

Technique d'Emich.

Zinc en mg théorique	Zinc en mg trouvé	Différence en mg	Différence en %
2,031	2,032	+ 0,001	+ 0,05
2,031	2,024	- 0,007	- 0,35
2,031	2,028	- 0,003	- 0,15

Technique Schwarz-Bergkampff.

Zinc en mg théorique	Zinc en mg trouvé	Différence en mg	Différence en %
2,031	2,040	+ 0,009	+ 0,45
2,031	2,024	- 0,007	- 0,35
2,031	2,034	+ 0,003	+ 0,15

La méthode est donc parfaitement bonne à la température de 100° également.

En terminant, nous tenons à rappeler qu'en 1939, dans notre article concernant le dosage du cadmium (voir bibliographie note ¹) p. 1499), la méthode microgravimétrique, que nous préconisons, précipite le cation dans une solution portée à la température de 100°, ceci parce que nous avons déjà remarqué que le cadmium, précipité à la température ordinaire, ne fournissait pas des résultats absolument exacts.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et
de Microchimie de l'Université, le 19 X 1942.

153. Etudes sur les matières végétales volatiles XX¹).

Sur la composition de l'extrait éthéro-pétrolique (essence concrète) de la fleur de jasmin

par Y. R. Naves et A. V. Grampoloff.

(21. X. 42.)

Nous avons étudié la composition de la fraction soluble dans l'alcool éthylique 95 % froid (essence absolue) de l'extrait préparé en Italie méridionale en épuisant la fleur de jasmin par l'éther de pétrole p. d'éb. 60—80°. Les conditions générales de l'obtention de ces produits et les travaux antérieurement publiés sont rapportés dans l'ouvrage réf.²). En vue de qualifier analytiquement les essences con-

¹) XIXe communication: *Helv.* **25**, 1046 (1942).

²) *Naves, Mazuyer*, *Les Parfums naturels*, 223—233, 346—348, Paris (1939); voy. ég. *Rovesti*, *Riv. ital. essenze* **10**, 171 (1928).

crètes, nous avons concentré leurs constituants odorants, volatils, par la distillation sous pression réduite, dans un courant de vapeur d'eau surchauffée¹). Notre technique a été comparée avantageusement au processus analytique recommandé par *Sabetay*²). Cet auteur a substitué l'éthylèneglycol à la glycérine employée par *Bullock* dans l'analyse de résinoïdes³), progrès alors déjà introduit dans la technique industrielle de fabrication d'essences⁴). La codistillation des éléments odorants sous pression réduite, en présence d'un excès de glycol, est facilitée par des phénomènes d'azéotropisme remarquables⁵).

Ainsi qu'il est connu, la proportion et la composition de l'essence absolue et celles du distillat varient au cours de la floraison, de juillet à novembre. Toutefois, les caractères analytiques statistiques demeurent enserrés entre de proches limites. Toutes les données recueillies sont voisines de celles qui résultent de l'étude des produits d'origine provençale.

Lorsque la préparation de l'essence absolue a été correctement exécutée, on ne constate pas de différence analytique notable, en dehors de caractères olfactifs et des teneurs en indol, entre le distillat isolé directement de l'essence concrète et celui qui résulte du traitement de l'essence absolue. Les «cires» insolubles dans l'alcool sont pratiquement dépourvues de produits aisément volatils et la distillation d'alcool sur l'essence absolue n'entraîne guère que de l'indol. Nous disons: «aisément volatils» car il convient en effet de fixer arbitrairement et fidèlement le terme de la distillation; cette fixation est plus facile au cours du traitement à la vapeur d'eau que dans la «codistillation glycolique» et ces faits sont prévisibles et explicables en raison de la nature des phénomènes distillatoires⁶).

Afin d'éclairer les données de ce problème et d'obtenir quelque précision sur des constituants pouvant être apparentés de près à des éléments volatils dans la vapeur d'eau, nous avons fractionné l'essence absolue par la distillation simple.

L'allure de ce fractionnement et notamment l'examen du coefficient de *Darmon* δ :

$$\frac{n_F - n_C}{d} 10^4$$

enseignent de prime abord que l'absolue de Jasmin contient un ou des éléments aromatiques distillant 20 à 50° au-dessus du trajet de distillation des mélanges riches en alcool benzylique et acétate de benzyle. A ces fractions succèdent un ou des produits alkeniques.

¹) *Naves*, Docum. scientif. N° 48, 203 (1936), *ibid.* N° 59, 269 (1937); *Naves, Sabetay, Palfray*, Ann. chim. anal. [3] 19, 201, 227 (1937).

²) *Sabetay*, Ann. chim. anal. [3] 21, 173 (1939); *ibid.* [3] 22, 217 (1940).

³) *Bullock*, *Perfum. Essent. Oil Record* 15, 279 (1924).

⁴) *Naves*, *Riechstoffindustrie* 12, 51 (1937); Docum. scientif., N° 59, 271 (1937); *Naves, Mazuyer*, *Les Parfums naturels*, 154, 316, Paris (1939).

⁵) *Lecat*, Ann. Soc. Scient. Bruxelles 45, 171, 288 (1926); 47, 112, 151 (1927); 48, 122 (1928); R. 47, 15 (1928).

⁶) *Hardy, Richens*, *Analyst* 32, 197 (1907); Bl. *Schimmel*, 161 (avril 1908), Cfr. *Gay*, *Distillation et rectification*, 551 et suiv., Paris (1935).

Dans les essences de jasmin et confirmant l'indication précitée, nous avons rencontré de fortes proportions de benzoate de benzyle. Ce constituant a été caractérisé par la préparation du m-nitro-benzoate de p-nitro-benzyle et par saponification. Il est accompagné dans les essences concrète et absolue par des produits moins volatils qui engendrent de l'acide benzoïque sous l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition. *Hesse* et *Müller* n'ont pas rencontré le benzoate de benzyle dans des essences obtenues par la distillation apparemment trop succincte à la vapeur d'eau, à partir d'essences concrètes ou de produits d'enfleurage du jasmin; ils mentionnent seulement l'acétate de benzyle¹⁾. *Louveau* a distillé directement des absolues, séparant ainsi, annonce-t-il, le linalol du mélange d'alcool benzylique et d'acétate de benzyle, et aussi l'acétate de linalyle²⁾, ce que ni *Hesse* et *Müller* ni nous-mêmes n'avons pu réaliser. Cet auteur n'a fait aucunement mention du benzoate de benzyle qui, d'après nos constatations, constitue 4,5 à 6,5 % des absolues. La proportion d'éléments indéterminés, appréciée par *Louveau* à 12,5—16 %, devait non seulement inclure du benzoate de benzyle, mais encore le ou les corps C₁₈H₃₄O mentionnés plus loin et que sa technique d'isolement d'absolues ne saurait exclure.

Le benzoate de benzyle a été identifié ou supposé dans les produits des fleurs de jacinthe³⁾, de jonquille⁴⁾, de narcisse⁵⁾, d'oeillet⁶⁾, de tubéreuse⁷⁾, d'ylang-ylang⁸⁾, dans les essences de feuille de cannellier⁹⁾, de bourgeon de bouleau¹⁰⁾, dans les baumes du Pérou¹¹⁾, de Tolu¹²⁾. Sa présence certaine ne peut être affirmée d'après le seul indice constitué par l'isolement d'alcool benzylique et d'acide benzoïque après saponification alcaline: un certain nombre de produits benzylidéniques (p. ex. cinnamiques) peuvent engendrer, dans de telles conditions, ces dérivés prétendument caractéristiques¹³⁾.

Les fractions d'alcools et d'esters qui distillent avant le benzoate de benzyle sont des mélanges et renferment principalement du linalol, de l'alcool benzylique et leurs acétates, déjà reconnus par *Hesse* et *Müller*, et accessoirement: du géraniol, découvert par *Elze*¹⁴⁾, du nérol, du terpinéol, un alcool à odeur d'hexénol.

¹⁾ *Hesse, Müller*, B. **32**, 570, 767 (1899); *Hesse*, B. **34**, 2923, 2927 (1901).

²⁾ *Louveau*, Revue des marques de la parfumerie **10**, 482 (1932); Le jasmin, 21, Paris (1936).

³⁾ *Hoejenbos, Coppens*, R. **50**, 1046 (1931).

⁴⁾ *v. Soden*, J. pr. [2] **110**, 273 (1925).

⁵⁾ *Igolen*, C. r. **214**, 234 (1942); *Chimie et Industrie* **47**, 474 (1942).

⁶⁾ *Treff, Wittrisch*, J. pr. [2] **122**, 332 (1929).

⁷⁾ *Elze*, Riechstoffind. **3**, 154 (1928).

⁸⁾ *Glichitch, Naves*, Parfums de France **10**, 40 (1932).

⁹⁾ *Glichitch*, Parfums de France **2**, 68 (1924).

¹⁰⁾ *Pfau*, Helv. **21**, 1524 (1938).

¹¹⁾ *Kraut*, A. **152**, 129 (1869); *Tschirch, Trog*, Arch. Pharm. **232**, 91 (1894).

¹²⁾ *Busse*, B. **9**, 830 (1876); *van Itallie, Harnsma*, Pharm. Weekbl. **62**, 893 (1925).

¹³⁾ Cfr. p. ex. *Henriques*, Z. ang. Ch. **10**, 399 (1897); *Glichitch*, Parfums de France **2**, 67 (1924). Cette formation résulte vraisemblablement de la «cannizarisation» d'aldéhyde benzoïque intermédiaire. Elle peut avoir lieu, notamment, à partir d'esters cinnamiques polymérisés.

¹⁴⁾ *Elze*, Ch. Z. **34**, 912 (1910).

Hesse et *Müller* ont supposé avoir eu affaire au *d*-linalol parce que le traitement des fractions dextrogyres par l'acide formique leur a donné le formiate du *l*-terpinéol. Nous avons isolé un mélange de *d*-linalol et de *dl*-linalol ($\alpha_D = +12,24^\circ$), après saponification des esters, phtalisation répétée des alcools et distillation. Une fraction renfermait du *l*- α -terpinéol identifié par la préparation de l'allophanate, p. de f. 133—134⁰.

Elze a isolé le géraniol par l'intermédiaire du phtalate et du complexe chlorocalcique. Nous l'avons identifié, ainsi que le nérol, dans une fraction des alcools phtalisables, par la préparation des allophanates, p. de f. 124—124,5⁰ (géranyle), 84—84,5⁰ (néryle)¹).

Dans le produit de saponification des fractions renfermant le benzoate de benzyle, nous avons décelé le farnésol et le nérolidol, l'oxydation chromique livrant une proportion de farnésal supérieure à celle que nous devons attendre d'après l'évaluation des alcools phtalisables. Le farnésol a été précédemment isolé par *Elze*²) d'une fraction p. d'éb. 145—155⁰/5 mm.; $d_{15} = 0,908$, donc pratiquement exempte de benzoate de benzyle, quoique cet ester distille dans l'intervalle.

Une fraction importante des absolues (26 à 37 %) est constituée par un alcool $C_{18}H_{34}O^3$), éventuellement mélangé d'isomères. Cette fraction est peu volatile dans les conditions de l'isolement des distillats aqueux ou éthylène-glycoliques; ainsi elle est plus aisément séparée des fractions voisines que par la distillation simple. Elle est un facteur important pour la cohésion des déterminants olfactifs de l'absolue. Sur la base de l'analyse élémentaire de la fraction, du produit de son acétylation et des produits hydrogénés correspondants, des caractères réfractométriques, nous devons admettre la présence de deux liaisons alkéniques, dont l'une serait stériquement paralysée vis-à-vis de l'hydrogénation et de l'halogénéation. Sous l'influence d'un catalyseur $Pt(O_2)$ *Adams* réactivé par l'oxygène, l'acétate $C_{20}H_{36}O_2$ a livré un octadécane accompagnant l'acétate monoalkénique $C_{20}H_{38}O_2$. L'existence de la liaison C—O paraît donc être le facteur prédominant de l'empêchement à l'hydrogénation de la liaison alkénique. La formation de l'hydrocarbure a lieu vraisemblablement par l'hydrogénolyse de l'alcool⁴), couplée avec la réduction de l'acétate, car le

¹) Il a été mentionné pour l'allophanate de géranyle, p. de f. 111—112⁰ (*G. Igolen, M. Igolen, Parfums de France* **16**, 140 (1938)), 111⁰ (*M. Igolen, ibid.* **17**, 80 (1939)), pour l'allophanate de néryle, 101,5⁰ (*Béhal, Bl. [4]* **25**, 452 (1919)), 101⁰ (*Glichitch, Naves, Parfums de France* **7**, 64 (1927)), 101⁰ (*G. Igolen, M. Igolen, Parfums de France* **16**, 140 (1938)). Ces valeurs ont vraisemblablement été observées sur des mélanges des allophanates de géranyle et de néryle. ²) *Elze, Ch. Z.* **50**, 782 (1926).

³) D'après les analyses élémentaires et les mesures cryoscopiques. La préparation d'un iodure défini n'a pu être réalisée (cfr. *Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung*, 3e éd., 79, Berlin (1928)).

⁴) *Voy. Adkins, Reactions of hydrogen*, 69, 103, 104, University of Wisconsin (1937), *ég. Mc. Clellan, Connor, Am. Soc.* **63**, 484 (1941).

même catalyseur est inactif vis-à-vis de l'alcool $C_{18}H_{36}O$ isolé. Il ne convient pas d'admettre la déshydratation intermédiaire de l'alcool¹⁾; d'ailleurs, diverses tentatives de déshydratation des alcools $C_{18}H_{34}O$ et $C_{18}H_{36}O$ ont témoigné de la stabilité relativement élevée de la liaison de l'hydroxyle. Nous n'avons pas éprouvé d'intérêt immédiat pour l'approfondissement de l'étude de ce groupe de produits.

Elze a découvert du p-crésol dans l'essence concrète de jasmin²⁾ et *Sabetay* et *Trabaud*³⁾ en ont isolé de l'eugénol que d'après *Labaune*⁴⁾ on obtient abondamment par la décomposition des fleurs résiduelles de l'extraction. *Elze* n'a point rencontré l'eugénol, ni *Sabetay* et *Trabaud* le p-crésol⁵⁾. Nous avons trouvé l'un et l'autre de ces phénols, et en outre du crésol. Ces produits sont accompagnés d'une forte proportion de lactones à l'odeur puissante, fruitée, tenace. Ces lactones se reforment par la carbonatation des solutions alcalines.

Sabetay et *Trabaud* ont obtenu de l'absolue 1,423⁰/₁₀₀ d'eugénol, nous en avons isolé 2,5⁰/₁₀₀.

Plus récemment, *Sabetay*, *Igolen*, *Palfray* ont discuté d'un point de vue téléologique l'origine et le rôle de l'eugénol dans le parfum des fleurs⁶⁾. Dans une telle discussion il convient de considérer que *Mesnard* a localisé l'essence dans les cellules épidermiques de la face supérieure du pétale et du sépale⁷⁾, donc à l'intérieur du bouton, soustrait à l'action de la lumière et de l'oxygène⁸⁾. L'abondance de l'eugénol dans les produits d'enfleurage et dans ceux de la dégradation de la fleur résiduelle semble indiquer l'existence de formes de réserve de ce phénol, mais c'est sans base objective sûre qu'on a assimilé ces formes à des glucosides⁹⁾. Le dépouillement de la littérature¹⁰⁾ indique l'eugénol dans 95 essences provenant de racines ou rhizômes (11), de bois (6), d'écorces (12), de feuilles ou d'herbes (43), de fleurs (14), de fruits ou de graines (9); le méthyl-eugénol a été rencontré dans 30 essences, la répartition étant semblable et les deux produits généralement satellites. De-

1) Voy. *Palfray*, Bl. [5] 7, 412 (1940).

2) *Elze*, Ch. Z. 34, 912 (1910).

3) *Sabetay*, *Trabaud*, C. r. 208, 1242 (1939).

4) *Labaune*, voyez *H. Sabetay*, *S. Sabetay*, Les travaux récents d'analyse et de synthèse organique et la chimie des parfums, 16, Paris (1941).

5) *Sabetay* et *Trabaud* ont lavé l'extrait éthéro-pétrolique renfermant phénols et acides avec la solution d'hydrogencarbonate de sodium. Or, le p-crésol peut être éliminé par un excès de cette solution ainsi que l'expérience l'enseigne.

6) *Sabetay*, *Igolen*, *Palfray*, C. r. 211, 807 (1941); Revue chim. ind. 50, 49 (1941); voy. ég. *Igolen*, C. r. 214, 236 (1942).

7) *Mesnard*, C. r. 115, 893 (1892).

8) La fleur de jasmin s'épanouit au crépuscule et c'est peu après qu'elle est le plus odorante, lorsqu'elle est soustraite à un refroidissement nocturne accusé.

9) Cfr. *Charabot*, *Gatin*, Le parfum chez la plante, 275, Paris (1908). L'hypothèse peut être renouvelée aujourd'hui d'une manière moins spéculative. *Vintilesco* (*J. Pharm. Chim.* [6] 24, 529 (1906)) a décelé dans les rameaux et l'écorce de *Jasminum nudiflorum* Lindl. (à côté du jasmifloroside) et de *J. fructicans* L., le syringoside dont l'aglycone est la syringénine (alcool méthoxy-coniférylique) (*Pauly*, *Strassberger*, B. 62, 2279 (1929)). Le *J. officinale* renferme un glucoside différent du syringoside, dont l'étude serait intéressante.

10) Relevé d'après *Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, Jena (1929) et suppl. (1935) et dans C. 1935 à C. 1941.

vant cette diffusion il est encore difficile de reconnaître l'intervention de l'eugénol dans la physiologie végétale¹).

Nous n'avons rencontré que de faibles proportions de jasmone; ainsi cette cétone paraît caractériser les produits d'enfleurage plutôt que les essences concrètes. La majeure partie des produits isolés par le traitement avec le réactif P de *Girard et Sandulesco* consiste en une cétone (vraisemblablement céto lactone) $C_{12}H_{16}O_3$ que cette formule fait isomère de la calythrone de *Penfold et Simonsen*²).

Nous n'avons trouvé que des traces d'antranilate de méthyle. La teneur en indol doit être constatée sur l'essence concrète parce que l'alcool distillé sur l'essence absolue entraîne la majeure partie de ce corps et parce qu'il se forme des poly-indols. La présence de ceux-ci est gênante pendant une part de l'étude des distillats de jasmin parce que l'indol régénéré par leur dépolymérisation souille la plupart des fractions distillées³⁴).

Au cours de cette étude, nous n'avons trouvé ni terpène ni sesquiterpène: cette constatation renouvelle celle, générale, relative aux essences concrètes obtenues de fleurs seules, fraîches⁵).

Les apparences contraires relevées jusqu'à présent⁶) concernent des essences issues de tiges feuillues et fleuries et non de fleurs fraîches triées et, de plus, ces matériaux pouvaient être altérés en raison des délais séparant leur récolte et leur traitement.

Un fait remarquable eu égard aux indications de la présente étude est l'amplitude de la variation horaire du rendement de la fleur de jasmin en essence absolue signalée par *Rovesti*⁷). A 8 h. ce rendement est approximativement de 0,17%, à 15 h. trois fois moindre. La floraison est presque intégralement périodique et une faible proportion de fleurs fraîchement écloses s'y incorpore au plein de la journée⁸). L'absolue renfermant environ 40% de fractions «volatiles», la fleur consommerait donc dans l'intervalle une proportion très importante des fractions «non volatiles» de l'absolue.

Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle. *Hohl*.

Les points de fusion sont corrigés.

Extraits éthéro-pétroliques (essences concrètes) et essences absolues.
L'étude a porté sur les essences concrètes obtenues par trois fabri-

¹) Cfr.: origine des produits lignaniques (dérivés du β, γ -dibenzylbutane): *Freudenberg*, Ann. Rev. Bioch. **8**, 81 (1939); *Haworth*, Soc. **1942**, 448, 456.

²) *Penfold, Simonsen*, Soc. **1940**, 412.

³) Cfr. *Keller*, B. **46**, 726 (1913).

⁴) Cfr. au sujet de la présence d'indol dans les essences concrètes de jasmin: *v. Soden*, J. pr. [2] **69**, 267 (1904); *Cerighelli*, C. r. **179**, 1193 (1924).

⁵) *Naves, Mazuyer*, Les Parfums naturels, 160, Paris (1939).

⁶) *Voy. p. ex.* le cas de l'essence dite de «fleur d'immortelle», *Sabetay*, Ann. chim. anal. [3] **22**, 90 (1940); *Sabetay, Trabaud*, Parfum. Essent. Oil Record **31**, 253 (1940). Ces auteurs ont opposé à la constatation rapportée plus haut la richesse en terpènes et sesquiterpènes de l'essence de bourgeon de cassis (*Glitchitch, M. Igoien*, Parfums de France. **15**, 241 (1937)). Or, il s'agit de bourgeon de feuille.

⁷) *Rovesti*, Riv. ital. essenze **10**, 188 (1928).

⁸) Les fleurs cueillables entre 6 et 8 heures perdent en moyenne 5,6 % de leur poids jusqu'à 15—17 heures, au cours d'une journée normale (sans précipitation d'humidité); la proportion de fleurs écloses dans l'intervalle et cueillables est de 35% du poids cueillable à 6—8 heures.

cants représentant la majeure partie de la production de 1940 et 1941 en Calabre et en Sicile et constituées en lots correspondant aux périodes successives de la floraison. Les chiffres sont relatifs aux extraits débarrassés de solvant. La fraction soluble dans l'alcool a été isolée de la manière habituelle, après filtration à -12° . Elle représentait de 53 à 55 % de l'extrait peu après le début de la récolte, cette proportion a baissé à 42—44 % à la fin de celle-ci. Les caractères analytiques de l'essence absolue ont peu varié et sont demeurés dans les limites suivantes (18 lots); les valeurs entre parenthèses incluent les constatations les plus fréquentes:

$d_4^{20} = 0,9290$ à $0,9550$ ($0,935$ à $0,948$); $n_D^{20} = 1,4822$ à $1,4935$ ($1,4850$ à $1,4912$); $\alpha_D = +2,23^{\circ}$ à $+4,95^{\circ}$ ($+3,10^{\circ}$ à $+3,90^{\circ}$); I.A. = $4,2$ à $17,2$ (11 à 15); I.E. = $96,4$ à $147,6$ (115 à 142); indol = $0,08$ à $0,20\%$ ¹⁾; anthranilate de méthyle = $0,15$ à $0,35\%$ ²⁾.

Ces produits étaient limpides, brun clair; leur teinte est demeurée parfaitement stable même au contact de l'air.

Essences distillées. Elles ont été isolées par l'entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à 88 — 92° sous une pression de 35 à 40 mm. en suivant la technique précédemment publiée. Toutefois, dans le cas de prises d'essai de 20 gr. d'essence concrète et de 10 gr. d'essence absolue, il s'est révélé nécessaire de distiller 600 cm³ d'eau. Une première fraction de 400 cm³ entraînait 80 à 85 % de l'essence obtenue³⁾. L'extraction a été effectuée après salaison par cinq fois 50 cm³ de pentane. L'écart du rendement entre deux opérations était inférieur à $0,2$ en valeur absolue. Il n'a pas été constaté de différence appréciable, hormis dans la teneur en indol, en distillant l'essence concrète et l'essence absolue correspondante.

Les rendements, rapportés aux essences concrètes ont varié de $10,6$ à $23,5$ % (le plus communément entre 16 et 21 %), les produits de fin de récolte étant les plus pauvres. Les caractères suivants ont été observés (entre parenthèses figurent les limites des valeurs les plus fréquentes):

$d_4^{20} = 0,966$ à $1,0106$ ($0,968$ à $0,986$); $n_D^{20} = 1,4920$ à $1,5041$ ($1,4950$ à $1,5012$); $\alpha_D = -2,64^{\circ}$ à $+3,18^{\circ}$ (dextrogyres); I.A. = $0,1$ à $6,7$ ($2,8$ à $4,4$); I.E. = 165 à 227 (184 à 210); indol = $0,10$ à $0,31$ %; anthranilate de méthyle = $0,22$ à $0,40$ %.

Les distillats des concrètes de la première partie de la floraison sont en général dextrogyres, les plus denses, réfringents et riches en esters. C'étaient des huiles très mobiles, limpides, incolores, mais qui sont devenues rouge brun clair après quelques jours.

¹⁾ Sur l'essence concrète: $0,06$ à $0,14$ %; la richesse était la plus grande au début de la floraison. — Application parallèle de la technique de *Chernoff*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 273 (1940) au réactif d'*Ehrlich* (aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque) et de la technique de *Pierce et Kilborn*, J. Biol. Chem. **81**, 381 (1929), au réactif de *Bergeim* (acide β -naphtoquinone-sulfonique).

²⁾ Evaluation selon *Erdmann-Scott*: *Scott*, Ind. Eng. Chem. **15**, 732 (1923).

³⁾ n_D^{20} de la deuxième fraction: $1,485$ à $1,488$; un essai a été analysé: $d_{20} = 0,9230$; $n_D^{20} = 1,4855$; $\alpha_D = +1,72^{\circ}$; I.A. = $2,1$; I.E. = $62,6$.

L'isolement de la fraction volatile par codistillation avec le glycol s'est révélé facile. Une essence concrète donnant par distillation dans la vapeur d'eau 18,4% (400 cm³ d'eau), puis 3,9% (200 cm³) soit 22,3% de distillat a été traitée selon *Sabetay*. 12 gr. distillés avec 20 cm³, 20 cm³ et encore 20 cm³ de glycol ont donné 9,5%, 4,8%, et 3,3% soit 17,6% d'essence¹). Le résidu de cette opération traité par la vapeur d'eau a rendu en outre 4,6% de distillat (350 cm³ d'eau). Le total distillé a atteint seulement ainsi 22,2%.

Essence absolue. L'essence absolue étudiée avait pour caractères:

N 0,05% (*Kjeldahl*); halogènes, soufre: absence; $d_4^{20} = 0,9467$; $n_D^{20} = 1,4881$; $\alpha_D = +3,23^\circ$; I.A. = 11,0; I.E. = 133,5; indol = 0,19%; anthranilate de méthyle = 0,24%; 38,7% d'essence distillaient dans la vapeur d'eau.

Distillation fractionnée d'essence absolue. 100 gr. de cette essence absolue préalablement lavée avec la solution d'acide sulfurique à 10%, puis avec la lessive de soude à 5%, ont été fractionnés par distillation dans une colonne *Widmer* de 220 mm. (longueur de la spirale) et dès la 13e fraction le corps de colonne à spirale a été éliminé en raison d'un début de pyrolyse.

N° de fraction	t. ^o du bain d'huile	t. ^o de distillation	pression (mm.)	quantité gr.	% distillé	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F - n_C \times 10^4$	δ	α_D
1	142—147	60—64	1,85	7,6	7,6	0,9615	1,4846	123	127,9	+ 6,04 ^o
2	147—161	64—66	1,85	7,8	15,4	1,0005	1,4938	131	130,9	+ 3,84 ^o
3	161—192	66—68	1,85	3,5	18,9	1,0351	1,5008	143	138,2	+ 0,64 ^o
4	192—210	68—80	1,85 à 0,70	0,8	19,7	n. d.	1,5028	143	—	+ 0,42 ^o
5	210—220	80—90	0,70	1,5	21,2	0,9610	1,5146	161	167,5	+ 0,20 ^o
6	220—226	90—110	0,70	2,8	24,0	0,9705	1,5182	155	159,7	- 0,64 ^o
7	226—228	110—129	0,70	0,8	24,8	n. d.	1,5151	146	—	- 3,82 ^o
8	228—229	129—138	0,70	5,4	30,2	1,0226	1,5185	151	147,7	-12,64 ^o
9	229—240	138—150	0,70	6,8	37,0	1,0076	1,5184	151	149,9	- 6,04 ^o
10	240—250	150—158	0,70	8,3	45,3	0,9083	1,4750	101	111,2	+ 2,52 ^o
11	250—270	158—161	0,70	7,1	52,4	0,8737	1,4688	91	104,2	+ 3,76 ^o
12	270—290	161—162	0,70	7,9	60,3	0,8691	1,4670	94	108,2	+ 1,40 ^o
13	290—260	175—190	0,90	2,8	63,1	0,8748	1,4729	101	115,5	+ 0,30 ^o
14	260—280	190—210	0,90	2,1	65,2	0,8847	1,4768	97	109,6	+ 0,44 ^o
	Résidu de distillation			34,6						

Les traitements par l'hydrogénosulfite alcalin et par le réactif P de *Girard* et *Sandulesco* altérant notablement la composition de l'essence par sulfonation²), scission hydrazidique d'esters, leur application a été faite à une autre fraction d'essence absolue et celles-ci ont été consacrées principalement à la recherche des hydrocarbures, éthers, alcools, esters.

Alcools. 23,4 gr. des six premières fractions réunies (I.E. = 208, soit 55,7% d'esters (comme acétate de benzyle) ou 72,8% (comme

¹) Chaque fraction distillée a été diluée de 200 cm³ de saumure et non de 100 ou 50 cm³ afin d'éviter les pertes en alcool benzylique qui sont notables malgré 5 épuisements par le mélange de pentane et d'éther.

²) Cfr. *Dodge*, Am. Perfumer **40**, No. 5, 41 (1940).

acétate de linalyle)) ont été saponifiés par une ébullition de 1 h. 30 min. au contact de 150 cm³ de solution alcoolique n. de potasse. La fraction neutre isolée (18,6 gr.): alcools (comme C₇H₈O), par phtalisation pyridinée au bain-marie = 70,18 %¹⁾, par acétylation pyridinée = 73,4 %²⁾, a été traitée au reflux par 25 gr. d'anhydride phtalique en présence de 40 cm³ de benzène, durant 2 h. La fraction insoluble dans la solution de carbonate de sodium à 10 % (7,5 gr.) a été soumise à semblable traitement avec 10 gr. d'anhydride phtalique et 15 cm³ de benzène. Il a été obtenu finalement 5,3 gr. d'alcools non phtalisés et, après saponification des phtalates, 12,1 gr. d'alcools phtalisables.

Les premiers étaient représentés en presque totalité par du *d*-linalol. 3,2 gr. ont distillé à 67—68°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,8685$; $n_D^{20} = 1,45908$; $n_D^{20} = 1,46210$; $n_F^{20} = 1,46941$; $n_F - n_C \times 10^4 = 103,3$; $\delta = 119,0$; $\alpha_D = + 12,24^\circ$, la xényl-uréthane préparée de la manière habituelle³⁾ a p. de f. 85—85,5°.

Au linalol a succédé une fraction (0,65 gr.) riche en *l*- α -terpinéol, distillant entre 76 et 81°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,937$; $n_D^{20} = 1,4865$; $\alpha_D = - 6,21^\circ$, identifié par la préparation de l'allophanate, p. de f. 133 à 134° (essai de mélange).

3,590 mgr. subst. ont donné 7,898 mgr. CO₂ et 2,686 mgr. H₂O

3,808 mgr. subst. ont donné 0,4087 cm³ N₂ (27,5°, 728 mm.)

C ₁₂ H ₂₀ O ₃ N ₂	Calculé C 60,00	H 8,33	N 11,66%
Trouvé „	60,00	„ 8,37	„ 11,68%

Les alcools phtalisables consistaient presque en entier en alcool benzylique, distillant après quelques gouttes de produit à odeur de β, γ -hénéol. L'alcool benzylique a été identifié par ses caractères: p. d'éb. = 73°/1,4 mm.; $d_4^{20} = 1,0413$; $n_C^{20} = 1,53464$; $n_D^{20} = 1,53921$; $n_F^{20} = 1,55229$; $n_F - n_C \times 10^4 = 176,5$; $\delta = 169,4$; et par la préparation de l'allophanate, p. de f. 191—191,5° (essai de mélange)⁴⁾.

Le résidu de distillation (1,4 gr.) a été traité par le chlorure de calcium en présence de benzène. La fraction combinée (0,35 gr.) a donné l'allophanate de géranyle, p. de f. 124—124,5° (essai de mélange) après cristallisations dans l'alcool absolu, puis dans le benzène.

3,987 mgr. subst. ont donné 8,770 mgr. CO₂ et 3,000 mgr. H₂O

3,190 mgr. subst. ont donné 0,3371 cm³ N₂ (23°, 723 mm.)

C ₁₂ H ₂₀ O ₃ N ₂	Calculé C 60,00	H 8,33	N 11,66%
Trouvé „	59,99	„ 8,42	„ 11,60%

La fraction non combinée, traitée par le chlorure d'allophanyle, a donné un produit collant, lequel, après de laborieuses cristallisations dans le benzène, puis dans l'éther de

¹⁾ Radcliffe, Chadderton, *Perfum. Essent. Oil Record* **26**, 352 (1926); Sabetay, *Naves, Ann. chim. anal.* [3] **19**, 285 (1937).

²⁾ Verley, Bölsing, *B.* **24**, 3354 (1901), Verley, *Bl.* [4] **43**, 460 (1928); Cfr. Radcliffe, Chadderton, *Perfum. Essent. Oil Record* **26**, 260 (1926); Delaby, Breugnot, *Bl. Sci. Pharmacol.* **9**, 354 (1932); Freed, Wyne, *Ind. Eng. Chem., Anal. Edit.* **8**, 278 (1936).

³⁾ Cfr. Penfold, Ramage, Simonsen, *Soc.* **1939**, 1501.

⁴⁾ Au moyen de chlorure d'allophanyle (Bougault, Leboucq, *Bl.* [4] **25**, 476 (1919)). Ces auteurs indiquent p. de f. 191,5°. Béhal (*Bl.* [4] **47**, 596 (1931)) avait noté 121°.

pétrole, p. d'éb. 60—80°, a donné l'allophanate p. de f. 84—84,5° (essai de mélange avec l'allophanate du nérol régénéré de la diphényluréthane p. de f. 52°).

3,595 mgr. subst. ont donné 0,3680 cm³ N₂ (21°, 714 mm.)

C₁₂H₂₀O₃N₂ Calculé N 11,66 Trouvé N 11,17%

Les fractions 7, 8, 9 réunies (13,0 gr.) ont été traitées à 125—130°, dans un ballon *Claisen*, par 4 gr. de borate triéthylique au contact d'un courant d'azote entraînant l'alcool éthylique libéré. Après six heures de traitement, le contenu du ballon pesait 15,8 gr. La température interne a été élevée jusqu'à 170°/2,5 mm. Entre 118° et 152°, 6,2 gr. de produit ont distillé. Après redistillation dans une colonne *Widmer* de 120 mm., il a été obtenu 5,2 gr. de produit, p. d'éb. 132 à 137°/1,5 mm.; n_D²⁰ = 1,5396¹). 1,9 gr. ont été nitrés suivant la technique de *Pfau*²), livrant 2,3 gr. d'une masse cornée encore humide qui, cristallisée dans l'acide acétique puis dans l'alcool, a fourni 0,8 gr. de m-nitro-benzoate de p-nitro-benzyle p. de f. 143—143,5° (essai de mélange).

3 gr. de la même fraction ont donné par saponification 1,25 gr. d'acide benzoïque, p. de f. 122—122,5° après sublimation (essai de mélange); I. A. trouvé = 455,5; I. A. calculé = 458,8³).

La fraction boratisée non volatile a été saponifiée et les produits neutres rectifiés dans la vapeur d'eau à 90—95° sous 30—35 mm. Les 5,4 gr. entraînés ont été fractionnés par distillation dans une colonne *Widmer* de 60 mm. Il a été obtenu 4,1 gr., p. d'éb. 112 à 120°/1,8 mm.; n_D²⁰ = 1,4896; d₄²⁰ = 0,8762; α_D = - 8,24°, et 0,8 gr., p. d'éb. 120—130°/1,8 mm; n_D²⁰ = 1,4893. Ces deux fractions réunies, phtalisées au bain-marie selon *Radcliffe* et *Chadderton*, ont titré 7% (en alcools, calculé comme C₁₅H₂₆O).

0,4 gr. du mélange traités par le chlorure de diphénylurée et la pyridine ont donné un produit incristallisable. 0,5 gr. ont été estérifiés avec le chlorure de 3,5-dinitro-benzoyle et la pyridine sans un meilleur résultat. 2,5 gr. ont été oxydés par le mélange chromique de la manière usuelle et le produit neutre de la réaction, traité par l'acétate de semicarbazide, a donné 0,35 gr. de semicarbazone du farnésal, p. de f. 133° (essai de mélange avec la semicarbazone du farnésal préparé d'essence de palmarosa).

Contrôle de la présence de benzoate de benzyle. — La présence du benzoate de benzyle a été recherchée dans la fraction p. d'éb. 120—150°/2,5 mm. de trois essences absolues d'origine italienne (une de 1940, deux de 1941, trois producteurs) et de deux essences absolues d'origine provençale. La proportion de cet ester dans ces fractions peut être présentée approximativement d'après les valeurs du coefficient de *Darmois*:

$$\frac{n_F - n_C}{d} \times 10^4$$

Ce coefficient varie entre 116 et 122 pour le nérolidol et le farnésol (111 et 114 pour leurs acétates éventuellement présents), il est de 96 pour le benzoate de benzyle. La proportion a été estimée d'après le poids d'acide benzoïque obtenu par saponification, à 4,5 à 6,5% des essences absolues.

¹) Benzoate de benzyle: n_D²⁰ = 1,5689.

²) *Pfau*, *Helv.* **21**, 1529 (1938).

³) Les acides bruts possèdent l'odeur de l'acide phénylacétique. Au cours de leur purification par traitement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%, on isole des traces de produit dont l'odeur rappelle celle de la lactone citronnelle.

Fractions 10 à 14. Ces fractions représentaient 28,2% de l'absolue décrite. Dans d'autres absolues, cette proportion a varié entre 26 et 37%. Leur ensemble a montré I.E. = 79,6. Par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à 90—95° sous 30 à 35 mm., il a été séparé 4,8% de têtes: $d_4^{20} = 0,9126$; $n_D^{20} = 1,4883$, pour 1000 gr. d'eau. Le résidu non distillé avait: $d_4^{20} = 0,8716$; $n_D^{20} = 1,4678$; I. E. = 23,9. L'étude de sa composition a été effectuée sur une fraction de 264 gr. provenant du traitement de 1000 gr. d'essence absolue. Le produit neutre obtenu après la saponification par 200 cm³ de solution alcoolique n. de potasse (2 h. au reflux) distillait pour 91,4% entre 162 et 163°/1,4 mm. C'est un produit mobile, incolore, inodore à froid.

$d_4^{20} = 0,8565$ à $0,8572$; $n_C^{20} = 1,46388$ à $1,46428$; $n_D^{20} = 1,46651$ à $1,46689$; $n_F^{20} = 1,47285$ à $1,47325$; $n_F - n_C = 89,7 \times 10^{-4}$; $\delta = 100$; $\alpha_D = +3,48^\circ$ à $+0,34^\circ$; RM_D Calculée ($C_{18}H_{34}O$ | $\bar{2}$) = 85,91; RM_D trouvée = 86,13.

3,675; 3,545 mgr. subst. ont donné 10,905; 10,520 mgr. CO₂ et 4,190; 4,110 mgr. H₂O

$C_{18}H_{34}O$	Calculé C 81,12	H 12,87%
Trouvé „	80,93; 80,93	„ 12,76; 12,97%

Micro-Zerewitinow. 4,665 mgr. subst. ont donné 0,3785 cm³ CH₄ (25°, 730 mm.), soit 0,966 OH pour C₁₅H₃₄O.

Cryoscopie. 0,360 mgr. subst. dissous dans 9,380 mgr. d'exaltone (cyclopentadécane) ont donné $\Delta t = 3,0^\circ$; P.M. trouvé = 272 (calculé = 266,27).

Phtalisation (Radcliffe, Chadderton) = 41,18% ($C_{18}H_{34}O$)¹. Indice d'iode (*Hübl*) = 94,3 (Calc. | $\bar{1}$ = 95,4).

6 gr. de produit ont été acétylés par 1 heure d'ébullition de leur mélange avec 12 cm³ d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de sodium anhydre. L'acétate est une huile incolore;

p. d'éb. = 173—174°/1,3 mm.; $d_4^{20} = 0,8755$; $n_C^{20} = 1,45548$; $n_D^{20} = 1,45791$; $n_F^{20} = 1,46377$; $n_F - n_C = 82,9 \times 10^{-4}$; $\delta = 90,4$; $\alpha_D = +0,06^\circ$. RM_D calculée ($C_{20}H_{36}O_2$ | $\bar{2}$) = 95,27; RM_D trouvée = 96,06.

3,400 mgr. subst. ont donné 9,720 mgr. CO₂ et 3,615 mgr. H₂O

$C_{20}H_{36}O_2$	Calculé C 77,85	H 11,77%
Trouvé „	77,97	„ 11,90%

Ce produit est difficilement saponifiable, 1 gr. étant traité 1 heure à reflux en présence de 15 cm³ de solution alcoolique n. de potasse: I.E. = 157,0; en présence de 15 cm³ de solution 2-n. et par 4 heures d'ébullition: I.E. = 176,0 (théorie = 181,7).

L'alcool fixe une molécule d'hydrogène. 20 gr. traités en présence de 3,5 gr. Pt(O₂) *Adams* et de 70 cm³ d'acétate d'éthyle à 60° ont fixé en 50 minutes 1980 cm³ H₂ (20°, 730 mm.) dont 75% en 13 min., 90% en 18 min. (Théorique pour | $\bar{1}$ = 1880 cm³.)

Le produit obtenu est mobile, incolore, inodore, p. d'éb. = 164—166°/1,6 mm.; $d_4^{20} = 0,8467$; $n_C^{20} = 1,45600$; $n_D^{20} = 1,45853$; $n_F^{20} = 1,46457$; $n_F - n_C = 85,7 \times 10^{-4}$; $\delta = 101,2$; $\alpha_D = +0,46^\circ$; RM_D calculée ($C_{18}H_{36}O$ | $\bar{1}$) = 86,37; RM_D trouvée = 86,54.

¹) Taux de phtalisation d'alcools secondaires: *Glichitch, Naves*, Parfums de France, 11, 239 (1933); *Striegler*, Inaug. Diss., 14, Leipzig (1936); *Sabetay, Naves*, Ann. chim. anal. [3] 19, 186 (1937).

3,805 mgr. subst. ont donné 11,230 mgr. CO₂ et 4,595 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₈ O	Calculé C 80,51	H 13,53%
Trouvé „	„ 80,49	„ 13,51%

Micro-Zerewitinow. 6,990 mgr. subst. ont donné 0,5474 cm³ CH₄ (24,5°, 730 mm.), soit 0,9394 OH.

Cryoscopie. 0,835 mgr. dissous dans 18,440 mgr. de cyclopentadécane ont donné Δt = 3,6°; P.M. trouvé 268 (calculé = 268,28).

Phtalisation (Radclyffe, Chadderton), à froid = 43,4 %, au bain-marie = 54,9; 59,6 %.

4,8 gr. d'acétate ont été hydrogénés sur 2 gr. Pt(O₂) *Adams*, à 70°, en présence de 50 cm³ d'acide acétique. En 30 minutes, il a été additionné 390 cm³ H₂ (20°, 730 mm) (calculé pour $\bar{V}_1 = 389$ cm³). Le produit était mobile, incolore, inodore.

p. d'éb. = 168–169°/2 mm.; d₄²⁰ = 0,8606; n_C²⁰ = 1,44253; n_D²⁰ = 1,44482; n_F²⁰ = 1,45030; n_F – n_C = 77,7 × 10⁻⁴; δ = 90,3.

2,775 mgr. subst. ont donné 7,890 mgr. CO₂ et 3,100 mgr. H₂O

C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Calculé C 77,34	H 12,34%
Trouvé „	„ 77,54	„ 12,50%

En présence d'un catalyseur récemment réactivé par l'oxygène et dans les mêmes conditions, l'absorption d'hydrogène a atteint 640 cm³ pour 5 gr. et il a été isolé par distillation 3,2 gr. d'une fraction de tête correspondant à l'hydrogénolyse d'acétate:

p. d'éb. 136–140°/2 mm.; d₄²⁰ = 0,791; n_C²⁰ = 1,44111; n_D²⁰ = 1,44330; n_F²⁰ = 1,44861; n_F – n_C × 10⁴ = 75,0; δ = 94,8; RM_D = 85,25 (théorique: C₁₈H₃₈ = 85,32); Σ disp. F – C = 0,49 (théorique: 0,52).

3,345 mgr. subst. ont donné 10,410 mgr. CO₂ et 4,560 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₈	Calculé C 84,97	H 15,03%
Trouvé „	„ 84,87	„ 15,25%

L'hydrocarbure ne colore pas la solution chloroformique de tétra-nitro-méthane.

Aldéhydes et cétones. Par l'intermédiaire du traitement classique de 100 gr. d'essence absolue avec la solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium à 7 %, il a été isolé des traces de produits carbonylés à odeur d'aldéhydes benzoïque et cinnamique et la presque totalité de l'indol. L'essai à la phénylhydrazine a donné des cristaux présentant les formes caractéristiques de la phénylhydrazone benzoïque.

100 gr. d'essence absolue ont été introduits dans le mélange bouillant de 10 gr. du réactif P de *Girard* et *Sandruesco*, 80 gr. d'alcool méthylique et 10 cm³ d'acide acétique.

Après 1 h. 30 min. d'ébullition, 60 cm³ d'alcool ont été distillés et le résidu refroidi, additionné de 50 gr. de glace, 100 cm³ d'eau et 12,5 gr. de lessive de soude 36° Bé a été aussitôt extrait à l'éther. Des eaux-mères auxquelles ont été ajoutés 50 gr. d'acide sulfurique à 50 %, il a été extrait par l'éther, après 2 heures de repos à la température du laboratoire, 1,8 gr. d'un liquide mobile à odeur dominante de jasmane et de thé. La phase aqueuse a été alors portée 1 h. ½

au bain-marie; extraite à nouveau à l'éther, elle a livré 0,1 gr. d'une huile goudronneuse à odeur d'aldéhyde benzoïque.

Par distillation du produit libéré sans chauffage, dans un ballon de 15 cm³ muni d'une spirale de *Widmer*, il a été obtenu 0,7 gr. de produit, p. d'éb. 111—113°/2,5 mm. et 0,8 gr. de produit, p. d'éb. 132—138°/1,8 mm.

La première fraction $d_4^{20} = 0,943$; $n_D^{20} = 1,4997$ succédait à des traces de produits à odeur d'aldéhyde gras et d'aldéhyde benzoïque.

Elle a donné abondamment la semicarbazone p. de f. 207,5—208° (essai de mélange) et la 2,4-dinitro-phénylhydrazone de la jasmone, aiguilles rouge rubis foncé p. de f. 121—122,5° (cristallisations dans l'alcool à 95%; essai de mélange).

3,450 mgr. subst. ont donné 7,515 mgr. CO₂ et 1,805 mgr. H₂O

4,480 mgr. subst. ont donné 0,6566 cm³ N₂ (21,5°, 734 mm.)

C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₄	Calculé C	59,27	H	5,857	N	16,28%
	Trouvé „	59,41	„	5,85	„	16,41%

La deuxième fraction: $d_4^{20} = 1,0404$; $n_D^{20} = 1,4784$ était un liquide jaune-pâle, mobile, à odeur herbacée tenace.

0,4 gr. ont donné 0,5 gr. de semicarbazone sous la forme de feuillets nacrés incolores commençant à se décomposer à 250°.

3,385 mgr. subst. ont donné 7,310 mgr. CO₂ et 2,170 mgr. H₂O

4,050 mgr. subst. ont donné 0,5713 cm³ N₂ (26°, 713 mm.)

C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N ₃	Calculé C	58,83	H	7,22	N	15,85%
	Trouvé „	58,90	„	7,17	„	15,49%

0,4 gr. ont été transformés en 2,4-dinitro-phénylhydrazone. Il a été obtenu 0,4 gr. de ce dérivé, cristallisé dans l'alcool 95%, se présentant sous forme de longues aiguilles flexibles jaune or, p. de f. 166—166,5°.

3,630 mgr. subst. ont donné 7,430 mgr. CO₂ et 1,635 mgr. H₂O

3,945 mgr. subst. ont donné 0,4998 cm³ N₂ (22°, 739 mm.)

C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₄	Calculé C	55,64	H	5,20	N	14,43%
	Trouvé „	55,82	„	5,04	„	14,26%

La recherche de groupements OCH₃, OC₂H₅ (*Zeisel*) dans la semicarbazone et la 2,4-dinitro-phénylhydrazone a été négative. La cétone est soluble dans la lessive de soude à 20%, après quelques secondes d'agitation à 45°. Elle paraît être régénérée par dilution ou par acidification.

Des analyses de la semicarbazone et de la 2,4-dinitro-phénylhydrazone, on déduit pour la cétone: C₁₂H₁₆O₃; RM_D = 56,67 (RM_D calculée, C₁₂H₁₆O₃ $\bar{2}$, un groupe ester = 56,14).

Phénols, lactones, acides libres. L'isolement de ces classes de constituants au moyen de lessive alcaline est compliqué par la présence de cryptophénols et par la solubilité élevée de l'alcool benzylique.

120 gr. d'essence absolue préalablement lavée avec la solution d'acide sulfurique à 10% ont été extraits, en présence de 250 cm³ de pentane, à trois reprises, par 50 cm³ de lessive de soude à 5%. La solution alcaline a été saturée d'anhydride carbonique et ensuite de chlorure de sodium. L'extraction au pentane a donné 3,4 gr. de

produit liquide sentant l'eugénol. Cet extrait a été mis durant 18 heures au contact de 10 gr. d'anhydride phtalique et de 25 cm³ de pyridine. Après le traitement usuel 0,9 gr. de phénols (A) ont été extraits au pentane sur la solution des phtalates et d'hydrogénocarbonate de sodium.

La solution-mère du produit soumis à la phtalisation a été acidifiée par l'acide chlorhydrique au virage du rouge congo et saturée de chlorure de sodium. L'extraction à l'éther au percolateur a livré 1,4 gr. d'un produit semicristallin à forte odeur crésolique.

En vue d'en isoler les phénols, ce mélange a été estérifié par ébullition de 2 heures avec 10 cm³ d'alcool méthylique ayant dissous 0,1 gr. d'acide chlorhydrique. Après neutralisation au virage de la phtaleïne du thymol et élimination de l'alcool par évaporation, il a été extrait à l'éther 0,8 gr. d'un mélange résineux. Ce dernier a été saponifié par 30 min. d'ébullition avec 10 cm³ de solution alcoolique 0,5-n. de potasse. Après neutralisation en présence de phtaleïne du phénol, l'alcool a été distillé et le résidu bouilli 30 min. avec 10 cm³ de solution d'acide oxalique à 10 %. Il a été isolé au moyen de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, 0,60 gr. d'un produit résineux insoluble et 0,15 gr. d'acides cristallisés (B). Le premier de ces produits, soumis à l'entraînement dans la vapeur d'eau à 90—95°, 30—35 mm., a livré 0,12 gr. d'un liquide (C) dont l'odeur rappelle celles de la n-amylbutyrolactone et de l' ω -undécalactone.

La solution alcaline séparée des esters a été acidifiée au virage du rouge congo, saturée avec du chlorure de sodium et extraite à l'éther au percolateur. Elle a livré 0,15 gr. d'un liquide à odeur forte de p-crésol (D).

Phénols. 0,08 gr. du produit A ont distillé entre 96 et 100°/1,5 mm.; $n_D^{20} = 1,5232$, et 0,28 gr. entre 112 et 120°/1,5 mm.; $n_D^{20} = 1,5390$. L'odeur de la première fraction rappelant celle du crésol.

Cette fraction a été mélangée à 0,05 gr. de lessive de soude à 35%, 125 cm³ d'eau et ensuite à 0,08 gr. de 1-chloro-2,4-dinitro-benzène dissous dans 4 cm³ d'alcool à 95%. Le tout a été chauffé durant 4 heures au bain-marie. Le produit essoré après refroidissement et recristallisé dans l'alcool 95% est l'éther dinitro-phénylique du crésol, p. de f. 119—120° (essai de mélange).

4,600 mgr. subst. ont donné 0,392 cm³ N₂ (32°, 732 mm.)

C₁₄H₁₂O₆N₂ Calculé N 9,21 Trouvé N 9,18%

La seconde fraction sentait l'eugénol et colorait en bleu la solution de chlorure de fer(III).

0,15 gr. ont été traités par le chloro-dinitro-benzène comme ci-dessus, donnant 0,20 gr. d'aiguilles jaune-verdâtre de l'éther 2,4-dinitro-phénylique de l'eugénol, p. de f. 115—115,5° (essai de mélange)¹⁾.

3,745 mgr. subst. ont donné 8,010 mgr. CO₂ et 1,420 mgr. H₂O

4,565 mgr. subst. ont donné 0,3528 cm³ N₂ (20,5°, 728 mm.)

C₁₆H₁₄O₆N₂ Calculé C 58,16 H 4,275 N 8,49%

Trouvé „ 58,33 „ 4,24 „ 8,61%

¹⁾ *Einhorn et Frey*, B. 27, 2457 (1894).

0,10 gr. du produit D, p. d'éb. 65—68°/1,5 mm., ont été traités par 0,12 gr. de chloro-dinitro-benzène, livrant 0,15 gr. de feuillets jaune pâle de l'éther dinitro-phénylique du p-crésol, p. de f. 93° (essai de mélange)¹).

3,935 mgr. subst. ont donné 8,245 mgr. CO₂ et 1,245 mgr. H₂O

4,370 mgr. subst. ont donné 0,4047 cm³ N₂ (24°, 731 mm.)

C₁₃H₁₀O₅N₂ Calculé C 56,92 H 3,68 N 10,22%

 Trouvé „ 57,14 „ 3,54 „ 10,24%

Acides, lactones. La fraction B (acides) possédait l'odeur d'acides gras C₆—C₁₀. Elle a été exprimée sur une plaque poreuse et ensuite sublimée sous 10 mm., donnant ainsi 0,12 gr. d'acide benzoïque, p. de f. 121,5—122° (essai de mélange).

0,10 gr. de la fraction C, p. d'éb. 138—145°/2,2 mm., ont été saponifiés au bain-marie (1 heure) par 0,6 cm³ de lessive n. de soude en présence de 1 cm³ d'alcool. Après refroidissement, neutralisation par l'acide chlorhydrique au virage de la phtaléine du thymol, addition de 0,13 gr. de chlorure de p-nitro-benzyl-thiuronium, chauffage au bain-marie (2 minutes), addition de 1 cm³ d'eau, essorage, recristallisations dans l'acétone, il a été obtenu 0,1 gr. d'un produit en petites aiguilles incolores, p. de f. 124—125°, rougissant très rapidement et dont les microanalyses ont donné des indications discordantes.

RÉSUMÉ.

Les caractères de l'extrait éthéro-pétrolique (essence concrète) de la fleur de jasmin récoltée en Italie méridionale, de la fraction de cet extrait soluble dans l'alcool (essence absolue), de l'ensemble de ses constituants volatils, sont analytiquement identiques ou analogues aux produits correspondants obtenus de la fleur de jasmin provençale. Les essences obtenues de ces deux origines renferment du benzoate de benzyle, élément non encore signalé. Ont été décélés dans l'essence italienne, en outre de constituants découverts dans l'essence provençale, de l'acide benzoïque libre, du crésol, de l'aldéhyde benzoïque, de l' α -terpinéol, du nérol, et une forte proportion d'un produit ou mélange de produits répondant à la formule C₁₈H₃₄O. L'éther 2,4-dinitro-phénylique du crésol, la 2,4-dinitro-phénylhydrazone de la jasmone, les allophanates de l' α -terpinéol, du nérol, du géraniol, décrits ici, étaient inédits.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie., S.A.*
Vernier-Genève.

¹) Cook, Am. Soc. **32**, 1289 (1910), voy. ég. *M. Igolen*, Parfums de France **17**, 57 (1939) qui appelle dinitro-benzyléthers les éthers dinitro-phényliques de divers phénols.