseno (8.8–13.9%) y α -muurolol (30.0–25.1%) (153).

Lantana tilcarensis Tronc. (E)- β -Farneseno (27.5%), germacreno D (26.8%) y α cadineno (9.6%) (153).

Aceites Esenciales

Lantana trifolia L. β -Elemeno (18.5%), α -humuleno (15.2%) y γ -cadineno (21.7%) (153).

Lantana xenica Mold. (E)-Cariofileno (35.2%) y γ -cadineno (13.3%) (169).

Lippia alba (Mill.) N.E. Br. (*L. geminata* Kunth). Presenta dos quimiotipos, el entrerriano con limoneno (25.0%) y piperitona (10.0 – 50.0%) y el santafesino con dihidrocarvona (40.0 – 50.0%), α pineno (10.0 – 15.0%) y alcanfor (20.0%) (37; 67; 170).

Lippia integrifolia (Griseb.) Hieron. (*L. turbinata* var. *integrifolia* Griseb.). Alcanfor (16.2%) y lippifoli-1(6)-ene-5-ona (16.7%) (131). Este AE se caracteriza por presentar algunos sesquiterpenos muy particulares, trans-africanan-1 α -ol, lippifoli-1(6)-en-5-ona, african-5-en-1 α -ol, β -caryophyllene oxide, 4,5-seco-africanan-4,5-diona, trans-africanan-1 α -ol, humuleno epoxido II, integrifolian-1,5-diona y lippifoli-1(6)-en-4 β -ol-5-ona (171)

Lippia junelliana (Mold.) Tron. cis-Dihidrocarvona (16.6%), mircenona (15.4%), alcanfor (10.5%) y limoneno (9.0%) (131). Piperitenona (24.9 – 34.0%) y geranial (15.3 – 22.9%) (172). También se encontraron los siguientes sesquiterpenos african-1-eno, africa-1,5-dieno, africanen-6-ol y asterisca-3 (15), 6-dieno (173). Se encontraron cuatro quimiotipos, a) ocimenona, b) limoneno-piperitenona, c) limoneno-oxido de piperitenona y d) dihidrocarvona (174).

Lippia laxibracteata Herzog. Timol (67.3%) (175).

Lippia turbinata (Griseb.). α -Tuyona (28.2%) (131). Limoneno (43.3-60.6%) y oxido de piperitenona (39.3-17.8%) (80). Ricciardi et al. (176) describe el compuesto lippiafenol en el AE de *L. turbinata* proveniente de Córdoba.

Lippia turnerifolia Cham. α -Humuleno (40.1%) y β -bisaboleno (22.0%) (117).

Verbena bonariensis L. y *V. litoralis* HBK. Fitol, la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona y el 1-hepten-3-ol son los componentes principales. (177)

Xeroaloyisia ovatifolia (Moldenke) Tronc. Contiene β -cariofileno, (E)-nerolidol, espatulenol y epi- α -cadinol (>10%) (117).

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

Bibliografía

1. Haagen Smit AJ. 1948. The chemistry, origin and function of essential oils in plant life. En *The essential oils*. (Gunther E ed). Van Nostrand Co. pp. 15 – 77.
2. Husnu Can Baser K. & Demirci F. 2007. Chemistry of essential oils. En *Flavours and Fragrances. Chemistry, bioprocessing and sustainability* (R.G. Berger ed.) Springer. pp 43-86.
3. Koroch A., Juliani HR & Zygadlo JA. 2007. Bioactivity of essential oils and their components. En *Flavours and Fragrances. Chemistry, bioprocessing and sustainability* (R.G. Berger ed.) Springer. pp 87-115.
4. Husnu Can Baser K & Buchbauer G. 2010. *Handbook of essential oils. Science, Technology, and Applications*. CRC Press.
5. Dewick PM. 2002. *Medicinal Natural Products*. J. Wiley & Sons.
6. Zygadlo JA & Juliani HR. 2003. Study of Essential Oil Composition of Aromatic Plants from Argentina. En *Recent Progress in Medicinal Plants. Phytochemistry and Pharmacology II*. (DK Majundar, JN Govil & VK Singh eds.). Studium Press. pp 273-291.
7. Bouvier F, Rahier A & Camara B. 2005. *Prog. Lipid Res.* 44, 357
8. Kirby J & Keasling JD. 2009 *Annu. Rev. Plant Biol.* 60, 335
9. Soo Kyung Oh, Kyung Hwan Han, Ryu SB & Hunseung Kang. 2000. *J. Biol. Chem.* 275, 18482.
10. Takanori Ambo, Motoyoshi Noike, Hirofumi Kurokawa & Tanetoshi Koyama. 2009. [J. Biosci. Bioeng.](#) 107, 620.
11. Rohdich F, Kis K, Bacher A & Eisenreich W. 2001. *Current Opinion Chem. Biology* 5, 535.
12. Wang G & Dixon RA. 2009. *PNAS* 106, 9914.
13. Phillips MA, Savage TJ & Croteau R. 1999. *Archives Biochem Bioph* 372, 197.
14. Schwab W., Williams DC & Croteau R. 2002. *J. Mol. Cat B Enz.* 19, 415.
15. Davis EM & Croteau R. 2000. Cyclization Enzymes in the Biosynthesis of Monoterpenes, Sesquiterpenes, and Diterpenes. En *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag. pp 54- 92.
16. Nagegowda DA, Gutensohn M, Wilkerson CG & Dudareva N. 2008. *The Plant Journal*, 1.
17. Schwab W, Williams DC, Davis EM & Croteau R. 2001. *Archives Biochem Bioph* 392, 123.
18. Poulose AJ & Croteau R. 1978. *Arch. Bioch. Bioph.*, 187, 307.
19. Yoko Iijima, Davidovich-Rikanati R, Fridman E, Gang DR, Bar E, Lewinsohn E & Pichersky E. 2004. *Plant Physiology*, 136, 3724

Aceites Esenciales

20. Haluk JP & Roussel C. 2000. *Ann. For. Sci.* 57, 819.
21. Haluk JP & Roussel C. 2003. *Ann. For. Sci.* 60, 271.
22. Thiel V, Brinkhoff T, Dickschat JS, Wickel S, Grunenberg J, Wagner-Döbler I, Simon M & Schulz S. 2010. *Org. Biomol. Chem.*, 8, 234.
23. Poulouise AJ & Croteau R. 1978. *Arch. Bioch. Bioph.*, 191, 400.
24. Fournet A, Rojas de Arias A, Charles B & Bruneton J. 1996. *J. Ethnopharm.* 52, 145
25. Lewinsohn E & Gijzen M. 2009. *Plant Science* 176, 161.
26. Takao Koeduka, Baiga TJ, Noel JP & Pichersky E. 2009. *Plant Physiology* 149, 384.
27. Vogt T. 2010. *Molecular Plant* 3, 2.
28. Raseetha Vani S, Cheng SF & Chuah CH. 2009. *Am. J. App. Sci.* 6, 523.
29. Abburra RE, Zygadlo JA, Grosso NR & Guzmán CA. 1990. *An. Asoc. Quím. Argentina* 78, 153.
30. Beck JJ & Shen Chieh Chou. 2007. *J. Nat. Prod.* 70, 891
31. Jihong Wang & De Luca V. 2005. *The Plant J.* 44, 606
32. Krammer GH, Bertram HJ, Bruning J, Guntert M, Lambrecht S, Sommer H, Werkhoff P & Kaulen J. 1996. New Sulfur-Bearing Compounds in Bhuch Leaf Oil. En *Flavour Science: Recent developments.* (Taylor AJ & Mottram DS eds). Royal Soc. Chemistry. Cambridge. pp. 38 - 49.
33. Perillo MA & Zygadlo JA. 2005. *Current Topics and Phytochemistry* 7, 89.
34. Phillips MA, Wildung MR, Williams DC, Hyatt DC & Croteau R. 2003. *Arch. Biochem. Bioph.* 411, 267.
35. Novak J, Bitsch C, Langbehn J, Pank F, Skoula M, Gotsiou Y & Franz CM. 2000. *Biochem. Syst. Ecol.* 28, 697.
36. Maestri DM, Labuckas DO and Zygadlo JA. 2002. *J. Essent. Oil Res.* 14, 293.
37. Retamar JA. 1986. Essential oils from aromatic species. In: Verghese J. ed. *On Essential oils, Synthite Inds. Chem. Pvt. Ltd. Kolenchery India.* pp 123-278.
38. Bernhard R y Wrolstad R. 1963. *J. Food Sci.* 28, 59.
39. González S, Guerra PE, Bottaro H, Molares S, Demo MS, Oliva MM, Zunino MP y Zygadlo JA. 2004. *Flav. Frag. J.* 19, 36.
40. Kolb K; Sánchez González F; Uliana RF; Ferreyra DJ; Martina P. 2010. X Simposio Argentino y XIII Simposio Latinoamericano de Farmacobotánica, poster.
41. Juliani HR, Zygadlo JA, Scrivanti R, de La Sota E y Simon E. 2004. *Flav. Frag. J.*, 19, 541.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

42. Pinto, SC, Leitão, GG, De Oliveira DR, Bizzo HR, Ramos DF, Coelho TS, Silva PEA, Leitão SG. 2009. *Nat. Prod. Com.* 4, 1675.
43. Cobos MI, Rodriguez JL, DePetre A, Spahn E, Casermeiro J, Lopez GA and Zygadlo JA. 2002. *J. Essent. Oil Res.* 14, 82.
44. Priestap HA, Van Baren CM, Lira PDL, Coussio JD, Bandoni AL. 2003. *Phytochemistry* 63, 221.
45. Muschietti L, Priestap HA, Bandoni AL, Vila R, Mundina M y Adzet T. 1997. *J. Essent. Oil Res.* 1, 83.
46. Priestap H, van Baren C, Di Leo Lira P, Prado H, Neugebauer M, Mayer R y Bandoni A. 2002. *Flav. Frag. J.* 17, 69.
47. Maia JGS, Da Silva MHL, Andrade EHA, Zoghbi MDGB, Carreira Léa MM. 2002 *Flav. Frag. J.* 17, 69.
48. Labuckas DO, Maestri DM, Grosso NR y Zygadlo JA. 1999. *Planta Med.* 65, 184.
49. Retta D, Gattuso M, Gattuso S, Di Leo Lira P, van Baren C, Ferraro G, Bandoni A 2009. *Bioch. Syst. and Ecol.* 36, 877.
50. Liendro MN, Uriburu ML, Viturro CI, Gil RR, Novara LJ, Fuente JR. 2007. *Biochem. Syst. and Ecol.* 35, 720.
51. Dustchatzky C.; Carrascull, A; Bailac, P. y Ponzi. M., van Barén, C.M.; Muschietti, L. V. y Coussio, J. D 2000. *Anales de SAIPA.* 125.
52. Laciari A, Vaca Ruiz ML, Carrizo Flores R, Saad JR. 2009. *Rev. Argentina de Microb.* 41, 226.
53. Zunino MP, Newton MN, Maestri DM y Zygadlo JA. 1998. *Planta Med.* 64, 86.
54. Zunino MP, Lopez M, Zygadlo JA y Lopez A. 2004. *J. Essent. Oil Res.* 16, 29.
55. Zunino MP, Lopez ML, Faillaci SM, Lopez AG, Espinar LA y Zygadlo JA. 2000. *Flav. Frag. J.* 151.
56. Zunino MP, Newton MN, Maestri DM y Zygadlo JA. 1997. *Flav. Frag. J.* 12, 405.
57. Retta D, GattusoM, Gattuso S, Di Leo Lira P, van Baren C, Bandoni A. 2009. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, 1379.
58. Hadad I, Zygadlo JA, Lima B, Derita M, Feresin GE, Zacchino SA y Tapia A. 2007. *J. Chilean Chem. Soc.* 52, 1186.
59. Malizia R, Cardell D, Molli J, Grau R, González S y Guerra P. 2005. *J. Essent. Oil Res.* 17, 103.
60. Cobos MI, Rodriguez JL, Oliva MM, Demo M, Faillaci SM y Zygadlo JA. 2001. *Planta Med.* 67:84.
61. Zunino MP, Newton MN, Maestri DM, Zygadlo JA y Ariza LA. 1998. *J. Essent. Oil Res.* 6, 651.

Aceites Esenciales

62. Malizia R, Cardell D, Molli J, González S, Guerra P y Grau R. 2005. *J. Essent. Oil Res.* 17, 194.
63. Fester GA, Martinuzzi FA, Retamar JA y Ricciardi AI. 1961. Aceites esenciales de la Republica Argentina. Academia Nacional de Ciencia, Córdoba, Argentina.
64. Oliva M, Zunino MP, López M, Soria YA, Ybarra FN, Sabini L, Biurrun F, Demo M, Zygadlo JA. 2007. *J. Essent. Oil Res.* 19, 509.
65. Biurrun F, Juliani RH, M.L. Lopez y J.A. Zygadlo. *J. Essent. Oil Res.* 2005. 17, 122.
66. Zunino MP, Newton MN, Maestri DM y Zygadlo JA. 1998. *Planta Med.* 64, 470.
67. Urdampilleta J., Amat A., Bidau C y Koslobsky N. 2005. *Bol. Soc. Arg. Bot.* 40, 101.
68. Zygadlo J, Maestri D y Guzman C. 1996. *Flav. Frag. J.* 11, 153.
69. Lancelle H, Giordano O, Sosa M y Tonn C. *Rev. Soc. Entomol. Argent.* 2009. 68, 329.
70. Zygadlo J, Lamarque A, Grosso N y Ariza Espinar L. 1995. *J. Essent. Oil Res.* 7, 77.
71. Bailac PN, Dellacasa A, Bernasconi H, Firpo NH y Ponzi MI. 2000. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 45, 207.
72. Priotti ZE, Zygadlo JA y Espinar LA. 1997. *J. Essent. Oil Res.* 3, 345.
73. Garcia M, Gonzalez-Coloma A, Donadel OJ, Ardanaz CE, Tonn CE, Sosa ME. 2007. *Biochem. Syst. and Ecol.* 35, 181.
74. Adams A, Rosella M, Spegazzini E, Debenedetti S. y De Kimpe N. 2008. *J. Essent. Oil Res.* 20, 521.
75. Duschatzky C, Almeida N, Colombres S y de Lampasona M. 2003. *J. Essent. Oil Res.* 15, 23.
76. Newton MN, Espinar LA, Grosso NR, Zunino MP, Maestri DM y Zygadlo JA. 1998. *Planta Med.* 64, 470.
77. Clemente S, Mareggiani G, Juárez B, Mendiondo M, van Baren C, Di Leo Lira P, Broussalis A, Bandoni A y Ferraro G. 2008. *J. Essent. Oil Res.* 20, 276.
78. Duschatzky C, Almeida N, Possetto M, Michis F, Scappini E, de Lampasona M y Schuff C. 2007. *Flav. Frag. J.* 22, 39.
79. Ruffinengo S, Maggi M, Fuselli S, Floris I, Clemente G, Firpo N, Bailac P y Ponzi M. 2006. *J. Essent. Oil Res.* 18, 704.
80. Duschatzky C, Martinez A, Almeida N y Bonivardo S. 2004. *J. Essent. Oil Res.* 16, 626.
81. Ruffinengo S, Maggi M, Faverin C, García de la Rosa S, Bailac P, Principal J y Eguaras M. 2007. *Zootecnia Trop.* 25, 63.
82. Viturro, C.I., De La Fuente, J. 2000 *Molecules* 5, 568.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

83. De Lampasona, M.E.P., Catalán, C.A.N., Gedris, T.E., Herz, W. 1997 *Phytochemistry* 46, 1077.
84. Arriaga, A.M.C., Cordeiro, F.C.V., Lima, J.Q., Vasconcelos, J.N., Feitosa, E.M.A., Andrade-Neto, M., Nascimento, R.F. 2006 *J. Essent. Oil Res.* 18, 693.
85. Labuckas DO, Zygadlo JA, Faillaci SM y Espinar LA. 1999. *Flav. Frag. J.* 14, 107.
86. Balzaretto VT., Arancibia A, Marchiaro A y Arce M.E. 2000. *Molecules* 5, 459.
87. Arancibia L, Naspi C, Pucci G, Arce M. 2010. *BLACPMA*, 9, 123.
88. Perez C, Agnese AM y Cabrera JL. 1999. *J. Ethnopharmacology* 1, 91.
89. De Feo, V., Soria, E.U., Soria, R.U. and Senatore, F. 2003. *Flav. Fragr. J.* 18, 234.
90. Dambolena SJ, Zunino MP, Erika E, Lucini EI, Biurrun F, Rotman A, Ahumada O y Zygadlo JA. 2008. *JEOBP*, 11, 623.
91. Zygadlo J, Rotman A, Perez Alonso MJ y Velasco Negueruela A. 1997. *J. Essent. Oil Res.* 9, 237.
92. Zygadlo JA, Abburra RE, Maestri DM, Guzmán CA, Grosso NR y L. Ariza Espinar. 1993. *Flav. Frag. J.* 8, 273.
93. Bohrmann H. y Youngken H. W. 1968. *Phytochemistry*. 1415-1416.
94. Lima B., Agüero MB, Zygadlo J., Tapia A., Solis C., Rojas de Arias A., Yaluffa G., Zacchino S., Feresin GE, Schmeda-Hirschmann G. 2009. *J. Chil. Chem. Soc.*, 54, 68.
95. Hethelyi E, Danos B y Tetenyi P. 1986. *Flav. Fragr. J.* 1, 169.
96. Hethelyi E, Danos B, Tetenyi P y Juhasz G. 1987. *Herb. Hungarica* 26, 145.
97. Craveiros AA, Matos FJA, Machado MIL y Alencar JL. 1988. *Perf. Flav.* 13, 35.
98. Zygadlo JA, Grosso NR, Aburra RE y Guzmán CA. 1990. *Biochem. Syst. Ecol.* 18, 405.
99. Baser HCK y Malyer H. 1996. *J. Essent. Oil Res.*, 8, 337.
100. Chalchat JC, Garry RP y Muhayimana A 1995. *J. Essent. Oil Res.*, 7, 375.
101. Thappa RK, Agarwal SG, Kalla NK y Kapoor R. 1993 *J. Essent. OH Res.*, 5, 375.
102. Lawrence BM. *Perfum. Flavor* 2000 25, 38.
103. Gil A, Ghera CM y Leicach S. 2000. *Biochem. Syst and Ecol.* 28, 261.
104. Zygadlo JA. 1995. *J. Essent. Oil Res.* 7, 319.
105. Zygadlo JA, Maestri DM y Ariza Espinar L. 1993. *J. Essent. Oil Res.* 5, 85.

Aceites Esenciales

106. Kurina Sanz, M.B., Donadel, O.J., Rossomando, P.C., Tonn, C.E., Guerreiro, E. 1997 *Phytochemistry* 44, 897.
107. Bailac P, Duschatzky C., Carrascull A, Ponzi M y Firpo N. 1998. *J. Essent. Oil Res.* 10, 85.
108. Firpo N, Bailac P, Dellacasa A y Ponzi M. 2005. *J. Essent. Oil Res.* 17, 401.
109. Labucka DO, López ML, Gurvich DE, Martini C, Zygadlo JA, Rotman A. y Ahumada O. 2005. *JEOBP*, 8, 183.
110. De Heluani, C.S., De Lampasona, M.P., Vega, M.I., Catalan, C.A.N. 2005 *J. Essent. Oil Res.* 17, 351.
111. González S, Bandoni A, van Baren C, Di Leo Lira P, Cerda-García-Rojas C y Joseph-Nathan P. 2004. *J. Essent. Oil Res.* 16, 513.
112. Koroch AR, Juliani HR (jr), Trippi VS y Juliani HR. 1999. *J. Essent. Oil Res.* 11, 165.
113. Lopez AG, Banchio E y Zygadlo JA. 2002. *J. Essent. Oil Res.* 14, 179.
114. Velasco Negueruela A., Perez Alonso MJ, Esteban JL, Guzman CA, Zygadlo JA y Espinar LA. 1995. *J. Essent. Oil Res.* 7, 22
115. Luz ALR, Zoghbi MGB, Ramos LS, Maia JGS y da Silva ML. 1984. *J. Nat. Prod.* 47, 745.
116. Oliva M, Demo M, Lopez A, Lopez ML y Zygadlo JA. 2006. *J. Herbs, Spices and Med. Plants* 11, 57.
117. Dambolena JS, Zunino MP., Rotman A., Ahumada O, Lucini EI, Biurrum F. y Zygadlo J.A. 2009. *J. Essent Oil Res.* 21, 405.
118. Almeida L, Delachieve M. y Marques M. 2005. *Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu*, 8, 35.
119. Velasco Negueruela A., Perez Alonso MJ, Esteban JL, Guzman CA, Zygadlo JA y Espinar LA. 1994. *J. Essent. Oil Res.* 6, 539.
120. Fuselli S, García de la Rosa S, Eguaras M y Fritz R. 2008. *J. Essent. Oil Res.* 20, 464.
121. Retamar JA y Mazzola EB. 1963. *Rev. Fac. Ing. Quím. Univ. Nac. Litoral Santa Fe, Argentina*, 32, 49.
122. Chebel, A.D.V., Koroch, A.R., Juliani, H.R., Trippi, V.S. 1998 *In Vitro Cellular and Developmental Biology - Plant* 34, 249.
123. Fester GA, Gargallo MA y Martinuzzi EA. 1948. *Rev. Fac. Quím. Ind. Agr.* 15, 3.
124. Fester GA, Martinuzzi EA, Retamar JA y Ricciardi AIA. 1956. *Bol. Acad. Nac. Cs. Cba*, 39, 375.
125. De Feo V, Ricciardi AL, Biscardi D y Senatore F. 1998. *J. Essent. Oil Res.* 10, 61.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

126. Ojeda M, Coirini R, Cosiansi J, Zapata R y Zygadlo J. 2001. *Plant Genetic Res. Newsletter* 126, 27.
127. Lizzi SM y Retamar JA 1975. *Riv. Ital. EPPOS* 57, 219.
128. Rojas RL y Usubillaga AN. 1995. *J. Essent. Oil Res.* 7, 211.
129. Zygadlo J, Maestri D, Lamarque A, Guzman C, Negueruela VA, Perez-Alonso M, Garcia Vallejos M y Grosso N. 1996. *Biochem. Syst. Ecol.* 24, 319.
130. Kolb KN; Le Vraux MA; Sánchez González F; Kolb E; Celaya L. 2010. X Simposio Argentino y XIII Simposio Latinoamericano de Farmacobotánica. Poster.
131. Velasco Negueruela A., Perez Alonso MJ, Guzman CA, Zygadlo JA, Espinar LA, Sanz J. y Garcia Vallejos MC. 1993. *J. Essent. Oil Res.* 5,513.
132. Viturro C, Molina A, Guy I, Charles B, Guinaudeau H y Fournet A. 2000. *Flav. Fragr. J.* 15, 377.
133. Fuselli, S.R., De La Rosa, S.B.G., Eguaras, M.J., Fritz, R. 2008 *J. Essent. Oil Res.* 20, 464.
134. Iglesias DIA y Retamar JA. 1978. *Riv. Ital. EPPOS*, 60, 548.
135. Iglesias DIA, de Viana MEL y Retamar JA, 1978. *Riv. Ital. EPPOS*, 60, 643.
136. Senatore F, Soria Urrunaga E, Soria Urrunaga F, Della Porta G y De Feo V. 1998. *Flav. Fragr. J.* 13, 1.
137. Muschietti L, van Baren C, Coussio J, Vila R, Clos M, Cañigüeral S y Adzet T. 1996. *J. Essent Oil Res.* 8, 681.
138. Luna, L., Lima, B., Tapia, A., Feresin, G.E., Duschatzky, C., Possetto, M., De Lampasona, M.P., Schuff, C. 2008 *J. Essen. Oil-Bearing Plants* 11, 106.
139. Lopez ML, Zunino M, Zygadlo J, Lopez A, Lucini E y Faillaci S. 2004. *J. Essent. Oil Res.* 16, 129.
140. Rotman A, Ahumada O, Faillaci S y Zygadlo JA. 2002. *JEOBP* 4, 2.
141. Dellacassa E, Lorenzo D, Mondello L y Dugo P. 1997. *J. Essent. Oil Res.* 6, 673.
142. Talenti EC, Thaer HA y Ubierno GO. 1984. *J. Nat. Prod.* 47, 905.
143. Furlán, R., Zacchino, S., Gattuso, M., Bradessi, P., Casanova, J., Vila, R., Cañigüeral, S. 2002 *J. Essent. Oil Res.* 14, 175.
144. Taher HA, Sandi MN, de Bongioanni MN y Talenti ECJ. 1983. *Essenz. Deriv. Agrum.* 53, 13.
145. Zygadlo J, Ariza Espinar L, Velasco-Negueruela A y Perez Alonso MJ. 1997. *Flav. Fragr. J.* 12, 297.
146. Torres C y Retamar JA. 1973. *Arch. Bioquim.* 18, 43.
147. Ubierno G, Taher HA y Talenti EC. 1986. *An. Asoc. Quím. Argent.* 74, 567.

Aceites Esenciales

148. Oliva MM, Demo MS, Zunino MP, Lopez ML y Zygadlo JA. 2002. *Pharmaceutical Biology* 40, 481.
149. Rotman A, Ahumada O, Demo M, Oliva M, Turina A, Lopez ML y Zygadlo JA. 2003. *Flav. Frag. J.* 18, 211.
150. Scrivanti R, Zygadlo JA y Anton A. 2009. *Biochem. Syst. Ecol.* 37, 206.
151. Rojo, L., Benites, J., Rodrigues, A., Venâncio, F., Ramalho, L., Teixeira, A., Feio, S., Do Céu Costa, M. 2006 *J. Essen. Oil Res.* 18, 695.
152. Fuselli S, García de la Rosa S, Eguaras M, Fritz R, Ndagijimana M, Vannini L y Guerzoni M. 2007. *J. Essent. Oil Res.* 19, 501.
153. Dambolena JS, Zunino MP, Lucini EI, Banchio E., Biurrun F, Rotman A, Ahumada O. y Zygadlo JA. 2010. *J. Essent. Oil Res.* 22, (en prensa).
154. Heganuer R. 1973. *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Virkhauer Verlag, Stuttgart, Germany, pp. 667- 669.
155. Montes P, Valenzuela L, Wilkomirsky T, Arrivé M. 1973. *Planta Med.* 23, 119.
156. Pasquale L y Costa de Pasquale R. 1976. *Essenz. Dervi. AGrum.* 46, 293.
157. Rojas LB, Velasco J, Diaz T, Gil Otaiza R, Carmona J, Usubillaga A. 2010. *BLACPMA*, 9, 56.
158. Kaiser R y Lamparsky D. 1976. *Helv. Chim. Acta* 59, 1803.
159. Bellakhdar J e Idrissi IA, 1964. *J. Essent. Oil Res.* 6, 523.
160. Zygadlo JA, Lamarque AL, Maestri DM, Guzman CA, Lucini EI, Grosso NR y Ariza Espinar L. 1994. *J. Essent. Oil Res.* 6, 407.
161. Ozek T, Kirimer N, Baser KHC y Tumen G. 1996. *J. Essent. Oil Res.* 8, 581.
162. Bellakhdar J, Idrissi IA, Canigueral S, Iglesias S y Vila R. 1994. *J. Essent. Oil Res.*, 6, 523.
163. Gil A, van Baren CM, di Leo Lira PM y Bandoni AL. *J. Agric. Food Chem.* 2007. 55, 8664.
164. Ricciardi GAL, van Baren CM, Lira PDL, Ricciardi AIA, Lorenzo D y Bandoni AL. 2006). *Flav. Fragr. J.*, 21, 698.
165. Velasco Negueruela A., Perez Alonso MJ, Guzman CA, Zygadlo JA, Espinar LA, Sanz J. y Garcia Vallejos MC. 1993. *J. Essent. Oil Res.* 5,319.
166. Ricciardi, G. Torres, AM, van Baren, C, Di Leo Lira, P, Ricciardi, AIA, Dellacassa, E. Lorenzo, D y Bandoni, AL; 2005. *Flav. Fragr. J.*20,645.
167. Ricciardi G, Torres A, Bandoni A, Dellacassa E y Ricciardi A. 2008. *JEOBP* 11, 252.
168. Velasco-Negueruela A., Pérez-Alonso MJ, Esteban JL, García Vallejo MC, Zygadlo JA, Guzmán CA y Ariza Espinar L. 1996. *J. Essent. Oil Res.* 8, 81-84.

CAPITULO 1: Los aceites esenciales

169. Juliani HR, Biurrun F, Koroch A, Oliva M, Demo M, Trippi V y Zygadlo JA. 2002. *Planta Med.* 68, 762.
170. Ricciardi, G., Ciccio, J.F., Ocampo, R., Lorenzo, D., Ricciardi, A., Bandoni, A., Dellacassa, E. 2009 *Natural Product Communications* 4,853.
171. Coronel A, Cerda-García-Rojas C, Joseph-Nathan P y Catalán C. 2006. *Flav. Frag. J.* 21, 839-847
172. Juliani HR (jr), Trippi VS, Juliani HR y Espinar LA. 1994. *An. Asoc. Quím. Argent* 82, 53.
173. Fricke C, Hardt IH, Konig WA, Joulain D, Zygadlo JA y Guzmán CA. 1999. *J. Nat. Prod.* 62, 694.
174. Juliani HR (Jr.), Koroch AR, Juliani HR, Trippi VS and Zygadlo JA. 2002. *Biochem. Syst. Ecol.* 30, 163.
175. Juliani HR (Jr.), Biurrun F, Koroch A, Juliani HR y Zygadlo JA. 2000. *Planta Med.* 66,567-568.
176. Ricciardi AIA, Pipet NV, Fonseca LR, Veglia JF y Lancelle HG. 1981. *FACENA* 4, 163-168
177. Rodriguez Morcelle MI, Rossi AL, Gattuso MA y Apóstolo NM. 2010. X Simposio Argentino y XIII Simposio Latinoamericano de Farmacobotánica. Poster.

Aceites Esenciales