

159. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXVI¹⁾.

Présence d'époxylinolol dans les huiles essentielles

par Y. R. Naves.

(9 III 44)²⁾

Lorsque les chimistes de *Schimmel & Cie.* annoncèrent la présence d'époxylinolol dans les essences de linalolé du Mexique et de bois de rose de Cayenne³⁾, ils ne surent reconnaître si ce produit provient du chimisme végétal ou s'il résulte de l'oxydation de l'essence au cours du stockage. La méthode qu'ils appliquèrent à l'isolement et à la caractérisation de l'époxylinolol est longue et ardue, peu sensible; elle entraîne la destruction d'une grande part du produit.

Nous avons reconnu que l'acétate de l'époxylinolol donne avec l'acide hexacyanoferrique(II), un complexe équimoléculaire, aisément essorable⁴⁾. Ce complexe est insoluble dans l'acétate de linalyle et dans le benzène. En vue de reconnaître la présence d'époxylinolol dans une essence, après avoir écarté la plupart sinon la totalité des produits satellites réagissant avec l'acide hexacyanoferrique(II), nous avons imaginé d'isoler la fraction alcoolique, par exemple par l'intermédiaire des esters boriques, selon *Kaufmann*⁵⁾, d'acétyler cette fraction et de traiter le mélange d'esters par la solution chlorhydrique d'acide hexacyanoferrique(II).

La recherche de l'époxylinolol par l'hydrogénation en diméthyl-2,6-octène-7-diol-(3,6), au moyen de sodium et d'alcool, n'a pas donné des résultats aussi satisfaisants. Parmi les méthodes purement physiques, la spectrographie *Raman* est peu appropriée à la recherche de petites proportions d'époxylinolol. Le spectre de l'époxyde est caractérisé par les effets 434 cm^{-1} et 669 cm^{-1} intenses, 1500 cm^{-1} et 1532 cm^{-1} plus faibles, alors que les effets 545 cm^{-1} et 1184 cm^{-1} intenses se confondent avec des effets de fréquence voisine du spectre du linalol. Le problème de photométrie qu'il conviendrait de résoudre en vue de la caractérisation de l'époxyde est certes délicat.

Les influences discordantes des solvants tels que l'alcool éthylique et l'alcool benzylique sur les pouvoirs rotatoires du linalol et de l'époxylinolol offrent de nouvelles ressources à l'analyse⁶⁾. Toute-

¹⁾ XXXVe communication: *Helv.* **28**, 1227 (1945).

²⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie. S.A.*, le 4 sept. 1945.

³⁾ *Ber. Schimmel*, Okt. **1912**, 80.

⁴⁾ *Naves, Bachmann*, *Helv.* **28**, 1227 (1945).

⁵⁾ *Br. fr.* 702 154 (1930).

⁶⁾ *Naves, Angla*, *C. r.* **213**, 570 (1941); *Naves, Fette u. Seifen* **49**, 183 (1942).

fois il faut considérer la présence d'autres corps actifs; cette technique n'est appropriée qu'à l'examen de mélanges simples qui ne renferment qu'un petit nombre de corps actifs en proportion notable.

En fin de compte nous avons préparé le complexe hexacyanoferrique(II) d'acétate d'époxylinalyle et régénéré l'ester. Nous avons pu ainsi déceler l'époxylinalol dans l'essence de shiu et, à côté d'acétate d'époxylinalyle, dans les deux essences de lavandin examinées.

Par contre nous n'avons décelé ni époxylinalol ni acétate d'époxylinalyle dans des lots de linalol et d'acétate de linalyle oxydés à l'air humide et à la lumière ou à l'obscurité, au contact de verre ou de tôle galvanisée. Cette constatation paraît trancher le dilemme évoqué au début de la présente communication.

Partie expérimentale.

L'étude des spectres *Raman* a été effectuée avec la collaboration de *P. Bachmann*. En vue de l'économie des frais d'impression, seuls les travaux susceptibles d'application sont détaillés ici.

Séparation d'un mélange d'acétate de linalyle et d'acétate d'époxylinalyle. Afin de rendre l'étude plus aisée, il a été fait usage d'acétate d'époxylinalyle actif $[\alpha]_D = -5,96^\circ$, précédemment décrit, et d'acétate de *d,l*-linalyle:

$$d_4^{20} = 0,9055; n_C^{20} = 1,44700; n_D^{20} = 1,44982; n_F^{20} = 1,45665; (n_F - n_C) \times 10^4 = 96,5; \\ \delta = 106,4; \varepsilon_{150m}^{20} = 4,438; \text{Ester \% (par saponification)} = 99,7.$$

Le mélange de 8,2 gr. d'acétate d'époxylinalyle et de 21,8 gr. d'acétate de linalyle a été agité 30 minutes avec la solution de 1,25 équimolécules d'acide hexacyanoferrique(II) (20,4 gr. d'hexacyanoferrate(II) de potassium; 100 cm³ d'eau; 30 gr. d'acide chlorhydrique concentré). Le complexe a été lavé par 4 fois 25 cm³ de benzène, ensuite décomposé par un excès d'une solution de soude à 10%. La fraction non combinée était de l'acétate de linalyle pur (21,6 gr.; $\alpha_D = \pm 0^\circ$), la fraction libérée du complexe était de l'acétate d'époxylinalyle sensiblement pur (7,8 gr.; $d_4^{20} = 0,9747; n_D^{20} = 1,44668; \text{disp.} = 82,0; [\alpha]_D = -5,90^\circ$).

Le traitement répété sur le mélange de 0,5 gr. d'acétate d'époxylinalol et de 24,5 gr. d'acétate de linalyle a livré de l'acétate de linalyle pur et 0,30 gr. d'acétate d'époxylinalyle. A partir de 0,25 gr. d'acétate d'époxylinalyle et de 24,75 gr. d'acétate de linalyle il n'a pu être isolé substantiellement du premier.

Technique utilisée pour la recherche dans les essences. L'essence de shiu a été acétylée directement. Deux essences de lavandin, contenant respectivement 22,4 et 23,6% d'esters ont été traitées par le borate de butyle de la manière classique, en vue d'isoler les alcools libres. La fraction non alcoolique a été saponifiée et ensuite traitée de la même manière.

Les fractions alcooliques ont été acétylées selon *Boulez*. Les produits acétylés ont été traités par l'acide hexacyanoferrique(II) dans les mêmes conditions que ci-dessus. En règle générale un premier traitement a été effectué sur l'hypothèse de la présence de 2% d'acétate d'époxylinalyle, et dans le cas d'une formation abondante du complexe, l'opération a été répétée sur l'hypothèse de 5, puis de 10%, pour contrôle. On peut appliquer directement le réactif correspondant à 10%, la perte provoquée par l'emploi d'un grand excès du réactif peut être négligée dans une étude à buts techniques.

Nous avons trouvé les teneurs suivantes:

Essence de shiu de Formose, époxylinolol libre	2,4%
Essence de shiu d'origine inconnue, époxylinolol libre	1,6%
Essence de lavandin N ^o 1, époxylinolol libre	3,3%
Essence de lavandin N ^o 1, époxylinolol, acétate	4,2%
Essence de lavandin N ^o 2, époxylinolol libre	2,8%
Essence de lavandin N ^o 2, époxylinolol, acétate	0,5% (env.)

Le contrôle a été effectué dans les cinq premiers cas en régénérant l'acétate d'époxylinolol lévogyre, opération dont le résultat confirme l'essai direct de l'acétate de bornyle; la présence de cet ester ne trouble pas la recherche de l'acétate d'époxylinolol dans les conditions expérimentales réalisées.

RÉSUMÉ.

L'époxylinolol libre ou estérifié existe dans l'essence de lavandin, libre dans l'essence de shiu. L'acétate d'époxylinolol est séparé quantitativement des esters acétiques des alcools satellites au moyen de son complexe hexacyanoferrique(II).

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

160. Die Krystalstruktur von Adamantan (symm. Tri-cyclo-decan)

von **Werner Nowacki.**

(4. IX. 45.)

1. Einleitung.

Adamantan(I) (*ἀδάμαντς* = der Unbesiegbare, auch Diamantan genannt) ist ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, der zum ersten Male von *S. Landa* und *V. Macháček*¹⁾ aus Naphtha von Hodonin (Mähren) isoliert wurde. Die Krystalle wurden von *M. Ullrich* in ¹⁾ wie folgt beschrieben:

kubisch, Durchmesser 0,2—0,4 mm, Oktaeder (111), deren Ecken häufig von kleinen Würfelflächen (100) abgeschnitten sind, farblos, oft Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse, zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop.

Es sind von der Substanz auch Pulveraufnahmen hergestellt, aber nicht im einzelnen ausgewertet worden. Die Lichtbrechung ist hoch: $n_{Na} = 1,568 \pm 0,003$; die Dichte $d \sim 1,07$. Adamantan ist extrem leichtflüchtig, schlägt sich sofort an kalten Stellen als Kryställchen nieder und weist einen intensiven Geruch nach Campher oder Terpentinöl auf. Die Schmelztemperatur beträgt 268° C. — Von *Lukeš* wurde die Konstitution von (I) intuitiv als symm. Tri-cyclo-decan erkannt (Fig. 1). Das C-Gerüst von (I) bildet einen Teil

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchecosl. 5, 1—5 (1933).