

**76. Etudes sur les matières végétales volatiles. XXXIX¹⁾.
Sur la présence de linalol, d'acétate de linalyle et de terpinéol
dans l'essence de petit-grain bigaradier**

par Y. R. Naves.

(8 III 46)

La production mondiale de l'essence des rameaux feuillus de l'oranger à fruits amers a pu atteindre certaines années 250 tonnes; cependant, cette essence n'a été qu'à peine étudiée. Elle renfermerait notamment du linalol, de l' α -terpinéol, du géraniol, du nérol et des esters acétiques dont l'acétate de linalyle²⁾.

Les fractions isolées d'essences saponifiées, les plus riches en linalol, étaient lévogyres: $[\alpha]_D = -3,71^\circ$ (Walbaum, Hüthig³⁾); $-14,70^\circ$ (Rutowski, Winogradowa⁴⁾).

Mme Igolen a traité par l'éther de pétrole les alcoolates sodiques obtenus à partir de l'essence extraite des eaux de distillation (eaux de brouts d'oranger). Des alcoolates insolubles, elle a obtenu des fractions riches en *l*-linalol ($\alpha_D = -5^\circ 20'$ à $-2^\circ 50'$), et des alcoolates solubles, une fraction ($\alpha_D = +7^\circ 48'$) qu'elle a considérée comme du *d*-linalol⁵⁾.

Les caractères de cette fraction ($d_{15} = 0,875$; $n_D^{20} = 1,4640$) témoignent qu'elle renfermait des impuretés auxquelles pourrait être lié l'effet dextrogyre.

Cependant, et quoique je n'aie pu la répéter valablement, une telle séparation de *l*-linalol et de *d*-linalol ne saurait être tenue *a priori* pour impossible⁶⁾.

Au cours du présent travail, les alcools libres et les esters des essences ont été séparés par boratisation⁷⁾. L'examen de plusieurs lots d'essence de petit-grain du Paraguay nous a enseigné avec la plus grande netteté ceci:

1^o — *Les alcools libres sont représentés principalement par un mélange de d,l-linalol⁸⁾ et de l-linalol accompagné par une forte pro-*

1) XXXVIII^e Communication: Helv. **29**, 61 (1946).

2) *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, **3**, 146, Miltitz, 1931.

3) J. pr. [2] **67**, 321 (1942).

4) *Riechstoffindustrie*, **1926**, 88.

5) *Parf. France*, Revue Marques, **1939**, 80.

6) On peut imaginer la résolution spontanée du *d,l*-linalol (cfr. *Werner, Bosshardt*, B. **47**, 2171 (1914); *Anderson, Hill*, Soc. **1928**, 993; *Durschinsky*, Chem. Ind. **53**, 10 (1934)); le *d,l*-linalol étant un mélange compensé des énantiomorphes coexistant avec le racémique.

7) Br. Helv. 150611; D.R.P. 582917 (1929); *Frdl.* **19**, 735 (1932).

8) Cfr. Note 6. L'existence du racémique serait établie par l'altération du pouvoir rotatoire du *l*-linalol lorsqu'on le dissout dans le *d,l*-linalol. $[\alpha]_D^{20} = -21,63^\circ$ (homogène); $-21,06^\circ$ ($c = 50$ dans le *d,l*-linalol); valeurs à $\pm 0,04^\circ$ près.

portion d' α -terpinéol. Le géraniol et le nérol font presque entièrement défaut.

2^o — Les esters sont ceux du linalol, du géraniol et du nérol, les esters du terpinéol ne sont présents qu'en très faible proportion.

Partant de ces constatations, nous avons supposé que le *l*-linalol accompagnant le *d,l*-linalol proviendrait, au moins en partie, de l'hydrolyse d'esters *post-mortem*, notamment au cours de la distillation. C'est ce que l'expérience a démontré, nous allons voir comment.

On peut réduire l'hydrolyse par divers artifices, notamment en traitant par la vapeur surchauffée de faibles charges disposées dans un alambic calorifugé. On a obtenu de cette manière des essences dont la teneur en esters atteignait 76 %¹⁾ et même parfois 80 %²⁾, dépassant ainsi notablement les valeurs courantes (45 à 58 %³⁾). On peut encore isoler les produits essentiels sans recourir à l'emploi de la vapeur d'eau, en distillant sous pression réduite les fractions les plus volatiles d'extraits benzéniques ou éthéropétroliques de feuille d'oranger.

En recourant à ces deux ordres de possibilités, nous avons constaté que les fractions alcooliques des produits obtenus étaient particulièrement pauvres en *l*-linalol et que le rapport entre les proportions de *d,l*-linalol et de terpinéol varie peu lorsqu'on considère les deux types d'essences distillées dans la vapeur d'eau, mais s'abaisse lorsqu'on envisage les distillats d'extraits⁴⁾.

Nous sommes donc fondés à admettre que la proportion de l-linalol associée au d,l-linalol est en rapport avec le degré d'hydrolyse acquis post-mortem.

Qu'en est-il de l'essence transportée ou secrétée dans les verticilles floraux de l'oranger bigaradier? Elle a été étudiée sous trois formes: essence décantée de l'eau distillée (essence de néroli); essence extraite de l'eau distillée (essence de néroli de l'eau); distillats de l'extrait éthéropétrolique (essence concrète) et de la pommade d'enfleurage⁵⁾.

La production de l'essence de néroli implique une forte hydrolyse des esters, car la fleur est submergée par l'eau bouillante⁶⁾. Cependant *Hesse* et *Zeitschel* ont constaté que le linalol libre avait $\alpha_D = -6^\circ$, tandis qu'ils ont mesuré sur le linalol résultant de la saponification

1) *Rovesti*, Riv. ital. ess. 1931, 57; *M. Igolen*, L'oranger bigaradier, fasc. 1254 du Centre de Perfectionnement technique, Paris (1944).

2) *Guenther*, Drug Cosmetic Ind. 48, 38 (1941).

3) Une partie du gain en pourcentage d'esters est liée au rendement moindre en essence par rapport à la matière végétale.

4) Ceci est vraisemblablement dû au fait que le terpinéol est plus soluble dans l'eau que le linalol.

5) Description: *Naves, Mazuyer*, Les Parfums Naturels, 252, Paris (1939).

6) *Jeancard, Satie*, Bl. [3] 23, 605 (1900); *Hesse, Zeitschel*, J. pr. [2] 66, 512 (1902).

des esters $\alpha_D = -15^{\circ}38'$). Le linalol contenu dans une essence de néroli de l'eau, à peu près exempte d'esters, avait $\alpha_D = -9^{\circ}10'$).

Par contre, *Elze* a isolé de l'extrait éthéropétrolique de fleur d'oranger du linalol libre ayant $\alpha_D = -10^{\circ}$ et obtenu du linalol de saponification dont $\alpha_D = -10^{\circ}4'$ ³⁾. Nous avons renouvelé cette étude et mesuré respectivement $-1,07^{\circ}$ et $-17,48^{\circ}$.

Nous avons décrit l'an dernier comme *l*-linalol le produit $[\alpha]_D^{20} = -20,35^{\circ}$ obtenu d'essence de lavandin⁴⁾; des préparations plus actives obtenues par d'autres auteurs étant considérées comme impures d'après leur poids spécifique, leur indice de réfraction. Il apparaît aujourd'hui que ce produit contenait encore du *d,l*-linalol, car la saponification de l'acétate de linalyle de l'essence de petit-grain $[\alpha]_D^{20} = -9,45^{\circ}$, a donné du linalol, $[\alpha]_D^{20} = -21,63^{\circ}$.

Ces produits ont été caractérisés par leur dispersion rotatoire.

On a décrit des préparations plus actives, issues de l'essence de lavandin. Alors que l'acétate de linalyle le plus actif que nous ayons isolé de cette essence avait $[\alpha]_D^{20} = -8,74^{\circ}$ ⁵⁾, *Sfiras* et *Vanderstreek* ont réalisé une préparation ayant $d_{15}^{15} = 0,9080$; $[\alpha]_D = -10,95^{\circ}$ ⁶⁾ mais ils n'ont indiqué ni son indice de réfraction, ni le pouvoir rotatoire du linalol issu de sa saponification. Or, nous avons nous-mêmes obtenu de telles fractions particulièrement actives (jusqu'à $[\alpha]_D = -11,70^{\circ}$), mais leur réfraction était supérieure à 1,4520 et leur saponification a donné un produit ($d_4^{20} = 0,871$ à 0,875; $n_D^{20} = 1,4640$ à 1,4664; $\alpha_D = -19,24^{\circ}$ à $-23,70^{\circ}$) dans lequel nous avons identifié le terpinéol, tandis que les lessives de saponification contenaient des formiates. L'activité rotatoire élevée est donc liée notamment à la présence de formiate de terpényle, et l'acétate de linalyle isolé de l'essence de petit-grain demeure vraisemblablement le produit stéréochimiquement le moins impur qui ait été isolé jusqu'à présent.

Le *l*-linalol provenant de la saponification de cet acétate a donné un xényluréthane de p. de f. = $90,5$ — 91° ; $[\alpha]_D^{20} = -19,6^{\circ}$ (à $\pm 0,2$ près) (benzène; $c = 5$) et $-13,4^{\circ}$ à $\pm 0,2$ (dioxane; $c = 5$) et un phényluréthane de p. de f. = 64 — $64,5^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = -19,3^{\circ}$ à $\pm 0,2$ (benzène; $c = 10$) et $-16,8^{\circ}$ à $\pm 0,2$ (dioxane; $c = 10$).

Les fractions les plus riches en terpinéol isolées de l'essence de petit-grain et de l'essence de néroli sont partiellement racémisées. On a mentionné $\alpha_D = +31^{\circ}30'$ (essence de néroli⁷⁾); $+30^{\circ}12'$ (essence de néroli de l'eau⁸⁾); $+30^{\circ}56'$ (essence de petit-grain⁹⁾);

¹⁾ J. pr. [2] **66**, 494, 497 (1902).

⁴⁾ Helv. **28**, 221 (1945).

²⁾ *Naves*, Parf. France **12**, 65 (1934).

⁵⁾ *Fette u. Seifen* **49**, 187 (1942).

³⁾ *Riechstoffind.*, **1926**, 30.

⁶⁾ *Parfumerie* **1**, 237 (1943).

⁷⁾ *Hesse, Zeitschel*, J. pr. [2] **66**, 494 (1902).

⁸⁾ *Naves*, Parf. France **11**, 65 (1934).

⁹⁾ *Walbaum, Hüthig*, J. pr. [2] **67**, 321 (1902).

+42° à +42°40' (essence de l'eau de brouts¹⁾). Au cours de la présente étude, nous avons obtenu une fraction atteignant $[\alpha]_D^{20} = +43,12^\circ$, alors que le pouvoir rotatoire des énantiomorphes est voisin de 100°²⁾, et dont la dispersion rotatoire est presque identique à celle décrite par Fuller et Kenyon³⁾. Cette fraction a donné un phényluréthane p. de f. = 112–113°; $[\alpha]_D^{20} = +17,8^\circ$ à $\pm 0,2$ (dioxane; c = 5) et +16,4° à $\pm 0,2$ (alcool; c = 5)⁴⁾ et un α -naphtyluréthane p. de f. = 147,5–148°⁵⁾; $[\alpha]_D^{20} = +15,8^\circ$ à $\pm 0,2$ (dioxane; c = 3).

Ainsi donc, il convient d'admettre que l' α -terpinéol contenu à l'état libre dans l'essence de petit-grain est un mélange à parties sensiblement égales de *d*- α -terpinéol et de *d,l*- α -terpinéol.

L'absence d'une proportion notable d'acétate de terpényle dans l'essence de petit-grain correspond à une observation ancienne⁶⁾.

Au cours du présent travail, et malgré la mise en œuvre de quantités importantes d'essence (certaines fractions correspondant à près d'une tonne d'essence originelle), il n'a pu être décelé de citronellol. *M. Igolen* aurait identifié cet alcool dans l'essence de l'eau de brouts⁷⁾, dans une fraction de tête de distillation d' α -terpinéol, et l'aurait séparé sous la forme d'allophanate de citronellyle p. de f., = 105°, insoluble dans le benzène, d'allophanate de géranyle, p. de f. = 111°, soluble dans ce dissolvant. Or, nous avons constaté qu'à 20°, 100 cm³ de solutions benzéniques saturées renferment 2,1 gr. d'allophanate de citronellyle et 0,58 gr. d'allophanate de géranyle. D'autre part, ayant ajouté du citronellol à la fraction renfermant du terpinéol, du géranol et du nérol, nous l'avons retrouvé exclusivement dans les fractions de queue de distillation du terpinéol. Le même auteur et *Sontag* auraient décelé le citronellol dans l'essence du zeste d'orange bigarade⁸⁾. Elles auraient séparé par cristallisations dans l'alcool éthylique les allophanates obtenus à partir de 1 gr. de fraction alcoolique et isolé, en dehors d'une proportion dominante d'allo-

1) *M. Igolen*, Parf. France, 1936, 80.

2) *Stephan*, J. pr. [2] 62, 530 (1900); *Wallach*, A. 350, 154 (1906); 360, 98 (1908); *Windaus*, Z. physikal. Ch. 126, 308 (1923); *Fuller, Kenyon*, Soc. 125, 2304 (1924); *Paolini*, G. 55, 804 (1925).

3) Loc. cit. p. 2312.

4) *Schimmel* (Bl. oct. 1897, 13) indique que le phényluréthane de l'alcool actif a p. de f. 112–113°; $[\alpha]_D = +33^\circ 58'$ (alcool; c = 10) à partir de terpinéol ayant $\alpha_D = +81^\circ 37'$; *Fuller, Kenyon* (Soc. 125, 2315 (1924)) indiquent p. de f. 109,5°; $[\alpha]_D = +40,9^\circ$ (chloroforme; c = 1,37) à partir de *d*- α -terpinéol.

5) Ce p. de f. est également mentionné par *Schimmel* (Bl. oct. 1906, 33); *Penfold* (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 59, 314 (1926); 63, 110 (1929)), indique 144–146° et par contre *Neuberg, Hirschberg* (Bioch. Z. 27, 339 (1910)) mentionnent 151–152°.

6) Bl. *Schimmel*, oct. 1910, 42; *Perfumery Record* 3, 240 (1912); Bl. *Schimmel*, 1925, 58; *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3^e éd., 1, 795 (1929).

7) Parf. France, 1939, 80.

8) L'essence d'orange bigarade de France; 19^e Congrès de Chimie Industrielle, Varsovie, 1939.

phanate de n-décyle, l'allophanate de géranyle p. de f. = 111°; l'allophanate de néryle p. de f. = 101° et l'allophanate de citronellyle p. de f. = 105°; identifiés par les p. de f. des mélanges avec les allophanates préparés d'alcools purs. Or, contrairement aux indications de la littérature chimique antérieures à la communication de ces auteurs, l'allophanate de géranyle a pour p. de f. = 124—124,5° et l'allophanate de néryle: 84—84,5°¹⁾.

Au cours de l'étude des alcools libres séparés du terpinéol par phtalisation et représentant 0,2% de l'essence, nous avons séparé du mélange brut de leurs allophanates, par de laborieuses cristallisations dans l'alcool éthylique, l'allophanate de géranyle p. de f. = 124—124,5° et par cristallisations des fractions les plus solubles au moyen d'éther de pétrole, des fractions p. de f. 95 à 89° renfermant l'allophanate de néryle. Ce mélange alcoolique traité par l'acide formique à 90%, au bain-marie²⁾, a livré environ 2% d'une fraction p. d'éb. = 70—85°/2 mm. ($\alpha_D = -28,40^\circ$) dont le produit d'oxydation chromique a donné la semicarbazone p. de f. = 202—202,5°; $[\alpha]_D = -124^\circ$ à $\pm 2^\circ$ (acide acétique; c = 2,5) et la dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. = 200—200,5°, de l'aldéhyde *l*-périllique (essais de mélange). L'alcool β -phényléthylique qui existe dans l'essence de fleur d'oranger³⁾ semble faire défaut dans l'essence de petit-grain.

Comment expliquer que la feuille d'oranger livre conjointement de l'acétate de linalyle lévogyre, du *d,l*-linalol et du *d*- α -terpinéol?

La plante secrète dans le même temps les alcools et les esters comme l'ont montré les rendements en essence et les caractères de l'essence mesurés à divers moments de la végétation⁴⁾. Charabot et ses collaborateurs ont admis que «*les esters des alcools terpéniques sont engendrés dans les milieux d'activité chlorophyllienne par l'estérification directe des alcools, chaque alcool s'estérifiant à un degré comparable à celui que l'on peut réaliser in vitro*»⁵⁾. Notre expérience montre que ces vues correspondaient à une connaissance insuffisante de l'essence de petit-grain et qu'elles eussent été inconciliables avec le fait que cette essence renferme du terpinéol, des esters du géraniol et du nérol, mais non — du moins en proportion notable — du géraniol, du nérol, des esters du terpinéol.

Non moins troublante est la coexistence d'acétate de linalyle lévogyre et de *d,l*-linalol dans la feuille de l'oranger bigaradier.

¹⁾ Naves, Grampoloff, Helv. **25**, 1503 (1942). Schinz, Seidel (Helv. **25**, 1574 (1942)) indiquent pour l'allophanate de géranyle: p. de f. = 120—121° (non corr.).

²⁾ Glichitch, Naves, Parf. France **8**, 326 (1930).

³⁾ Hesse, Zeitschel, J. pr. [2] **64**, 250 (1901); Naves, Parf. France **12**, 63 (1934).

⁴⁾ Voyez p. ex. Charabot, Laloue, Bl. [3] **31**, 884 (1904); C. r. **138**, 1229 (1904).

⁵⁾ Charabot, Gatin, Le Parfum chez la Plante, 315, Paris (1908).

*Werner Kuhn*¹⁾ a cité un cas voisin: on aurait trouvé le gentobioside du nitrile *d*-mandélique dans la baie du laurier-cerise et le glucoside du nitrile *d,l*-mandélique dans la feuille. Ceci n'est cependant plus reconnu exact. Si la présence du β -gentobioside du nitrile *d*-mandélique²⁾ n'est pas mise en doute, il a été par contre admis que le β -*d*-glucopyranoside du nitrile *l*-mandélique (sambunigroside) qu'on a cru accompagner le β -*d*-glucopyranoside du nitrile *d*-mandélique (amygdonitrile-glucoside de *Fischer*)³⁾ dans la feuille, résulterait de l'isomérisation de ce dernier au cours de l'étude⁴⁾. Dans plusieurs cas où un alcaloïde racémique a été rencontré dans l'extrait d'une plante en même temps qu'un de ses dérivés actifs, il est vraisemblable que la racémisation s'est produite au cours de l'extraction ou postérieurement⁵⁾. Il demeurerait que dans l'opium, la laudanosine dextrogyre, éther méthylique de la laudanine, accompagnerait un mélange de laudanine inactive et de laudanidine (tritopine, laudanine lévogyre⁶⁾). Parmi les alcaloïdes de la cigüe officinale, on aurait trouvé la méthylconiine lévogyre associée au mélange de coniine dextrogyre et de coniine inactive⁷⁾. Cependant, il est possible que la laudanosine racémique, la méthylconiine racémique aient échappé à l'analyse. Jusqu'à présent, la composition de l'essence de petit-grain est le plus ferme témoignage qu'une plante puisse livrer à la fois l'énantiomorphe pur d'un dérivé immédiat d'un produit racémique et ce produit, presque sans isomère actif.

Werner Kuhn a discuté les conditions de l'orientation unilatérale de la synthèse biochimique asymétrique sous l'influence de substances optiquement actives telles que, par exemple, des ferments⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾. La pureté stéréochimique apparaît être presque toujours une circonstance précaire¹¹⁾.

¹⁾ Z. angew. Ch. **49**, 218, note (1936).

²⁾ *Bridel*, J. pharm. chim. [7] **12**, 249 (1915).

³⁾ Mélange constituant la prulaurasine (glucoside du nitrile *d,l*-mandélique) de *Hérissey*, C. r. **141**, 959 (1905); voyez *Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse, III-2, 1059, Vienne (1932).

⁴⁾ *Plowier*, C. r. **202**, 354 (1936).

⁵⁾ Cfr. *Hess*, *Weltzien*, B. **53**, 123 (1920).

⁶⁾ *Hesse*, A. **153**, 49 (1870), **282**, 208 (1894); *Kauder*, A. **228**, 424 (1885); *Spaeth*, *Epstein*, B. **59**, 2791 (1926).

⁷⁾ *Ahrens*, B. **35**, 1333 (1905); *v. Braun*, B. **38**, 3110 (1905); **50**, 1497 (1917).

⁸⁾ Ergebnisse der Enzymforschung **5**, 1—48 (1936); Z. angew. Ch. **49**, 215 (1936).

⁹⁾ On peut aussi considérer la résolution de racémiques (*Kuhn*, *Braun*, Naturwiss. **17**, 277 (1929); *Kuhn*, *Knopf*; ibid. **18**, 183 (1930); Z. physikal. Ch. [B] **7**, 292 (1930) ou la synthèse (*Davies*, *Higgies*, Am. Soc. **57**, 377 (1937)) sous l'influence d'agents physiques tels que la lumière polarisée circulairement.

¹⁰⁾ Voyez encore *Jaeger*, Le principe de symétrie et ses applications, 370, Paris (1924); *Ritchie*, Asymmetric synthesis and asymmetric induction, Oxford (1933); Biodynamica (U.S.A.) n° **52**, 1—26; n° **56**, 1—23 (1939).

¹¹⁾ *Werner Kuhn*, Ch. Z. **63**, 405 (1939); Z. Altersf. **1**, 325 (1939); *Weil*, *Kuhn*, Helv. **27**, 1648 (1944).

Nous pouvons imaginer qu'une adsorption spécifique par la membrane vivante¹⁾ soustrait l'acétate de linalyle à la stéréomutation ou que les conditions sont telles que la vitesse d'autoracémisation du linalol ou d'un complexe métastable du linalol est considérable par rapport à celle de l'acétate de linalyle. Beaucoup d'autres hypothèses de même nature peuvent être formulées. On peut supposer que l'acétate de linalyle et le linalol lévogyres d'une part, le *d,l*-linalol ou du *d*-linalol d'autre part sont différemment localisés et qu'ils résultent de processus différenciés, tels que ceux qui chez un hybride, le lavandin, font que le bornéol et le linalol se comportent comme chez les progéniteurs: l'aspic et la lavande²⁾. Nous nous écartons ainsi de l'hypothèse par laquelle *Charabot* a lié les alcools et les esters, mais à nos yeux cette hypothèse elle-même ne repose sur aucun fondement objectif valable³⁾.

Le cas de l'essence de petit-grain bigaradier n'est pas isolé: l'essence de petit-grain bergamotier dont la composition est voisine⁴⁾ renferme aussi l'acétate de linalyle lévogyre, à côté de linalol racémique⁵⁾. Il sera intéressant d'étudier l'essence exprimée du zeste de bergamote⁶⁾ et, dans le dessein de rechercher si une autre famille botanique connaît de semblables processus de différenciation stéréochimique, les essences concrètes de lavande et de sauge sclarée, par exemple⁷⁾.

On a imaginé que le terpinéol résulte de l'isomérisation du linalol⁸⁾ suivant le mécanisme réalisé *in vitro* par *Stephan*⁹⁾. Cet auteur a obtenu du terpinéol dont le pouvoir rotatoire est de sens contraire à celui du linalol. Or, dans l'orange douce, le linalol et le terpinéol sont dextrogyres, à peine racémisés¹⁰⁾¹¹⁾.

Etant constaté que l'activité optique du terpinéol est sensiblement constante, qu'il provienne de la feuille, de la fleur ou du fruit

1) Voyez p. ex. *Jaeger*, loc. cit., 263.

2) *Naves*, *Helv.* **23**, 1223 (1945).

3) Cfr. au sujet des équilibres chimiques liés aux processus biologiques: *Jaeger*, loc. cit., 374.

4) *Glichitch*, *Naves*, *Parf. France* **7**, 252 (1929).

5) Une essence renfermant 67,8% d'esters et 17,5% d'alcools libres a donné de l'acétate de linalyle, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,15^{\circ}$, et du linalol, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,24^{\circ}$.

6) Après avoir acquis la certitude que cette essence, de même que les essences concrètes ne sont mélangées d'essences distillées.

7) Le fait que le linalol libre de l'essence de lavandin possède un pouvoir rotatoire lévogyre très voisin de celui du linalol résultant de la saponification des esters, souligne la possibilité que les processus biogénétiques de labiées diffèrent de ceux de rutacées.

8) Voyez *Charabot*, *Gatin*, loc. cit., 287.

9) *J. pr.* [2] **58**, 109 (1898).

10) *Stephan*, *J. pr.* [2] **62**, 530 (1900); *Naves*, *Parf. France* **10**, 172 (1932).

11) Autres cas: *Naves*, *Helv.* **28**, 1221, note 2 (1945). Par contre, on a constaté que dans l'essence de linalolé où le *d*-linalol prédomine se trouve du *l*-terpinéol et dans celle où le *l*-linalol prédomine, du *d*-terpinéol. Voyez *Bl. Schimmel*, oct. **1905**, 44.

de l'oranger bigaradier, force est d'admettre le caractère purement téléologique de l'hypothèse susdite.

La biogenèse ne saurait être considérée sur la seule foi en la composition d'un extrait végétal tel que l'huile essentielle. Il semble qu'elle soit déterminée surtout par des microlocalisations dans l'organe et dans la cellule et par des associations ou des combinaisons qui sont détruites par la mort, les phénomènes qui s'en suivent et les conditions de l'extraction.

Partie expérimentale.

La dispersion rotatoire a été mesurée pour les radiations principales de l'arc au mercure, $j(5780)$; $v(5460)$; $i(4341)$; les mesures ont été effectuées concurremment sur le linalol et l'acétate de linalyle de l'essence de petit-grain, avec la plus grande précision, par les soins de *H. Rupe*, pour les radiations $C(H_g) = 6563$; $Ca = 6162$; $D =$ centrées à 5893 ; $V(H_g) = 5460$; $Cu = 5105$; $F(H_g) = 4861$ et $i(H_g) = 4341$. Dans ce cas, nous avons noté exclusivement ces valeurs. Nous exprimons ici à M. le Prof. Dr. *H. Rupe* notre très vive gratitude.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl* et la plupart des déterminations physiques par M. *Reymond*.

Les p. de f. mentionnés sont corrigés.

Essence de petit-grain. Il a été fait usage d'essence provenant du Paraguay, ayant pour caractères:

$$d_4^{20} = 0,8837; \alpha_D = -2,0^{\circ}; n_C^{20} = 1,45714; n_D^{20} = 1,46130; n_F^{20} = 1,46897;$$

$$I. \text{ acides} = 0,6; \text{ Esters } \% = 50,05^1); \text{ Alcools libres } \% = 30,8^2).$$

Essence préparée avec hydrolyse restreinte. Cette essence a été préparée dans les Alpes Maritimes, en automne, à partir de rameaux et repousses récents. La distillation a été conduite rapidement en traitant à la vapeur vive, deux charges de 45 kg. Chaque charge a été bien tassée dans un alambic calorifugé, muni d'un col de cygne large et court et d'un réfrigérant à écoulement rapide. La distillation a été interrompue dès que le débit d'essence était devenu faible. L'essence a été isolée avec un rendement de 0,14% par extraction du distillat par du benzène.

$$d_4^{20} = 0,8914; \alpha_D = -5,36^{\circ}; n_C^{20} = 1,45513; n_D^{20} = 1,45923; n_F^{20} = 1,46665;$$

$$\text{Esters } \% = 76,8; \text{ Alcools libres } \% = 10,3.$$

Essence concrète benzénique de feuille d'oranger bigarade. Il s'agit d'une essence d'origine grasse, garantie pure, vieille d'environ dix ans, mais conservée dans de bonnes conditions. 60 gr. ont livré 24,5 gr. de distillat p. d'éb. inf. à $82^{\circ}/0,1$ mm., renfermant 45,5% d'esters et d'après la microdétermination d'hydrogène actif (*Zerewitinow-Soltys*³⁾) environ 40% d'alcools libres.

Essence concrète éthéro-pétrolique de fleur d'oranger. Il s'agit également d'un produit d'origine provençale. 85 gr. ont donné 37 gr. de distillat p. d'éb. inf. à $80^{\circ}/0,15$ mm.; $d_4^{20} = 0,9364$; $n_D^{20} = 1,4905$; $\alpha_D = -2,17^{\circ}$. Ce distillat a été débarrassé de la majeure partie de l'antranilate de méthyle par traitement à l'aldéhyde salicylique. Le produit résultant contenait 26% d'esters et 59% d'alcools libres (*Zerewitinow-Soltys*).

Séparation des esters et des alcools libres. Il a été fait usage de la boratisation d'échange, selon *Kaufmann*. Les alcools et les esters isolés ont été soumis ensuite à des distillations fractionnées systématiques. Les alcools primaires ont été extraits par la phtalisation pyridinée, de la manière classique.

1) Par saponification ménagée (recherche de l'acétate de terpényle): 49,4%.

2) Méthode *Fiore* (Givaudanian, déc. 1937, 5).

3) Cfr. *Naves*, Helv. 28, 278 (1945).

Comparaison des fractions de linalol et d'acétate de linalyle isolées.

		des essences de petit-grain		des essences concrètes	
		du Paraguay	de Provence	de feuille	de fleur
<i>Linalol</i>	d_4^{20}	0,8610 à 0,8614	0,8630	0,8632	0,8628
	n_D^{20}	1,46190 à 1,46224	1,46196	1,46224	1,46216
	$[\alpha]_D^{20}$	-3,70° à -4,13°	-1,77°	-1,44°	-1,24°
<i>Acétate</i>	d_4^{20}	0,9012	0,9018	0,9023	0,9030
	n_D^{20}	1,45008	1,45023	1,45044	1,45075
	$[\alpha]_D^{20}$	-9,45°	-8,84°	-8,78°	-8,49°
<i>Linalol de l'acétate</i>	$[\alpha]_D^{20}$	-21,63°	-20,70° (à ± 0,1°)	-20,86° (à ± 0,1°)	-20,22° (à ± 0,15°)

Caractères du linalol et de l'acétate de linalyle lévogyres.

	acétate de linalyle	linalol		acétate de linalyle	linalol
d_4^{20}	0,9012	0,8607	$[\alpha]^{20}_\lambda = 6563 \text{ UÅ}$	-7,49°	-17,27°
tens. sup. γ^{20} (dynes/cm)	27,45	27,64	„	6162 -	-8,57° -19,69°
d'ou Parachor	498,1	410,6	„	5893 -	-9,45° -21,63°
(calculé selon <i>Sugden</i>)	509,2	422,6	„	5780 -	-9,83° -22,78°
const. diélectrique $\epsilon_{150 \text{ m}}$	4,033/22° ¹⁾	3,695/20°	„	5460 -	-11,11° -26,21°
n_C^{20}	1,44728	1,45832	„	5105 -	-12,90° -30,97°
n_D^{20}	1,45008	1,46138	„	4861 -	-14,38° -34,95°
n_F^{20}	1,45687	1,46878	„	4341 -	-18,85° -47,16°
$n \gamma^{20}$	1,46303	1,47513	α_i/α_v	1,69 ₇	1,79 ₉
$(n_F - n_C) \times 10^4$	95,9	104,6 ²⁾	α_i/α_j	1,91 ₈	2,07 ₀
RM_D	58,50	49,24	K_0 (<i>Drude</i>)	30,12	6,545
RM_D calculée	58,33	48,97	λ_0^2 (<i>Akermann</i>) ³⁾	0,0287	0,0484
			$\lambda\alpha$ ⁴⁾	6820	6730
			$PRD(\lambda\alpha \cdot \lambda_0)$ (<i>Rupe</i>)	115,6	148,1

Les dispersions rotatoires du linalol et de l'acétate de linalyle sont sensiblement normales. Les valeurs de λ_0^2 déduites de la construction graphique $1/[\alpha] \cdot f \cdot (\lambda^2)$ sont 0,028 et 0,048.

¹⁾ *Helv.* **23**, 1233 (1945), lire 4,138 et non 4,438. Le linalol et l'acétate de linalyle sont hygroscopiques.

²⁾ Cfr. *Auwers, Wolter*, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys.* **2**, 104 (1931).

³⁾ *Rupe, Akermann*, *A.* **420**, 8 (1920); *Rupe, J. chim. phys.* **20**, 94 (1923); Cfr. *Rupe, Schäfer*, *A.* **459**, 190 (1927).

⁴⁾ Calcul selon *Hagenbach*, *Z. physikal. Ch.* **89**, 582 (1916); Cfr. *Rupe, Akermann*, loc. cit.

Xényluréthane du linalol. Il a été obtenu en chauffant au bain-marie 0,01 mol. de linalol et 0,0125 mol. d'isocyanate de xényle durant 4 h. Le produit recristallisé dans le benzène, puis dans l'alcool méthylique aqueux, est en fines aiguilles incolores p. de f. = 90,5—91°¹⁾ (*l*-linalol comme *d*, *l*-linalol). Les xényluréthanes lévogyres et inactifs mélangés (25 et 75; 50 et 50; 75 et 25 p.) ne montrent pas de dépression du p. de f., le racémique n'existe donc pas au voisinage du p. de f.

3,460 mgr. de xényluréthane actif ont donné 10,061 mgr. CO₂ et 2,430 mgr. H₂O
 10,270 mgr. de xényluréthane actif ont donné 0,353 cm³ N₂ corr. (22°; 737 mm.)
 3,965 mgr. de xényluréthane inactif ont donné 11,500 mgr. CO₂ et 2,760 mgr. H₂O
 9,630 mgr. de xényluréthane inactif ont donné 0,333 cm³ N₂ corr. (22°; 737,5 mm.)

C ₂₃ H ₂₇ O ₂ N	Calculé C 79,01	H 7,81	N 4,01%
	Trouvé ,, 79,30 et 79,10	,, 7,86 et 7,79	,, 3,86 et 3,89%

Phényluréthane du l-linalol. Il a été obtenu de la manière classique et recristallisé dans l'éther de pétrole p. d'éb. 60—80°. Il se présente sous la forme de fines aiguilles incolores p. de f. 64—64,5° dont les mélanges avec le phényluréthane obtenu du *d*, *l*-linalol ne montrent pas de dépression du p. de f. Le racémique n'existerait donc pas au voisinage du p. de f.

3,370 mgr. de subst. ont donné 9,250 mgr. CO₂ et 2,500 mgr. H₂O
 8,080 mgr. de subst. ont donné 0,375 cm³ N₂ corr. (22°; 735 mm.)

C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	Calculé C 74,67	H 8,486	N 5,13%
	Trouvé ,, 74,86	,, 8,30	,, 5,19%

Terpinéol. Les fractions d' α -terpinéol représentent:

environ un tiers des alcools libres de l'essence du Paraguay,
 environ la moitié des alcools libres de l'essence de Provence,
 environ un tiers des alcools libres des essences concrètes de feuille et de fleur.

La fraction la plus active isolée de l'essence du Paraguay, après avoir été soumise à deux traitements par phtalisation pyridinée, a pour caractères:

$d_4^{20} = 0,9280^2$; $n_C^{20} = 1,47808$; $n_D^{20} = 1,48094$; $n_F^{20} = 1,48789$; $n_V^{20} = 1,49392$;
 $(n_F - n_C) \times 10^4 = 98,1$; $RM_D = 47,27$ (Calculée: 47,24).
 $[\alpha]_D^{20} = +43,12^0$; $[\alpha]_F^{20} = +44,96^0$; $[\alpha]_V^{20} = +51,18^0$; $[\alpha]_I^{20} = +88,60^0$
 d'où $\alpha_i/\alpha_V = 1,73_1$; $\alpha_i/\alpha_j = 1,97_0^3$.

Cette fraction titre 6,15% d'alcools par phtalisation pyridinée⁴⁾.

Phényluréthane et α -naphtyluréthane du terpinéol. Ils ont été préparés de la manière habituelle, recristallisés d'abord dans l'éther de pétrole, ensuite dans l'alcool méthylique.

Identification d'alcool l-périllique. Le produit de l'oxydation chromique de 3,5 gr. de fraction alcoolique ($\alpha_D = -28,40^0$) provenant de la saponification des esters formiques a donné 1,3 gr. de semicarbazone recristallisée dans l'alcool méthylique et le benzène.

3,035 mgr. de subst. ont donné 7,090 mgr. CO₂ et 2,300 mgr. H₂O
 2,625 mgr. de subst. ont donné 0,470 cm³ N₂ corr. (20°; 735 mm.)

C ₁₁ H ₁₇ ON ₃	Calculé C 63,72	H 8,27	N 20,29%
	Trouvé ,, 63,71	,, 8,48	,, 20,17%

¹⁾ Cfr. Penfold, Ramage, Simonsen, Soc. 1939, 1500; Naves, Grampoloff, Helv. 25, 1508 (1942).

²⁾ d_4^{20} est basse par rapport aux indications de Kay, Perkin, Soc. 89, 851 (1906): $d_{15} = 0,9415$; de Fuller, Kenyon, Soc. 125, 2304 (1924): $d_{20} = 0,9432$; ce qui s'explique par la teneur résiduelle en alcools phtalisables.

³⁾ Cfr. Fuller, Kenyon, loc. cit., 2312; $\alpha_i/\alpha_V = 1,72_2$; $\alpha_i/\alpha_j = 1,96_2$.

⁴⁾ Cfr. Striegler, Inaug.-Diss., 24, Leipzig, 1936, et Glichitch, Naves, Parf. France 11, 237 (1933); le terpinéol n'est pas phtalisable.

1 gr. a été converti en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Celle-ci, recristallisée dans l'acétate d'éthyle, se présente sous la forme de longs cristaux feutrés, rouge orangé, p. de f. 200—200,5°.

3,505 mgr. de subst. ont donné 7,500 mgr. CO₂ et 1,670 mgr. H₂O.

3,170 mgr. de subst. ont donné 0,470 cm³ N₂ corr. (20,5°; 736 mm.)

C₁₆H₁₈O₄N₄ Calculé C 58,15 H 5,49 N 16,97%

 Trouvé „ 58,36 „ 5,33 „ 16,74%

L'identification a été parfaite par l'essai de mélange avec les dérivés obtenus à partir d'aldéhyde *l*-périllique extrait de l'essence d'*Ocimum crispum* Thunbg. (*Perilla nankinensis* Decne).

RÉSUMÉ.

L'essence de petit-grain bigaradier renferme de l'acétate de linalyle lévogyre, un mélange de linalols faiblement lévogyre, un mélange de terpinéols d'activité voisine de +40°, des esters du géranol et des esters du nérol.

Ces faits infirment les hypothèses par lesquelles *Charabot* et ses collaborateurs ont tenté s'expliquer la coexistence des alcools terpéniques et de leurs esters dans les plantes en général et dans la feuille de l'oranger bigaradier en particulier.

Le linalol lévogyre en excès sur le linalol dextrogyre nécessaire à sa compensation optique paraît être issu, au moins en partie, de l'hydrolyse subie *post mortem* par l'acétate de linalyle et peut-être aussi par d'autres constituants de la matière végétale.

Le problème de la synthèse asymétrique dans la plante est envisagé.

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

77. Über die Natur der Nebenprodukte im technischen p, p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan¹⁾

von K. Gätzi und W. Stambach.

(19. III. 46.)

Technisches p, p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wird unter anderem durch Kondensation von rohem Chloral-alkoholat und Chlorbenzol in Schwefelsäure hergestellt und ist als Rohprodukt chemisch keine einheitliche Verbindung. Bei der Reinigung eines solchen Produktes durch Umkrystallisation aus Alkohol verbleiben nach dem Abtrennen des p, p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthans in den Mutterlaugen beträchtliche Mengen öligere Stoffe, aus denen anfänglich nur

¹⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung, Exper. 1, 276 (1945).