

El pelitre español

"*Pyrethrum cinerariaefolium*" Vis.

Por

Obdulio Fernández y Carlota Capdevila

El cultivo del pelitre se ha extendido rápidamente por toda España, pero no se conoce dato alguno referente a su riqueza en principios insecticidas.

Se iniciaron los cultivos de pelitre de Dalmacia por iniciativa de un industrial francés, M. Caulet (1), en 1892, efectuándose un ensayo práctico en el Parque de Barcelona, donde se cultivaron semillas importadas directamente de Dalmacia, y más tarde, en 1894, se sembró una hectárea de terreno en Granollers, con resultados tan satisfactorios que después de diez años se hicieron las primeras plantaciones industriales en Aragón, en la provincia de Huesca, cerca de Jacá, y en 1907 se cultivó en Tarragona, extendiéndose después por Aragón y Andalucía, merced a la campaña reiterada del profesor de la Universidad de Granada doctor Serrano.

A la propiedad insecticida del pelitre se ha añadido en los últimos años otra derivada de ella, cual es la parasiticida interna; de aquí que se emplee, a lo que parece con cierto éxito, para combatir *Ascaris lumbricoides*, *Trichocephalus* y *Taenia*. En cuanto a la parasiticida externa, debe mencionarse el empleo de emulsiones de piretrina para tratar la sarna producida por *Sarcoptes*.

Además de los aspectos indicados existe otro importante para los países en que se desarrollan los mosquitos: el pelitre es un buen larvicida, no en forma de polvo, sino en extractos obtenidos con disolventes

(1) Tests Doctoral, Uni. Montpellier, por M. Angelin, págs. 28-31

neutros. Los estudios de Gingsburg (2) acreditan a los extractos de pelitre como eficaz larvicida, que podrían ensayarse en las diversas formas propuestas por el autor, en las regiones palúdicas nacionales, por los organismos del Estado.

La agricultura, o más bien la fitoterapéutica, han ampliado el uso del pelitre a la defensa contra las epidemias de que son víctimas los vegetales que utilizan el hombre y los animales para la alimentación. El ingeniero francés Robin ha roto una lanza en pro del pelitre nacional, suplantado por el polvo de *Derris* y las preparaciones rotenonadas. En 1936 escribe que se empleó el pelitre largamente contra la *Doryphora* de las patatas y contra los gusanos de los racimos de uvas, así como para combatir los *Eudemis* y los *Cochylis*, solo y mezclado con polvo de *Derris*.

No hay grandes diferencias en las cifras de piretrinas que contienen las muestras españolas con las exóticas, a pesar de las discrepancias de los procedimientos analíticos; pero existe la posibilidad de mejorar las cualidades del polvo comercial y de los extractos y de exaltar la síntesis natural de las piretrinas por medio del cultivo en distintos terrenos y abonos.

En muchos países productores se han hecho campañas nacionales para la mejora de la industria pelitrera y los Gobiernos han solicitado información de los más hábiles técnicos de otros países, al objeto de mejorar las cualidades del pelitre, previo estudio de los terrenos a cultivar, de los métodos de recolección y desecación y del empaquetado para la finalidad comercial.

Quede consignado que la causa impulsora de este estudio fué ver en la realidad que las muestras de origen nacional eran de menos eficacia insecticida para las moscas que las ya acreditadas extranjeras, en particular las del Japón.

II.—LA EDAD DE LAS FLORES

Ha sido mucho tiempo creencia muy generalizada, y comunicada a uno de nosotros en conversación por un especialista, que el pelitre debe recogerse cuando los capullos florales no se han abierto. Sin em-

(2) "Pyrethrum as a mosquito larvicide". Proce. 17 th An. Meet. N. J. Mosquito Extermin Assoc., 1930, pág. 57.

bargo, investigaciones subsiguientes han llevado a los agricultores al convencimiento de que las flores tienen más abundancia en piretrinas cuanto más desenvueltas se hallen, y en el libro tan conocido de Gnadinger, "Pyrethrum Flower", se exhibe en la página 112 una magnífica fotografía de flores en tres grados de desarrollo, en la que se señala como más adecuada para la recolección la más desarrollada.

Del estudio hecho por varios especialistas ingleses y norteamericanos se infiere que la cantidad de piretrinas va creciendo durante la maduración.

* * *

Con flores abiertas del pelitre de la Casa de Campo de Madrid, conservado cuatro años, se han obtenido unas cifras de piretrinas bastante análogas a los pelitres más acreditados de Europa, sin agregarles antioxisgenos ni sustancias conservadoras.

Las muestras de la provincia de Primorska (Yugoslavia) son las más abundantes en piretrinas, casi siempre en números próximos al 8 por 1.000, según datos publicados por Gnadinger y Corl.

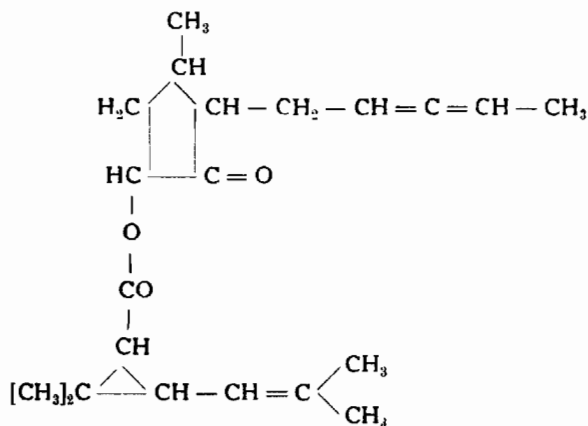
Las españolas, analizadas según la técnica de estos investigadores, son menos ricas en piretrinas, exceptuándose las de la Casa de Campo de Madrid, que pueden rivalizar en este aspecto con ellas. Tienen, sin embargo, más piretrinas que las procedentes de Rusia, Bulgaria y Suiza.

Como es sabido, las muestras del Japón en todas las cosechas superan a las europeas por su peso en piretrinas, casi siempre superior al 10 por 1.000. Algunas plantas de Kenya (Africa) han dado cifras próximas al 14,4 por 1.000.

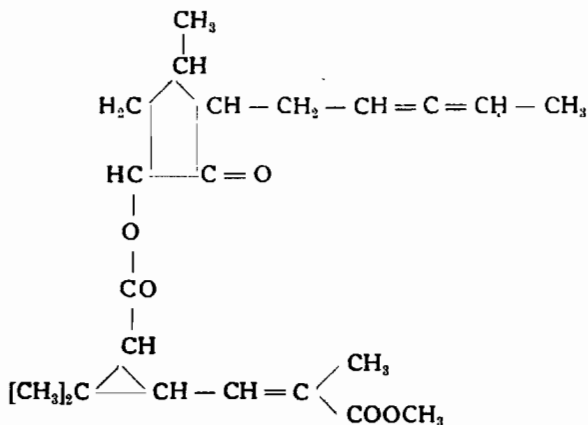
III.—COMPOSICION QUIMICA

La composición química de los principios activos del pelitre fué determinada por Staudinger y Rucizka, quienes dieron el nombre de piretrinas a los principios activos. Son éstos ésteres del alcohol cetónico piretrolona, cuya estructura responde a la metil-pentabienil-ciclo-pentanolona, la primer sustancia de naturaleza alénica hallada en produc-

tos naturales con los ácidos crisantemo-carboxílicos, sustancias de constitución ciclopropánica, formando la piretrina I (I) y la piretrina II (II).



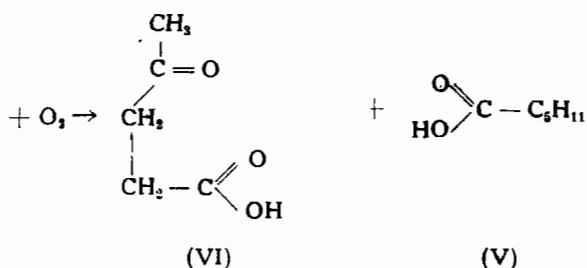
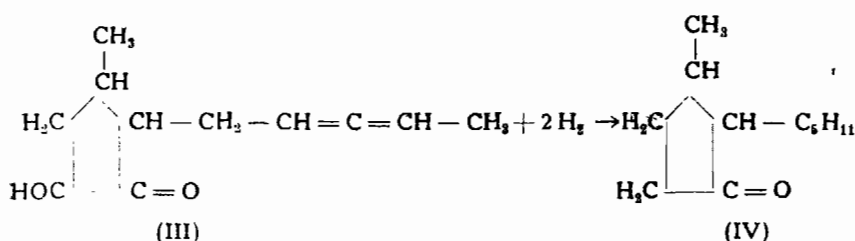
(I)



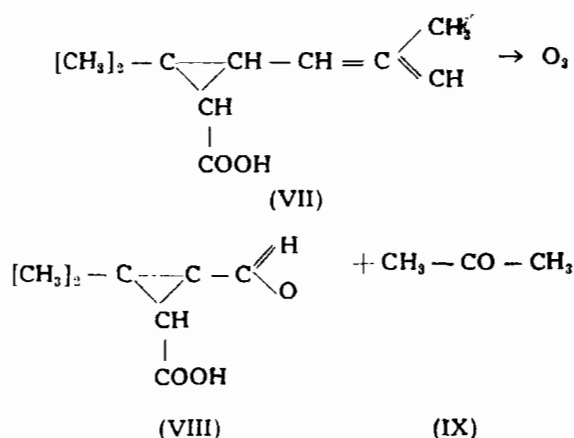
(II)

La saponificación de la mezcla de semicarbazonas produce la piretrolona y dos ácidos diferentes, juntamente con el éster unimetílico del ácido crisantembicarboxílico.

La piretrolona III en disolución alcohólica se reduce con hidrógeno y da tetrahidropiretrolona (IV), que oxidada con permanganato en frío origina ácidos caproico (V) y levulínico (VI), lo cual demuestra que el grupo —CO— no es unión de la cadena lateral.



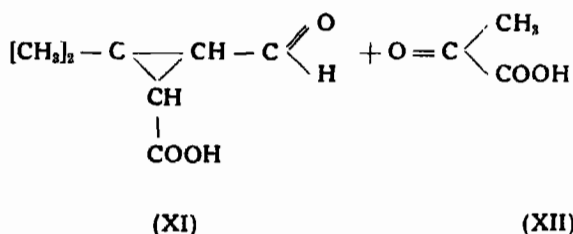
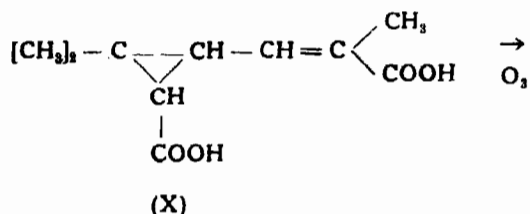
El ácido crisantemomonocarboxílico (VII) es líquido dextrógiro. Reducido por el hidrógeno produce el ácido 2.2. dimetil-3-isobutil-ciclo-propano-1-carboxílico. Oxidado con ozono produce 1-trans-carónico (VIII) y acetona (IX).



El ácido crisantemo monocarboxílico es, por consecuencia, el dimetil-isobutil-ciclopropano-carboxílico. Se volatiliza en corriente de vapor de agua.

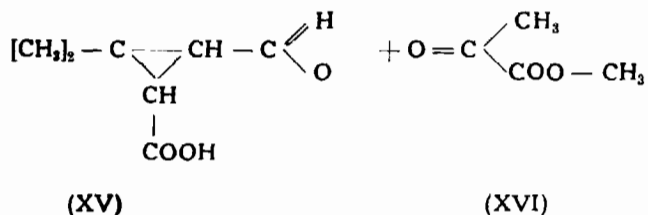
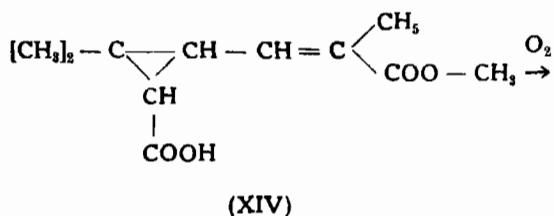
El segundo ácido obtenido es el crisantemo dicarboxílico (X), sólido destrógiro; no es reductible por el hidrógeno y oxidado con ozono

produce ácidos 1-trans-carónico (XI) y pirúvico (XII) al romperse la cadena isobutilica.



Este ácido no se encuentra libre en las flores, pero se obtiene en la saponificación de los ésteres metílicos.

El tercer compuesto ácido obtenido es el éster-monometílico del ácido crisantémico-dicarboxílico (XIV), líquido destrógiro; oxidado con ozono produce ácido I, transcarónico (XV), y el éster metílico del ácido pirúvico (XVI).



Gracias a este dato se fija la posición del carboxilo esterificado $\text{COO} \cdot \text{CH}_3$.

IV.—ELECCION DEL PROCEDIMIENTO ANALITICO

El número de procedimientos de análisis para el pelitre, desde la fecha en que Staudinger y Ruzicka establecieron la constitución de las piretrinas, cada año se hace más variado, lo cual prueba que no hay entre todas las técnicas una que se acomode a las necesidades de la práctica diaria. Por este motivo, antes de emprender el estudio analítico de las muestras de flores de pelitre existentes en España, creimos útil la compulsa de las diversas técnicas, comparando las cifras obtenidas en cada una de ellas.

Los procedimientos de análisis pueden agruparse según la idea directriz que sirvió de base para la técnica.

Primer grupo.—El de los fundados en la estructura cetónica de la piretrolona y en su capacidad para formar semicarbazonas; idea que se debe a Staudinger y Ruzicka. Por extensión de la idea, el grupo carbonílico puede formar hidrazonas, para-nitrofenilhidrazonas y 2,4-dinitrofenilhidrazonas.

Segundo grupo.—La piretrolona es un alcohol cetónico, estilo de la benzoína; por tanto, después de aislada de su combinación con los ácidos crisantemocarboxílicos, ofrece cualidades reductoras que se apreciaron frente al reactivo de Fehling. Por este motivo, el grupo se titula de procedimientos *fundados en la reducción*.

Tercer grupo.—De igual modo que se pueden practicar condensaciones diferentes sobre la molécula de las piretrinas por el CO de la piretrolona, es posible aislar en suficiente grado de pureza, y previa saponificación, los ácidos formadores de las piretrinas, unas veces juntos los dos crisantemocarboxílicos, apreciándose así el contenido total en piretrinas de la flor, y otras separando del conjunto de los ácidos; uno, el I, por destilación en corriente de vapor de agua, y el otro, el II, extrayéndole del residuo no destilado por medio de un disolvente a propósito.

Cada uno de los procedimientos es susceptible de cambio en las técnicas aisladas de evaluación de los componentes de las piretrinas.

PRIMER GRUPO

Método de Staudinger y Harder (3).

Después de haber sido determinada la constitución química de los polvos de pelitre en 1924 por Staudinger y Ruzicka (4), se publicó en 1927 el primer método químico de evaluación debido a Staudinger y Harder. Fundándose los autores en que las sustancias que tienen en su molécula un grupo —CO— forman con la semicarbacida, semicarbazonas insolubles, la piretrolona debía producir un compuesto cristizable, insoluble y ponderable; pero se forma un aceite resinoso, que al cristalizar arrastra variedad de sustancias tales, que no puede, por tanto, el método ser gravimétrico y hay necesidad de convertirlo en gasométrico o recurrir a la determinación del nitrógeno en la masa oscura separada; por tal causa omitimos la descripción de la técnica.

A) Pelitre de secano, cosecha 1935. Casa de Campo. Madrid. Flores abiertas.

Primera extracción:

- 1.ª Piretrinas en 1.000 gr. de polvo, 3,412 gr.
- 2.ª Cantidad de piretrinas en 1.000 gr., 3,1531 gr.

Segunda extracción:

- 1.ª Cantidad de piretrinas en 1.000 gr., 2,9717 gr.
- 2.ª Cantidad de piretrinas en 1.000 gr., 2,5932 gr.

B) Pelitre de Granada. La muestra analizada es un polvo amarillo claro, algo verdoso y muy fino. Nos fué remitido por el profesor Serrano.

- 1.ª Cantidad de piretrinas en 1.000 gr., 2,219 gr.
- 2.ª Cantidad de piretrinas en 1.000 gr., 2,68 gr.

El procedimiento es largo, necesita grandes cantidades de material y conduce a números bajos, porque se trata de un modo de aislamiento que es difícil de transportar al terreno del análisis.

Queda indicado que la formación de semicarbazonas presupone la

(3) Acad. Sci. Fennica. A. 29 núm. 18, 1-14-1924.

(4) "Helv. Chim. A.", 1924, 7.177.

de hidrazonas sin sustituir y sustituidas. Una de las últimas es la paranitrofenilica, que cita Ripert en uno de sus trabajos de crítica (5).

En general, resulta más ventajoso el empleo de hidracinas de mayor grado de sustitución, y al efecto se utilizó sin éxito la 2.4 binitrofenilhidracina para evaluar piretrolona por M. Castillo (6). No se detalla en esta Memoria la técnica para la condensación con la piretrolona, por lo que nos vimos compelidos a ensayarla con el reactivo Fernández Socias (7).

Y en alcohol butílico y sin ácido sólo hemos conseguido resultados idénticos a los de M. Castillo, o sea una hidrazona espesa e incristalizable que no se puede pesar. Por lo tanto, el procedimiento obligaría, como en la semicarbazona, a una cuantitativa de nitrógeno, que es justamente lo que alarga la técnica de un modo innecesario.

SEGUNDO GRUPO

Método de reducción de Gnadinger y Corl (8).

La serie de métodos de reducción podía iniciarse con el de Totu, fundado en el empleo del reactivo de Fehling, y practicando el análisis en los términos usuales. Advertidos ya de que el camino es inexacto, porque no hay seguridad en el final de la reducción, se ha prescindido de él.

Los autores fundaron su técnica en el poder reductor de la piretrolona, por su condición de alcohol-cetona, ya mencionado por Staudinger y Harder; por tener las piretrinas esta misma propiedad, quisieron utilizarla como se hace en los azúcares reductores, así como la disolución alcalina de hidrato cúprico (reactivo de Fehling); pero como aquí el método no puede ser gravimétrico, porque la cantidad de piretrina es muy pequeña, utilizaron ellos el método colorimétrico de Folin para determinar glucosa en sangre. En este método, para determinar piretrinas en disolución alcohólica, se emplea el tubo Folin, modificado por Benedit, que es un tubo de una capacidad determinada para evitar la oxidación del óxido cuproso: la de la bola es 15,5 cm.³, y la de la parte estrecha, de 4,5 cm.³.

(5) "An. Falsification", 1931, 24, 325.

(6) Tesis Doctoral, Madrid, 1935, pág. 26.

(7) "Revista de la R. Academia de Ciencias", 1941, 35, 75.

(8) "Am. Chem. Society", 1929, 51, 3.054.

Técnica.—Se extraen 10 gr. de polvo de pelitre con éter de petróleo de punto de ebullición bajo, en un Soxhlet durante ocho horas. Se enfría la disolución, cuyo volumen ha de ser inferior a 100 cm.³ a 20°, y se deja a esta temperatura media hora o toda la noche. Se filtra por un filtro de poro fino en un vaso de 400 cm.³, de boca ancha, añadiéndole 0,6 gr. de arena pura y calcinada y se evapora a una temperatura inferior a 75°. Desaparecidos los últimos vestigios del disolvente, se traslada el residuo con alcohol de 95° caliente, exento de aldehído, a un frasco de 100 cm.³ (previamente marcados los 80 cm.³), usando suficiente alcohol para completar el volumen a 80 cm.³; a la disolución caliente se le añade con una pipeta 15 cm.³ de otra de acetato de plomo básico, y se completan 100 cm.³ con alcohol caliente, agitando fuertemente el frasco y enrasando de nuevo con alcohol. Se filtra, y al filtrado se le añaden 2 gr. de carbonato sódico anhidro para precipitar el plomo; se deja quince minutos, agitando de vez en cuando, y se filtra. Inmediatamente, del líquido filtrado se colocan 10 cm.³ en un tubo de Folin y se añaden con una pipeta 6 cm.³ de la disolución alcalina de Cu (OH)₂ preparado así: Disuélvase 2,5 gr. de SO₄Cu . 5 H₂O en 100 cm.³ de agua templada; enfriese una vez disuelto. Disolver 5 gr. de tartrato NaK y 7,5 gr. de NaOH de (96 por 100 de NaOH) separadamente en 100 cm.³ de agua fría. Llévense las disoluciones a un frasco de 500 cm.³ de volumen, mézclese y complétese éste. La disolución sólo es estable siete días. Mézclese agitando y teniendo cuidado de que quede líquido en la parte estrecha del bulbo del tubo de Folin.

En otro tubo se miden 10 cm.³ de la disolución tipo de glucosa (que contenga 2 mlg.) y se añaden 6 cm.³ del reactivo cúprico. Puestos los tubos verticales en un baño a la temperatura de 78° durante cuarenta y cinco minutos, se separan del baño, se enfrían a 20° y se le añade con una pipeta a los dos tubos 10 cm.³ del reactivo de Folin, dejándolos verticales tres minutos; se tapan los tubos y se mezcla bien el contenido, que se traslada a un frasco de 100 cm.³, completando con agua el volumen. Se filtra el problema a través de un Gooch con una capa gruesa de asbesto, usando débil succión. Compáranse al mismo tiempo en un colorímetro Duboscq las disoluciones y por la lectura de la escala se calcula la glucosa equivalente, y leyendo en la tabla de los autores el número correspondiente a la cifra de dextrosa se tiene la de piretrina. Para los cálculos hemos hecho siempre cinco lecturas y se ha tomado la media.

El reactivo de Folin se prepara disolviendo 150 gr. de molibdato

sódico bihidratado en 30 cm.³ de agua, para agregar sobre la disolución obtenida 2 cm.³ de bromo, agitando. Luego de disuelto éste, se adicionan 225 cm.³ de ácido fosfórico y seguidamente 150 de ácido sulfúrico al tercio. Antes de mezclar 75 de ácido acético y de completar un litro de agua, se expulsa el exceso de bromo pasando con lentitud una corriente de aire.

A) Pelitre de secano, Casa de Campo, Madrid.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	7,93 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	8,03 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	8,93 gr.

B) Pelitre de Granada. (Esta muestra y las siguientes las proporcionó el farmacéutico señor Albesa Sanz, cultivador del pelitre en Zaragoza.)

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	4,94 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	5,06 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	5,11 gr.

C) Pelitre de Aragón, flores abiertas.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,10 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,11 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,22 gr.

D) Pelitre de Aragón (finca "El Carrascal", flores abiertas).

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,05 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,23 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,30 gr.

E) Pelitre de Cataluña, en polvo fino.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	3,75 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	3,97 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	4,44 gr.

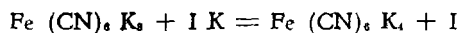
El procedimiento, aparte de la extracción, no es más complicado que una colorimetría de glucosa en sangre, técnica que es familiar a muchos profesionales. Como es resultante de muchísimos ensayos, es necesario atenerse estrictamente a las prescripciones que se mencionan respecto a la temperatura del baño y preparación de la disolución cúprica.

Como todos los procedimientos físicos, tiene el error personal, y, como análogo a un procedimiento de aplicación a la clínica, es cómodo. Las cifras obtenidas son mayores que con la técnica de Staudinger, pero más pequeñas que con otros procedimientos.

Método de Martin y Tattersfield (9).

Por analogía con el método anterior, en que se busca una semejanza con la reducción del óxido cúprico, estos autores describen un nuevo método muy rápido, empleando pequeñas cantidades de material, una cabezuela floral, por ejemplo. Estilo de micrométodo, es una adaptación del de Hagedorn y Jeusen para determinar la glucosa sanguínea (10) suficientemente sensible para volumetría de pequeñas cantidades de piretrina.

La reducción parcial de una disolución alcalina de ferricianuro potásico, 1,648 gr. por litro de agua, se efectúa por medio del grupo CHOH-CO — de la fracción de piretrolona de la molécula de las piretrinas. Averiguase la reducción por la medida del volumen de ferricianuro antes y después de la reacción, liberando el I equivalente de yoduro potásico, con disolución de tiosulfato sódico.



Técnica.—0,5 gr. de polvo se extraen con éter de petróleo de punto de ebullición de 40° a 50° en un Soxhlet; el disolvente se separa a baja temperatura en corriente de anhídrido carbónico, y las últimas porciones, en un desecador de vacío; el residuo se extrae varias veces con alcohol absoluto, calentando en baño de agua hirviendo. A esta disolución alcohólica se la depura de la pequeña cantidad de proteína que pueda contener, añadiendo 1 cm.³ de Na OH, 0,1 N y 4 cm.³ de otra de sulfato de cinc, agitando en baño de agua. Al líquido resultante frío a 20° se añade 25 cm.³ de alcohol absoluto, se agita y se deja vertical; se filtra por papel analítico, en un matraz de 50 cm.³, y se completa con alcohol absoluto el volumen.

Para la valoración se toman, medidos exactamente, 2 cm.³; se colocan durante cuarenta y cinco minutos sobre un baño maría hirviendo con 10 cm.³ de disolución alcalina de ferricianuro potásico reciente-

(9) G. B. Gnadinger: "Pyrethrum Flowers", pág. 55.

(10) Suárez Peregrín: "Manual técnico de análisis clínicos", pág. 252.

mente preparado, en un tubo de Folin. El líquido frío se traslada a un matraz cónico y se evalúa inmediatamente el exceso de ferricianuro por el yodo que deja en libertad al añadir 10 cm.³ de solución IK en sulfato de cinc (el sulfato cáncico evita el retroceso de ferrocianuro a ferricianuro en presencia del yodo) y 10 cm.³ de ácido acético al 3 por 100; el I liberado se valora con tiosulfato, usando engrudo de almidón para ver el final de la reacción.

Se hace al mismo tiempo y en las mismas condiciones un ensayo en blanco, colocando en otro tubo 10 cm.³ de la disolución alcalina de ferricianuro potásico y 2 cm.³ de alcohol de 80°.

1 cm. de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N. equivale a 0,000862 gr. de piretrina.

Nosotros modificamos el método convirtiéndolo en un macrométodo, extrayendo 10 gr. de polvo.

A) Pelitre de secano. Casa de Campo, Madrid.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	8,93 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	9,15 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	9,25 gr.

B) Pelitre de Aragón.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,17 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	6,52 gr.
3.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	7,24 gr.

C) Pelitre de Cataluña.

1.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	4,99 gr.
2.º Ensayo.—Piretrinas totales por 1.000	5,02 gr.

TERCER GRUPO

EVALUACIÓN DE LOS ÁCIDOS CRISANTEMOCARBOXÍLICOS

Método de Wilcoxon (11).

Este es un método rápido de valoración, que se funda en la saponificación y formación de la sal soluble de bario del ácido monocarboxílico, en la descomposición de esta sal y medida del ácido, des-

(11) W. Fischer: "Zeit. Analy. Chem.", 1938, 18, 113.

tilado en corriente vapor, por una alcalimetría. No se evalúa, por tanto, más que la piretrina I.

Técnica.—15 gr. de polvo de pelitre se extraen en un Soxhlet con éter de petróleo de ebullición (30° a 50°), durante ocho horas como minimum; se evapora el éter a temperatura inferior a 60°, al residuo se le añaden de 10 a 15 cm.³ de NaOH alcohólica 0,5 N, y se tiene en reflujo de una a dos horas; se añaden después de frío 150 cm.³ de agua destilada y se traslada a un vaso de 250 cm.³; se agregan un gramo de tierra de infusorios o de caolín y 10 cm.³ de cloruro bórico al 10 por 100; se completan a los 250 cm.³ de agua destilada, y sobre 200 cm.³ del filtrado se vierte 1 cm.³ de ácido sulfúrico concentrado y se destila en corriente de vapor recogiendo 150 cm.³.

Estos se extraen en un embudo de separación varias veces con éter de petróleo puro, que se lava con unos centímetros cúbicos de agua destilada, y se evapora el éter en el residuo. Se evalúa la acidez con sosa 0,02 N., usando fenolftaleína como indicador: 1 cm.³ de NaOH 0,02 N. equivale a 6,6 mg. de piretrina I.

A) Pelitre de secano. Casa de Campo, Madrid.

1.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 20,52 cm. \times 6,6 = 135,43 mlg. = 9,02 gr. P. I. por 1.000.

2.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 21,8 cm. \times 6,6 = 143,88 mlg. = 9,59 gr. P. I. por 1.000.

3.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 19,97 cm. \times 6,6 = 131,80 mlg. = 8,78 gr. P. I. por 1.000.

B) Pelitre de Granada, polvo fino amarillo, algo verde.

1.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 9,22 cm. \times 6,6 = 60,852 mlg. = 4,056 gr. P. I. por 1.000.

2.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 13,53 cm. \times 6,6 = 89,289 mlg. = 5,95 gr. P. I. por 1.000.

3.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 11,5 cm. \times 6,6 = 75,90 mlg. = 5,06 gr. P. I. por 1.000.

C) Pelitre de Aragón, polvo grosero.

1.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 12,51 cm. \times 6,6 = 76,17 mlg. = 5,078 gr. P. I. por 1.000.

2.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 11,86 cm. \times 6,6 = 78,3 mlg. = 5,22 gr. P. I. por 1.000.

D) Pelitre de Aragón de la finca "El Carrascal", cultivado en secano, cosecha 1940.

1.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 14,27 cm. \times 6,6 = 94,182 mlg. = 6,27 gr. P. I. por 1.000.

2.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 14,39 cm. \times 6,6 = 94,97 mlg. = 6,33 gr. P. I. por 1.000.

3.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 14,32 cm. \times 6,6 = 94,512 mlg. = 6,30 gr. P. I. por 1.000.

E) Flores completamente abiertas, cultivadas en Cataluña en terreno apropiado, cosecha 1940.

1.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 13,11 cm. \times 6,6 = 86,55 mlg. = 5,77 gr. P. I. por 1.000.

2.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 12,18 cm. \times 6,6 = 80,4 mlg. = 5,36 gr. P. I. por 1.000.

3.º Ensayo:

NaOH 0,02 N. gastada. 13,38 cm. \times 6,6 = 88,308 mlg. 5,88 gr. P. I. por 1.000.

Los pesos dados de piretrina I son mayores que la suma de las dos piretrinas en el método de Tattersfields y Martín. La purificación en él es mejor y el empleo de sales de bario supone formación de sales báricas de otros ácidos que destilan también en corriente de vapor y contribuyen a aumentar la cifra de ácido monocarboxílico (12). Tiene la ventaja de ser muy cómodo.

Método de Tattersfields y Hobson (13).

Estriba en liberar los ácidos crisantemocarboxílicos previa saponificación, separando por destilación en corriente de vapor el monocarboxílico, que representa la piretrina I, y extrayendo el bicarboxílico no destilable por medio del éter de petróleo.

Estos autores aislaron una mezcla de semicarbazona siguiendo el método de Staudinger y Ruzicka (14); pero no consiguieron aislar la piretrina II, sino que obtenían una mezcla de semicarbazonas que no tenía punto de fusión fijo.

Como el método original daba resultados bajos, fué modificado.

(13) "J. Agri. Sc.", 1929, 19, 266-96.
1938, 1, 113.

(13) "J. Agri. Sc.", 1929, 19, 266-96.

(14) *Loc. cit.*

asegurándose una completa saponificación y extracción de los ácidos crisantemocarboxílicos liberados.

Fundándose en la saponificación de las piretrinas en medio alcohólico con KOH, en disolver los jabones formados en descomponer las sales y valorar los ácidos liberados, de los cuales el primero es arrastrable en corriente de vapor y el segundo extraíble con éter de petróleo, lograron notable mejora.

Técnica.—Diez gramos de polvo se extraen en un Soxhlet con éter de petróleo en punto de ebullición (45° a 55°) durante ocho horas. Después se destila el disolvente en corriente de anhídrido carbónico, calentando suavemente, y se completa la evaporación en un desecador de vacío; el residuo se extrae varias veces con metanol poco caliente, y se filtra, después de frío, por algodón en un matraz de cuello largo de 100 cm.³, lavando el matraz finalmente con metanol frío; se añaden unas gotas de disolución metilica de fenolftaleína, y después, con lentitud, hasta alcalinidad, disolución metilica de KOH. N., añadiendo un exceso de 5 cm.³ se mantienen en reflujo durante ocho horas, y luego se evapora el metanol a presión reducida y baja temperatura (no pasando de 25°).

Los jabones formados se disuelven en agua, la disolución se acidula con 6 cm. de ácido sulfúrico N., y el ácido volátil se destila en corriente de vapor, para recoger dos porciones de 50 cm.³ cada una.

Los primeros 50 cm.³ se llevan a un embudo de separación, y se extraen dos veces con 50 cm.³ de éter de petróleo, y cada extracción se lava con 20 cm.³ de agua destilada. A las dos extracciones etéreas reunidas se añaden 20 cm.³ de agua destilada, se evapora el éter a baja temperatura y en el residuo se valora con 0,02 N. NaOH, usando fenolftaleína como indicador. En esta primera porción se determina el ácido monocarboxílico correspondiente a la piretrina I. Los segundos 50 cm.³ del destilado, si se extraen directamente con éter de petróleo, sólo revelan indicios de acidez valorable.

El residuo no destilable por el vapor se trata con 0,2 gr. de sulfato cálcico puro y se deja toda la noche; se filtra por algodón y se extrae con éter de petróleo en un aparato percolador que nos fabricaron idéntico al de Tattersfields; la extracción dura veinte horas; después, al éter se le añaden 20 cm.³ de agua destilada, y se destila. La capa acuosa se calienta hasta hervir y se deja enfriar; se filtra por algodón y se vuelve a calentar, para valorar con NaOH 0,02 N., usando como indicador fenolftaleína. El número de centímetros cúbicos gastados representa el ácido dicarboxílico que corresponde a la piretrina II.

- 1 cm.³ de álcali 0,02 N. es igual 3,36 mlg. de ácido monocarboxílico.
 1 cm.³ de álcali 0,02 N. es igual 6,6 mlg. de Piretrina I.
 1 cm.³ de álcali 0,02 N. es igual 1,98 mlg. de ácido dicarboxílico.
 1 cm.³ de álcali 0,02 N. es igual 3,74 mlg. de Piretrina II.

A) Pelitre de Madrid.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	4,95 gr. por 1.000	3,44 gr. por 1.000	8,99 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	5,08 gr. por 1.000	2,33 gr. por 1.000	7,41 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	4,76 gr. por 1.000	3,15 gr. por 1.000	7,91 gr. por 1.000

B) Pelitre de Aragón.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	4,78 gr. por 1.000	1,94 gr. por 1.000	6,72 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	4,42 gr. por 1.000	2,17 gr. por 1.000	6,59 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	4,56 gr. por 1.000	2,09 gr. por 1.000	6,65 gr. por 1.000

Justamente, los números que se obtienen son dobles que los que suministra el procedimiento de Staudinger, pues la carbazona es relativamente soluble en agua y lleva impurezas.

En este procedimiento, como en todos los que se destila el ácido crisantemomonocarboxílico en corriente de vapor, queda una duda que no hemos podido disipar por carecer del ácido en cuestión. Algún experimentador (15) ha afirmado que este ácido es descomponible en corriente de vapor de agua, y claro es que la consecuencia inmediata que ha deducido es que el número que se obtiene es bajo; por tanto, este procedimiento, como los parecidos a él, son inexactos. A esta circunstancia hay que agregar otra señalada por W. Fischer (16), cual es que el ácido monocarboxílico no es lo bastante destilable en vapor. El propio Tattersfield reconoce la delicadeza de la segunda parte del procedimiento, o sea la extracción en el residuo no destilable del ácido crisantemobicarboxílico. La lentitud de la extracción hace esta técnica larga y de resultado algo incierto; por tal causa, las cifras de piretrina II en varias ocasiones no ofrecen garantías. Esto obliga a repetir muchas veces, y como cada extracción necesita veinté horas, por lo menos, el procedimiento no es adecuado para usos corrientes de laboratorio.

(15) "Phar. Pansios, Industri. Einge. Chemist. Anal.", 1928, 10.396.

(16) "Zeit. Anal. Chemi.", 1938, 113.

Semejante a este procedimiento analítico es el de Seil (17), que modificó ligeramente O. Raup (18).

Método de Ripert (19).

Se funda en la saponificación completa de las piretrinas, en la formación de las sales báricas de los ácidos crisantemocarboxílicos, descomposición de dichas sales por ácido sulfúrico, evaluación de los dos ácidos juntos y destilación en corriente de vapor sobrecalentado, para separar el monocarboxílico (I).

Técnica.—20 gr. de polvo de pelitre se extraen en un Soxhlet con éter de petróleo de punto de ebullición de 45° a 55° durante diez horas, se evapora el disolvente, y sobre el residuo se añaden 20 cm.³ de KOH metilica N. y se hierve hora y media; ya fría se agita con 150 cm.³ de agua, y ésta se agita dos veces con 50 cm.³ de éter de petróleo para separar lo insoluble.

Se mezclan las aguas alcalinas con el éter en una ampolla y se le añaden 50 cm.³ de disolución de Cl Na al 25 por 100, y si se emulsiona se añade un poco de alcohol. Se separa la capa acuosa y se lava la etérea con 20 cm.³ de solución salina al 25 por 100.

Las disoluciones acuosas se reúnen y se les agrega 10 cm.³ de solución saturada de Cl₂ Ba, se agitan y se añaden 100 cm.³ de éter, con lo cual el precipitado se reúne en el límite de separación de las dos capas. Este precipitado lo forman las sales báricas de los ácidos extraños a los de las piretrinas. La capa acuosa se filtra sobre un filtro rápido, y la etérea se lava con 25 cm.³ de agua, que servirán para lavar el filtro.

Las aguas que contienen los crisantematos se acidulan con Cl H. N. y se extraen agitando con 200 cm.³ de éter etílico, para separar la capa etérea, que se lava varias veces con disolución saturada y neutra de Cl Na para eliminar el Cl H que pudiera quedar. El éter se traslada a un matraz de cuello largo y se destila; al residuo del matraz se le añaden 5 cm.³ de alcohol neutro a la fenoltaleína y se evalúan los ácidos totales con KOH 0,2 N.; esta cifra da la suma de los ácidos crisantemocarboxílicos.

Procede ahora separar el ácido I por destilación en vapor, para

(17) "Soap.", 1894, 1.º, 89.

(18) "Süddeuts. Apothe. Zeit.", 1935, 75, 418.

(19) J. Ripert: "Le pyrethre française", 1935.

medirlo con potasa 0,2 N. y descontar el volumen de ésta que se invierte en la neutralización, del obtenido en la medida de la acidez total.

Se añaden al matraz en que se acaba de hacer la titulación algunos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico N., o sea un volumen la mitad menor que el de la KOH 0,2 N. encontrada para la neutralización; se une el matraz a un aparato de arrastre de vapor sobrecalentado, que acorta mucho el tiempo en la destilación, regulando de modo que el vapor pase a 125°; deben recogerse 100 cm.³ en diez minutos.

Sepáranse dos fracciones de 100 cm.³ cada una. Los primeros 100 cm.³ del destilado se extraen con 100 cm.³ de éter de petróleo en varias fracciones; el éter se reúne y se lava con 25 cm.³ de disolución salina, para eliminar los ácidos solubles; se guarda separadamente el agua y la disolución salina.

En un matraz se ponen 25 cm.³ de agua destilada, teñida de rosa por la fenolftaleína, vertiendo sobre ella el éter, cuya acidez se valora con KOH 0,2 N.

Se vierte sobre el éter de petróleo el éter de la extracción de la segunda fracción de 100 cm.³ de agua de arrastre, después de lavados con disolución salina, y el matraz con 25 cm.³ de éter de petróleo. Las aguas se reúnen con las primeras aguas, a las cuales se les añade los 25 cm.³ de la disolución salina que acaba de servir para lavar el éter de petróleo de la segunda fracción. Este éter se vierte en el Erlenmeyer que haya servido para la primera titulación, el cual ha debido de conservar el tinte rosa del agua; se neutraliza hasta rosa persistente; el número de centímetros cúbicos gastados da la cifra de piretrina I.

Neutralizando en presencia de fenolftaleína con KOH 0,2 N. las aguas de arrastre, la cifra encontrada tiene importancia y corresponde a los ácidos de bajo peso molecular y se restan para calcular la piretrina II.

Ejemplo.—Supongamos que se han extraído con éter de petróleo 40 gramos de polvo, y que se emplean para neutralizar los ácidos totales de 9,5 cm.³ de KOH 0,2 N., o sea 95 cm.³ de KOH 0,02 N.

La neutralización del ácido I necesita 27,4 cm.³ para el primer éter y 3 cm.³ para el segundo, o sea 30,4 cm.³ totales.

Las aguas necesitan 8,1 cm.³ para la primera y 5 cm.³ para la segunda.

Queda por neutralizar el ácido dicarboxílico, que representa la piretrina II.

$$95 - (30,4 + 13,1) = 51,5 \text{ cm.}^3$$

1 cm.³ de KOH 0,02 N. es igual 6,6 mlg. P. I. y 3,7 mlg. P. II.

Piretrina I = $30,4 \times 6,6 = 200$ mlg. en 40 gr., o sea 5,0 gr. por 1.000.

Piretrina II = $51,5 \times 3,7 = 190$ mlg. en 40 gr., o sea 4,75 gr. por 1.000.

Piretrinas totales: 9,75 gr. por 1.000.

A) Pelitre de secano. Casa de Campo, Madrid.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	4,48 gr. por 1.000	2,66 gr. por 1.000	7,14 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	5,28 gr. por 1.000	3,10 gr. por 1.000	8,38 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	5,30 gr. por 1.000	4,48 gr. por 1.000	9,78 gr. por 1.000

B) Pelitre de Granada.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	2,69 gr. por 1.000	2,61 gr. por 1.000	5,30 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	2,69 gr. por 1.000	2,29 gr. por 1.000	4,98 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	2,60 gr. por 1.000	2,01 gr. por 1.000	4,61 gr. por 1.000

C) Pelitre de Aragón, de origen catalán.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	2,92 gr. por 1.000	2,34 gr. por 1.000	5,26 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	3,31 gr. por 1.000	2,57 gr. por 1.000	5,88 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	3,42 gr. por 1.000	2,56 gr. por 1.000	6,04 gr. por 1.000

D) Pelitre de la finca "El Carrascal".

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	2,96 gr. por 1.000	2,86 gr. por 1.000	5,82 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	3,35 gr. por 1.000	2,56 gr. por 1.000	5,91 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	3,39 gr. por 1.000	2,75 gr. por 1.000	6,14 gr. por 1.000

E) Flores abiertas cultivadas en Cataluña.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	2,71 gr. por 1.000	2,39 gr. por 1.000	5,01 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	3,14 gr. por 1.000	2,46 gr. por 1.000	5,61 gr. por 1.000

El procedimiento de Ripert es largo, y como se emplea el vapor sobrecalentado para la destilación del ácido crisantemomonocarboxílico, es enojoso y expuesto a destrucción en mayor escala que cuando se

utiliza el vapor normal. Se percibe claramente para la piretrina I, comparando los resultados con los de Canneri, que las cifras 5 y 4 se convierten en 3. Como las cantidades de piretrina II no son más altas, el total es bajo; pero más parecido al de Wilcoxon que a los demás. Lo mismo se observa en el de Wilcoxon, en que la cifra de 6 de piretrina I se convierte en 3, lo cual no puede atribuirse más que a desaparición del ácido durante la destilación en vapor sobrecalentado.

Método de Canneri y Bigalli (20).

El fundamento del método reside en la extracción de las piretrinas, en su saponificación y en el aislamiento de los ácidos con éter etílico, para separarlos de éste por medio del agua, en cuya disolución se precipitan los no crisantémicos por el cloruro de bario, en tanto que los crisantémicos quedan disueltos en forma de sal bárica. Por medio del éter etílico se separa de una fracción el II, y en otra fracción de la sal bárica se aísla por medio del éter de petróleo de 40° de ebullición el ácido I, que se evalúa transformando el reactivo Deniges (reacción de Seil) en sal mercuriosa, que a su vez se mide por yodato potásico centésimo normal.

En este procedimiento se recoge lo mejor de las técnicas de otros, entre ellos del de Seil, que ha sido objeto de crítica severa por parte de Wilcoxon.

Técnica.—25 gr. de polvo de pelitre se secan a la estufa a un calor moderado, y se extraen en un Soxhlet durante ocho horas con cloroformo. Se separa a presión reducida y temperatura moderada la mayor parte del disolvente. El residuo de la destilación se trata en un matraz con 20 cm.³ de KOH metilica N. y se mantienen en baño maría a reflujo a una temperatura no superior a 85°, por espacio de media hora.

Terminada la saponificación, se evapora el exceso de alcohol, y el residuo se trata de nuevo con agua hirviendo. 100 cm.³ son suficientes para trasladar el contenido del matraz al embudo de separación. Después de frío se mezcla esta disolución con 100 cm.³ de disolución de cloruro sódico al 25 por 100. El éter se vuelve a lavar con 20 cm.³ de agua, a la cual se añaden 25 cm.³ de la disolución salina. Después se agitan; estas dos porciones se reúnen con las primeras y se tratan

(20) "Annali di Chimica Appl.", 1938, 28, 15.

con 10 cm.³ de la solución saturada de cloruro bórico; se filtra por papel de análisis, lavando el precipitado de las sales de bario de los ácidos extraños con agua que contenga un poco de cloruro bórico. El filtrado que contiene las sales de bario de los ácidos crisantemocarboxílicos se lleva a un matraz aforado para completar a 500 cm.³. Se toma la mitad para la determinación del ácido dicarboxílico. Esta fracción se traslada a un embudo de separación y se acidula con 2 cm.³ de Cl H concentrado, para dejar en libertad los dos ácidos crisantémicos. Se agita el líquido con 250 cm.³ de éter etílico en varias veces, se reúne el éter y se lava con 30 cm.³ de solución de Cl Na al 25 por 100. Se filtra la capa etérea por algodón y se destila. El residuo, constituido por un aceite amarillo, se somete en el mismo matraz a destilación en corriente de vapor y se recogen 200 cm.³ de destilado, que al principio sale turbio, por la suspensión del ácido crisantémico, insoluble en el agua; después destila claro. Hay que regular la operación de manera que se condense en el matraz tanto líquido como el que destila. En este momento se interrumpe la destilación, se enfría el líquido del matraz, que se filtra por un Gooch, para eliminar los grumos de materia resinosa. Se lavan el matraz y el Gooch con agua tibia y el filtrado se neutraliza con bicarbonato sódico. Después de frío, el líquido se agita dos veces con 30 cm.³ de cloroformo.

Se lava el primer cloroformo con 10 cm.³ de agua salada, que servirá para lavar el segundo. Se separa el agua del lavado del cloroformo, se acidula con unas gotas de clorhídrico concentrado y se extraen con 250 cm.³ de éter etílico, en varias porciones, en un embudo de separación; se reúne el éter y se lava con 30 cm.³ de solución de Cl Na al 25 por 100. Se confirma la neutralidad del agua del lavado, se traslada el éter, filtrándolo por algodón, a un matraz, para destilarle. El residuo del matraz se calienta en baño de agua hirviendo durante diez minutos, se extrae con 2 cm.³ de alcohol neutro y 20 cm.³ de agua caliente. Se deja enfriar, se filtra por un Gooch, se lava con agua y se valora con 0,02 N. de Na OH y fenoltaleína.

1 cm.³ de Na OH 0,02 N. corresponde a 3,74 mg. de piretrina II.

Para la determinación de la piretrina I es absolutamente necesario que la cantidad de ácido que produzca no corresponda a más de 50 a 70 mg. de aquélla.

Del valor encontrado de piretrina II se deducirá la cantidad de disolución de sal bórica que se ha de tomar para determinar el ácido monocarboxílico. Se emplea el reactivo Deniges, que da, según Seil, un color variable, que en pocos minutos va del rosa al rojo de la fe-

nolftaleína y finalmente al azul. La reducción del sulfato mercúrico no es característica del ácido monocarboxílico, pues depende verosímilmente del grupo isobutilénico, el cual se encuentra en el ácido dicarboxílico; pero el color que se produce simultáneamente con la reducción es característico del ácido monocarbónico, el cual parece poseer como carácter específico la propiedad de dar origen a un complejo interno con el mercurio, la cual explica la presencia de la intensa coloración.

Se toma una parte de los 250 cm.³, o la totalidad de la solución de sal de bario, de cuya concentración en piretrina I oscila entre 50 a 70 mlg.; se acidula con Cl H y se enfría con hielo, al mismo tiempo que el éter de petróleo de punto de ebullición 40°, necesario para extraer el ácido monocarboxílico. Cuando se ha alcanzado el equilibrio de temperatura, se pasa el líquido a un embudo de separación, con algunos trocitos de hielo, y se lava el matraz con éter frío. Se agita después el líquido tres veces con porciones de éter frío, de modo que el volumen de éter sea cerca de 1/3 del total del líquido acuoso, cuidando de añadir cada vez en el embudo de separación algunos trocitos de hielo. Se reúne el éter, se filtra por algodón y se destila. Al residuo se le añaden 2 cm.³ de alcohol neutro y 2 cm.³ de solución Na OH 0,02 N., para formar la sal sódica del ácido I y hacerlo soluble en agua; se le agregan después al matraz 10 cm.³ del reactivo Deniges; pasada una hora se añaden al líquido 3 cm.³ de disolución saturada de Cl Na y se agita durante algún tiempo. Se filtran los calomelanos sobre un embudo de porcelana agujereado y se lavan con cloroformo. El color verdoso de los calomelanos, que a veces se mezclan con indicios de sulfato mercurioso, no tiene influencia en el resultado. Se traslada el precipitado de calomelanos a un Erlenmeyer de tapón esmerilado, y se añaden 50 cm.³ de Cl H (tres volúmenes de ácido concentrado y dos de agua), que bastan para trasvasar el precipitado al Erlenmeyer; hecho esto, se valoran los calomelanos con yodato potásico 0,01 N., siguiendo la técnica Jamiesons (21), añadiendo algunas notas de cloruro de yodo (recién preparado, como el que se emplea en la técnica de índices de yodo) y 5 cm.³ de cloroformo.

Para cada adición de yodato potásico se agita vigorosamente, hasta que la coloración rosa desaparezca del cloroformo.

Una molécula de yodato potásico corresponde a cuatro átomos de

(21) J. S. Jamiesons: "Volumetric Yodate methods", pág. 96. Nueva York, 1926.

mercurio (mercurioso), y una molécula de piretrina I corresponde a tres átomos de mercurio.

$$1 \text{ cm.}^3 \text{ de IO}_3 \text{ K } 0,01 \text{ N} = \frac{0,04}{3} 330 = \text{mlgr. piretrina I.}$$

A) Pelitre de secano. Casa de Campo, Madrid.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	4,96 gr. por 1.000	3,50 gr. por 1.000	9,46 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	6,01 gr. por 1.000	3,60 gr. por 1.000	9,61 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	6,07 gr. por 1.000	3,62 gr. por 1.000	9,69 gr. por 1.000

B) Pelitre aragonés.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	5,15 gr. por 1.000	3,33 gr. por 1.000	8,52 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	4,79 gr. por 1.000	3,96 gr. por 1.000	8,75 gr. por 1.000
3.º Ensayo.....	5,31 gr. por 1.000	3,55 gr. por 1.000	8,86 gr. por 1.000

C) Pelitre catalán.

	Piretrina I	Piretrina II	Piretrina totales
1.º Ensayo.....	4,44 gr. por 1.000	3,50 gr. por 1.000	7,94 gr. por 1.000
2.º Ensayo.....	3,96 gr. por 1.000	3,60 gr. por 1.000	7,56 gr. por 1.000

Eliminase en esta técnica la posibilidad de descomposición del ácido crisantemomonocarboxílico en la corriente de vapor de agua, y se eliminan también los ácidos extraños por la formación previa de sal bárica insoluble.

Como en todos los casos en que el cociente de reparto juega papel importante, en éste, la separación por medio del éter de los ácidos crisantemocarboxílicos puede hacerlo, y va en demérito de la cantidad a separar del agua. En los dos ácidos puede haber insuficiencia de extracción.

El método es largo y con todos los defectos inherentes a la reducción más o menos completa del reactivo de Deniges y a la cuantitativa del mercurio; pero da números más constantes y más altos, salvo en el caso del método de Wilcoxon, en el que la cifra hallada es elevada. Con la técnica de Canneri se obtienen pesos más altos en piretrinas que con los demás.

Reduce considerablemente el valor del método suministrar datos

satisfactorios dentro de límites marcados por la riqueza en piretrinas, no previsible más que en algunos casos. Estos son los de flores que contengan próximamente cantidades iguales de las dos piretrinas.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

MUESTRAS	Studing y Harter	Gnading y Coril	Martin y Tattersfield	Wilcoxon	Tattersfield y Hobson			Ripert			Canneri y Bigalli		
	Piretrinas Totales ‰	Piretrinas Totales ‰	Piretrinas Totales ‰	Piretrinas Totales ‰	P. I.	P. II.	Totales ‰	P. I.	P. II.	Totales ‰	P. I.	P. II.	Totales ‰
	Gramos	Gramos	Gramos	Gramos			Gramos			Gramos			Gramos
Pelitre de Madrid..	2,59	7,93	8,03	8,78	5,08	2,34	7,41	4,48	2,66	7,14	5,96	3,50	9,46
	3,47	8,93	8,45	9,02	4,95	3,44	8,39	5,30	4,48	9,74	6,07	3,62	9,69
Pelitre de Granada.	2,54	4,94		4,06				2,69	2,29	4,98			
	2,58	5,11		5,06				2,69	2,61	5,30			
Pelitre aragonés		6,10	6,34	6,27	4,56	2,09	6,65	2,94	2,34	5,28	5,19	3,33	8,52
		6,22	6,42	6,33	4,78	1,94	6,72	3,42	2,56	6,04	5,31	3,55	8,86
Pelitre catalán....		3,75	4,99	5,36				2,71	2,39	5,10	3,96	3,60	7,56
		4,44	5,36	5,77				3,14	2,46	5,61	4,44	3,50	7,94

CONCLUSIONES

1.^a Que los métodos del primer grupo (formación de semicarbazonas), por no dar compuestos cristalinos, resultan de técnica larga y números bajos.

2.^a Los métodos fundados en el poder reductor son de aplicación práctica, y por eso son de uso corriente en los laboratorios.

3.^a De los métodos del tercer grupo, de técnica larga y enojosa, resulta el más cómodo y rápido el de Wilcoxon, que da números constantes.

Facultad de Farmacia de Madrid.