

171. Etudes sur les matières végétales volatiles VII<sup>1)</sup>.  
Sur l'huile essentielle des bourgeons du *Populus trichocarpa*  
Torr. et Gray.

par Alexandre St. Pfau †<sup>2)</sup>

(10. X. 38.)

L'huile essentielle des bourgeons de peuplier que l'on trouve habituellement dans le commerce est extraite des bourgeons d'un peuplier indigène en Europe: le peuplier noir, *Populus nigra* L. A notre connaissance, il n'a été décelé dans cette huile essentielle que des sesquiterpènes et des paraffines<sup>3)</sup>.

M. Nakao a examiné l'huile essentielle des bourgeons d'un peuplier qui croit en Mandchourie, mais qu'il n'a pas qualifié botaniquement de façon exacte<sup>4)</sup>.

Il n'a pas été décrit, jusqu'à aujourd'hui, d'huile essentielle obtenue d'une autre espèce de peuplier. Mais, très vraisemblablement, on produit et on vend l'huile essentielle d'un peuplier odorant, originaire de la Sibérie et de la Mandchourie et qui a été introduit en Europe, il y a près d'un siècle: *Populus suaveolens* Fisch.

Parmi les nombreuses autres espèces de peupliers (et en Europe seulement 40 espèces ou hybrides sont cultivés), il s'en trouve plusieurs dont les bourgeons secrètent des produits d'odeur balsamique plus ou moins accusée. Les plus connus sont le peuplier baumier, *Populus balsamifera* L., introduit d'Amérique du Nord en Europe vers la fin du XVIIe siècle et une espèce voisine, le peuplier de l'Ontario, *Populus canadensis* Ait., cultivé en Europe depuis la fin du XVIIIe siècle. Ces deux espèces se signalent par la forte sécrétion balsamique des bourgeons dont l'odeur puissante rappelle un peu la note du labdanum<sup>5)</sup>.

Plus récemment fut introduit en Angleterre, puis sur le Continent, un peuplier aussi originaire d'Amérique du Nord, *Populus trichocarpa* Torr. et Gray. Cette espèce jouit d'une faveur croissante comme arbre d'ornement, elle peut atteindre 30 mètres de hauteur. Les jeunes rameaux de ce peuplier sont d'un vert bronzé, assez ailés

<sup>1)</sup> VIe Communication: B. Susz, A. St. Pfau et Pl. A. Plattner, Helv. **20**, 469 (1937).

<sup>2)</sup> Cette communication a été rédigée par Y. R. Naves, d'après les notes et les cahiers de laboratoire de A. St. Pfau.

<sup>3)</sup> Gildemeister et Hoffmann, Die Ätherischen Öle, 3e éd. **2**, 478 (1929).

<sup>4)</sup> Ibidem, 479.

<sup>5)</sup> Les extraits alcoolique et étheré des bourgeons de *Populus balsamifera* L. ont été étudiés par A. Goris et H. Canal, Bl. [5] **3**, 1982 (1936).

au sommet, et les longues pointes des bourgeons paraissent laquées, du fait de l'abondance de la sécrétion balsamique<sup>1</sup>).

L'odeur de cette sécrétion est très particulière. A côté de la note « balsamique » très agréable, qui rappelle celle du labdanum, on découvre, par un examen attentif, une note « rance », et l'ensemble constitue une odeur complexe bien soutenue. Si l'on écrase un bourgeon entre les doigts, on exprime une sécrétion brune, résineuse, qui enduit la peau du parfum intense et tenace.

L'huile essentielle est si fortement retenue par la résine que si des rameaux coupés sont abandonnés tout l'hiver dehors, mais à l'abri de la pluie, l'odeur est à peine amoindrie.

En vue d'étudier l'huile essentielle, l'auteur a tiré parti d'un arbre âgé de 7 ans dont les rameaux, émondés en octobre, ont été conservés pendant deux mois à l'abri de la pluie, les bourgeons ont été ensuite séparés un par un, à la main.

La taille des bourgeons était à peu près proportionnée à celle des rameaux et leurs dimensions extrêmes variaient du simple au double. Il a été récolté en tout un millier de bourgeons qui ont été classés d'après leur taille en 10 lots de 100, le poids des lots variait de 7 à 20 gr.

Le lot des plus gros bourgeons (20 gr.) a été distillé directement, pendant 4 heures, dans la vapeur d'eau. Après saturation du distillat aqueux au sel, l'huile essentielle a été extraite à l'éther. Il en a été obtenu 1,6 gr. (soit 8% du poids des bourgeons), ce rendement est très élevé. Les autres lots de bourgeons plus petits, ont donné 6,5 à 7,4% d'huile essentielle. Le résidu des distillations était pratiquement sans odeur.

L'odeur de l'huile essentielle rappelait celle des bourgeons frais, mais elle était altérée — comme c'est la règle presque générale — par la distillation dans la vapeur d'eau, en raison de modifications chimiques<sup>2</sup>). Il se développait notamment une odeur de salicylate de méthyle qu'on ne décèle pas à l'examen des bourgeons.

Par le repos, de minces feuillets de paraffines ont sédimenté de l'huile essentielle.

L'étude de cette dernière a montré qu'elle renferme une fraction prédominante qui est inodore. Etant donné la faible quantité de produit dont l'auteur a pu disposer — environ 4 gr. — il ne lui a pas été possible de connaître de façon approfondie la composition de la fraction odorante.

La majeure partie de l'huile essentielle est constituée de benzoate de benzyle et de salicylate de benzyle. En vue d'une identification

<sup>1</sup>) Description morphologique des bourgeons du *Populus trichocarpa* et de quelques espèces voisines: *Gerston Druch* et *Ellmer H. Wirth*, J. Amer. Pharm. Assoc., 25, 672 (1936).

<sup>2</sup>) Genèse possible du salicylate de méthyle par dédoublement de glucoside, p. ex. monotroposide.

certaine, ces produits ont été transformés en m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle et en 3,5-dinitrosalicylate de p-nitrobenzyle, à points de fusion nets et caractéristiques. En traitant l'huile essentielle à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, il a été séparé notamment de la p-oxy-acétophénone et de l'acide n-butyrique. L'un et l'autre sont des éléments importants du parfum.

### Partie expérimentale.

#### HUILE ESSENTIELLE.

Les lots d'huile essentielle obtenus par la distillation de 500 bourgeons ont été réunis. Le mélange pesait environ 4 gr. et avait les caractères suivants:

$d_{20}$ :1,069;  $\alpha_D$ : +1,40°;  $n_D^{20}$ :1,5476; I. A.:48,5; I. E.: 181,0;

*Produits solubles dans une solution de carbonate de sodium.*

L'huile essentielle mise en solution étherée a été lavée avec une solution de carbonate de sodium à 10 %. L'extrait a été acidifié et ensuite épuisé à l'éther. Il a été ainsi obtenu une fraction acide pesant 400 mgr., presque entièrement solide et qui, par cristallisation dans l'eau, a donné un produit de p. de f. 130—131°. L'identification comme *acide cinnamique* a été confirmée par l'essai du point de fusion du mélange avec l'acide synthétique et par l'odeur de l'ester éthylique.

Les eaux-mères de cristallisation ont été extraites à l'éther et l'extrait étheré a été épuisé à l'aide d'une solution de bicarbonate de sodium. Les 230 mgr. d'acides régénérés de la solution bicarbonatée ont été recristallisés plusieurs fois dans l'eau, et les eaux-mères ont été entraînées en fractionnant. Les distillats obtenus ont été neutralisés exactement à l'aide de potasse et évaporés à siccité. L'acide cinnamique a été décelé dans toutes les fractions par oxydation en aldéhyde benzoïque, reconnu à son odeur, mais en acidifiant les premières fractions, il a été perçu l'odeur caractéristique de l'*acide n-butyrique*.

*Produits insolubles dans une solution de bicarbonate de sodium.*

Les produits laissés en solution dans l'éther par le traitement au bicarbonate de sodium pesaient 70 mgr. Ils étaient presque entièrement solides, à la température du laboratoire. Une extraction à l'éther de pétrole en a séparé une fraction huileuse très odorante. Le produit solide, essoré sur assiette poreuse, pesait 25 mgr. et après cristallisation dans le benzène ce dernier avait pour p. de f. 105—106,5°. En vue d'une purification plus complète, il a été sublimé sous pression réduite à 60—70° à plusieurs reprises, ce qui a fourni 5,5 mgr. de produit de p. de f. 107,5—108°.

4,100 mgr. subst. ont donné 10,585 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,285 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	70,55	H	5,93%
Trouvé „	„	70,41	„	6,24%

D'après la composition centésimale et le point de fusion, la substance isolée était vraisemblablement la *p*-oxy-acétophénone. La preuve de cette identité a été apportée par l'essai du point de fusion du mélange avec la *p*-oxy-acétophénone synthétique.

*Produits insolubles dans une solution de carbonate de sodium.*

La portion de l'huile essentielle, insoluble dans une solution de carbonate de sodium, a été fractionnée par la distillation sous la pression de 1 mm, en utilisant une petite colonne de *Widmer* et les fractions suivantes ont été obtenues:

I—1	p. d'éb.	90—135°	0,6 gr.
I—2		135—144°	2,0 „
I—3		144—150°	0,4 „
I—résidu			0,6 „

représentant 3,6 gr. au total.

La fraction I—2, plus encore la fraction I—3, renfermaient des produits cristallisés, le résidu était presque entièrement solide.

La fraction I—2 a été redistillée dans le même appareil

II—1	p. d'éb.	133—136°	0,3 gr.	$n_D^{20}$ : 1,5572
II—2		136—139°	0,7 gr.	„ 1,5673
II—3		139—140°	0,2 gr.	„ 1,5710
II—résidu			0,7 gr.	

Le nouveau résidu de distillation était solide.

La fraction II—2 a servi aux réactions suivantes:

La solution alcoolique de chlorure ferrique colorait en violet-brun à son contact, le chauffage avec quelques gouttes de solution alcoolique de potasse développait une odeur de benzoate d'éthyle. L'indice d'ester a été déterminé sur 300 mgr., il était de 250,6, ce qui, exprimé en benzoate de benzyle, correspond à la teneur de 94,7 %.

L'alcool ayant servi à la saponification a été éliminé par distillation, en utilisant une colonne de rectification, et, après addition de carbonate de potassium au résidu, les produits neutres ont été extraits à l'éther. Il a été obtenu 15 mgr. de produits. Une partie de ceux-ci, traitée à froid par l'acide chromique, a développé l'odeur de l'aldéhyde benzoïque, et le reste a été transformé en oxalate de benzyle pour l'identification de l'alcool *benzylique*.

La solution alcaline a été acidifiée et les acides (150 mgr.) extraits. Après 2 cristallisations dans l'eau leur p. de f. était 114—115°. Ils donnaient avec le chlorure ferrique une coloration violette intense. Ils ont été traités par la soude dans les conditions suivantes:

135 mgr. d'acides ont été dissous dans 1,5 cm<sup>3</sup> d'éther. Cette solution a été extraite par 1,4 cm<sup>3</sup>, puis par 0,5 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 1%. Chaque extrait a été ensuite acidifié, et après repos prolongé aux environs de 0°, les précipités formés ont été recueillis. Du premier extrait ont été obtenus 45 mgr. de p. de f. 138—141°, et du second 22 mgr. de p. de f. 110—120°, alors que dans l'éther sont restés 45 mgr. de p. de f. 108—110°.

*Identification de l'acide salicylique.* La fraction pesant 45 mgr. (p. de f. 138—141°) a été purifiée par une nouvelle extraction de sa solution étherée avec 1,4 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 1 % et l'extrait, acidifié, a donné 36 mgr. de produit de p. de f. 145—148°. Par sublimation fractionnée sous pression réduite, il a été obtenu 20 mgr. de produit de p. de f. 152—153° qui, recristallisé dans 0,5 cm<sup>3</sup> d'eau, ont donné 12 mgr. d'*acide salicylique*, p. de f. 154,5—155° et cette identification a été confirmée par le point de fusion du mélange avec de l'acide salicylique synthétique.

*Identification de l'acide benzoïque.* La fraction de 45 mgr. laissée dans l'éther lors du traitement du mélange brut des acides, p. de f. 108—110°, donnait encore une forte coloration violette au contact du chlorure ferrique. Elle a été dissoute dans 1,4 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 10 % et cette solution a été additionnée de 35 cm<sup>3</sup> d'une solution de permanganate de potassium à 0,2 %. Ce mélange a été acidifié, le lendemain, avec une solution diluée d'acide sulfurique renfermant un peu d'anhydride sulfureux, puis extraite à l'éther. Il a été obtenu 35 mgr. de produit, et, après cristallisation dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau, 22 mgr. d'*acide benzoïque* de p. de f. 120—121°, identification confirmée par le point de fusion du mélange avec de l'acide benzoïque synthétique.

Il ressort de ceci que la fraction II—2 était vraisemblablement constituée, en majeure partie, par un mélange de benzoate de benzyle et de salicylate de benzyle.

En vue de prouver l'exactitude de cette hypothèse, le reste de la fraction a été réuni à la fraction II—3, de composition vraisemblablement identique, d'après le point d'ébullition et la valeur de l'indice de réfraction, et ce mélange a été séparé en ses deux composants chimiques, afin de les identifier par la préparation de dérivés caractéristiques.

*Séparation du benzoate de benzyle et du salicylate de benzyle.*

Le mélange pesant 400 mgr. a été dissous dans 7 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole et cette solution a été agitée avec 7 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 5 %. Le précipité solide formé a été essoré, lavé à l'éther de pétrole, dissous dans l'eau, extrait à l'éther, et l'éther a abandonné, par évaporation, 180 mgr. de produit  $n_D^{20} : 1,5772$ .

La solution éthéro-pétrolique renfermait 200 mgr. de matière de  $n_D^{20} : 1,5614$  qui ne donnait qu'une coloration très faible au contact du chlorure ferrique.

*Identification du salicylate de benzyle.* La fraction de 180 mgr. a été ajoutée, en agitant mécaniquement, à 1,8 gr. d'acide nitrique concentré, la température étant maintenue en-dessous de 0°. Le mélange s'est ensuite réchauffé à 2° et il a été alors coulé sur glace. Le précipité, essoré, pesait 220 mgr. Après 3 cristallisations dans

l'acide acétique, suivies de 2 cristallisations dans l'alcool, il a été obtenu 20 mgr. de produit de p. de f. 138—138,5° qui a été analysé.

4,520 mgr. subst. ont donné 7,710 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,935 mgr. H<sub>2</sub>O  
4,465; 3,615 mgr. subst. ont donné 0,4665; 0,3724 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (28°, 730 mm; 21°, 729,5 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub> Calculé C 46,27 H 2,50 N 11,58%

Trouvé „ 46,52 „ 2,31 „ 11,36; 11,48%

Ces résultats indiquent qu'il a été obtenu un dérivé trinitré du salicylate de benzyle.

Le même dérivé a été préparé de façon identique à partir de salicylate de benzyle synthétique et le mélange des deux préparations n'a pas montré de dépression du point de fusion.

Afin d'éclairer sa structure, l'éther-sel trinitré a été saponifié, 1 gr. a été dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool chaud et la solution a été additionnée de 5 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 10 %. Après quelques instants, il a commencé à se former un précipité de sel de sodium. Au bout de 10 minutes, on a ajouté 100 cm<sup>3</sup> d'eau, puis chauffé durant quelques minutes sur le bain-marie, et après refroidissement, l'alcool libéré par la saponification a été extrait à l'éther. Il se présentait sous la forme solide. Il a été cristallisé dans 8 cm<sup>3</sup> d'eau et son p. de f. 93—93,5°, et l'essai de mélange avec une préparation synthétique ont permis de l'identifier avec l'alcool p-nitrobenzylrique.

La solution alcaline a été acidifiée et l'acide précipité a été recristallisé dans l'eau. Il se présentait sous la forme de poudre cristalline de p. de f. 168—168,5°, qui est le point de fusion de l'acide 3,5-dinitro-salicylique, comme il a été constaté sur une préparation synthétique. Le mélange avait le même point de fusion.

Le dérivé nitré obtenu à partir de l'essence de peuplier est donc le 3,5-dinitro-salicylate de p-nitrobenzyle.

*Identification du benzoate de benzyle.* Les 200 mgr. de produit abandonnés en solution éthéro-pétrolique lors de l'épuisement par la lessive de soude ont été nitrés, en suivant le même mode opératoire que dans le cas du salicylate de benzyle, et le produit brut de la nitration a été cristallisé 2 fois dans l'acide acétique et 1 fois dans l'alcool. Il a résulté de ces traitements 20 mgr. de produit de p. de f. 139,5—140°.

4,700 mgr. subst. ont donné 9,670 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,575 mgr. H<sub>2</sub>O

4,090 mgr. subst. ont donné 0,3430 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 711 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 55,61 H 3,34 N 9,28%

Trouvé „ 56,11 „ 3,75 „ 9,30%

D'après la littérature, le m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle a pour p. de f. 141,5°<sup>1)</sup>. Le produit obtenu par la nitration du benzoate de benzyle synthétique avait pour p. de f. 141—141,5°, et le mélange avec le produit ci-dessus n'a pas montré de dépression du point de fusion. Saponifié, le dérivé nitré a donné de l'alcool p-nitrobenzylrique

<sup>1)</sup> *Beilstein*, 4e éd., Supplément au t. 9, 154.

de p. de f. 93,5—94,0° et un acide de p. de f. 140—140,5°, qui s'est montré identique à l'acide m-nitrobenzoïque préparé par nitration de l'acide benzoïque.

*Etude des fractions supérieures (I—3, I-Résidu et II-Résidu).*

Ces fractions étaient presque solides. La fraction I—3 a donné, par essorage, 50 mgr. d'un produit ayant une consistance de paraffine et pour p. de f. 47—48,5°.

Les résidus de distillation réunis (1,3 gr.), essorés, ont donné 480 mgr. de produit d'apparence identique, de p. de f. 51—52°.

Ces produits solides réunis ont été traités par cristallisation répétée dans l'alcool. Il a été ainsi obtenu 250 mgr. de paraffine de p. de f. 52,5—53,5° répondant à la formule  $C_{25}H_{52}$ .

4,400 mgr. subst. ont donné 13,720 mgr.  $CO_2$  et 5,820 mgr.  $H_2O$

$C_{25}H_{52}$	Calculé C 85,13	H 14,87%
Trouvé „	85,02	„ 14,80%

0,239 mgr. subst., 2,752 mgr. de camphre, dépression 10,1° (Micro-Rast).  $C_{25}H_{52}$  poids moléc. Calculé 352,4. Trouvé 348.

Les produits liquides pesant 1150 mgr. ont été additionnés de 7,5 cm<sup>3</sup> d'alcool, de 0,8 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse à 50 %, et le mélange a été porté 1 heure à l'ébullition au reflux. Après le traitement habituel, il a été obtenu 410 mgr. de produits neutres et 630 mgr. d'acides.

Le fractionnement des acides à l'aide d'une quantité limitée de lessive de soude, en présence d'éther de pétrole, comme décrit plus haut, a permis d'identifier leur mélange comme constitué par de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque.

La fraction neutre renfermait encore des paraffines. Par lavages à l'aide de 2 cm<sup>3</sup> d'alcool à 80 %, il a été obtenu 340 mgr. de produits solubles. L'alcool benzylique en a paru constituer au moins la majeure partie. Il a été identifié par la préparation de l'oxalate et du 3,5-dinitro-benzoate de benzyle. Ce dernier a été obtenu en additionnant 150 mgr. de la fraction de 200 mgr. de chlorure de 3,5-dinitro-benzyle et de 3 cm<sup>3</sup> de pyridine sèche. Le lendemain, ce mélange a été dissous dans l'éther absolu, puis traité à la manière habituelle. Il a été obtenu 220 mgr. d'éther brut de p. de f. 95—97°. Par cristallisation répétée dans l'alcool, puis dans la ligroïne, il a été obtenu 125 mgr. de 3,5-dinitrobenzoate de benzyle de p. de f. 102—103°.

Les fractions supérieures étaient donc vraisemblablement constituées par un mélange de paraffines, de salicylate et de benzoate de benzyle.

*Etude des fractions de tête (I—1 et II—1).* La fraction I—1 possédait une odeur nette de salicylate de méthyle. Elle donnait une réaction violette au contact du chlorure ferrique. Les deux fractions, réunies, ont été additionnées de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool et de 1,5 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse à 50 %. Après le traitement habituel, il a été

obtenu 580 mgr. de produits neutres qui ont été fractionnés à l'aide d'une petite colonne de *Widmer*, sous la pression de 2 mm., avec les résultats suivants:

III—1	63—65°	0,105 gr.	$n_D^{20}$ :1,5352
III—2	65—96°	0,290 „	1,5402
III—3	96—110°	0,065 „	1,5285
III—Résidu		0,115 „	
Total		0,575 „	

Les fractions III—1 et III—2 réunies pesaient 340 mgr. Ce mélange a été traité par 400 mgr. d'anhydride phtalique, en présence de 1 cm<sup>3</sup> de benzène, et maintenu 2 heures à reflux. Après le traitement habituel, il a été obtenu 160 mgr. de produits neutres et régénéré des monoesters phtaliques 155 mgr. d'alcools  $n_D^{20}$ :1,5392. Ce dernier produit a donné abondamment de l'oxalate de benzyle p. de f. 79,5—80°.

100 mgr. des sels de potassium provenant de la saponification de (I—1 et II—1), sur 190 mgr. obtenus, ont été traités par 125 mgr. de bromure de phénylphénacyle en présence de 2,5 cm<sup>3</sup> d'alcool 2 heures au reflux. Il a été obtenu 60 mgr. d'ester de phénylphénacyle, jaunâtre, de p. de f. 112—113° dont le mélange avec l'acétate de phénylphénacyle de p. de f. 110—111° fond entre 73° et 92°. Il ne s'agissait donc pas d'un ester acétique.

Les 90 mgr. restant ont été mis en solution et cette solution saturée par l'anhydride carbonique. Il a été ensuite extrait à l'éther environ 12 mgr. d'un produit à odeur de chavicol dont il n'a pu être obtenu de dérivé benzoylé défini. La solution bicarbonatée a été acidifiée par de l'acide sulfurique, le liquide a été chauffé et il s'est développé une odeur coumarinée. Ces faits témoignent qu'elle renfermait un acide lactonisable.

#### RÉSUMÉ.

L'huile essentielle des bourgeons du *Populus trichocarpa* Torr. et Gray. est constituée principalement par un mélange de salicylate de benzyle et de benzoate de benzyle.

Ces éléments sont accompagnés par d'autres esters benzyliques, de la p-oxy-acétophénone, de l'acide n-butyrique et de l'acide cinnamique libres, une paraffine C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>, une lactone à odeur coumarinée, des traces de phénols ou d'esters phénoliques et vraisemblablement de petites quantités de salicylate de méthyle.

Le benzoate de benzyle et le salicylate de benzyle peuvent être aisément identifiés par nitration, sous forme resp. de m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle et de 3,5-dinitro-salicylate de p-nitrobenzyle.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Genève-Vernier. Laboratoires scientifiques des Usines  
*Givaudan & Cie. S. A.*