

RÉSUMÉ.

Un méthyl-3-linalol a été préparé à partir de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-(6), dont la synthèse a été précédemment décrite, en suivant un processus calqué sur la synthèse du linalol effectuée par *Ruzicka* et *Fornasir*. L'oxydation chromique livre des méthyl-3-citrals. La transformation de méthyl-linalol en méthyl-géraniol (méthyl-nérol) a été réalisée, en dépit de l'insuccès éprouvé par *Kilby* et *Kipping*, mais au prix de bas rendements.

Les condensations des méthyl-3-citrals avec l'acétone et la butanone et la cyclisation des pseudo-ionones en résultant ont conduit à des ionones homologues riches en isomères α définies par la préparation de dérivés cristallisés.

Les spectres *Raman* du linalol, de l'acétate de linalyle, des citrals, de l' α -ionone et de leurs homologues méthylés ont été mesurés et comparés.

Il nous est agréable de remercier M. le Prof. *Briner* pour le bienveillant intérêt avec lequel il a facilité l'exécution de nos mesures spectrographiques.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan et Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electro-
chimie de l'Université, Genève.

198. Études sur les matières végétales volatiles. LI¹)**Sur l'évaluation des alcools primaires et secondaires dans les huiles essentielles par „acétylation pyridinée“**

par **Yves-René Naves.**

(14 VII 47)

Au cours d'une précédente communication²⁾, j'ai exposé un mode opératoire pour l'«acétylation pyridinée», applicable à l'évaluation des alcools primaires et secondaires, en considérant spécialement l'analyse des huiles essentielles et la généralité des cas.

Plusieurs de nos collègues s'étant enquis de mon expérience relative à des cas particuliers, mais fréquents, j'exposerai ici des variantes opératoires concernant:

1^o les mélanges renfermant des alcools primaires et, éventuellement, des alcools tertiaires ou des aldéhydes «acétylables», mais non des alcools secondaires;

¹) Lème communication: *Helv.* **30**, 1599 (1947).

²) *Helv.* **30**, 796 (1947).

2° les mélanges renfermant des alcools primaires et secondaires ou seulement ceux-ci, mais non des alcools tertiaires ou des aldéhydes «acétylables».

Ces variantes reposent sur des modifications de la durée d'acétylation ou de la température d'acétylation.

La réaction des alcools tertiaires ou des aldéhydes se développant en fonction du temps, on ramènera donc la durée du chauffage des alcools primaires au minimum assurant l'acétylation à peu près complète des alcools couramment rencontrés dans l'analyse des huiles essentielles. Il apparaît que 15 minutes de chauffage dans l'eau bouillante satisfont à cette condition.

Par contre, au bout de 15 minutes on n'acétylerait que 60 à 70 % des alcools secondaires et la transformation de ceux-ci n'est complète qu'au bout de 2 à 3 heures. L'acétylation des alcools tertiaires et celle d'aldéhydes tels que le citral, le citronellal étant très considérables et irrégulières aux termes de tels délais, c'est seulement en l'absence de ces produits que l'on obtiendra une évaluation plus précise des alcools secondaires en portant la durée du chauffage de 1 heure à 3 heures.

On peut atteindre plus rapidement le même résultat en élevant la température de réaction, par exemple en chauffant les ampoules durant 15 minutes dans le xylène, l'oxyde de n-butyle, l'éther isopropylique du glycol, le triéthylcarbinol bouillant à reflux.

L'acétylation d'un alcool inconnu durant 15 minutes, à la température d'ébullition de l'eau, permet la diagnose de sa classe. En se référant aux alcools couramment rencontrés dans les huiles essentielles, on peut donc dire que les alcools primaires sont à peu près quantitativement acétylés tandis que les secondaires le sont dans une proportion de 60 à 70 % et les tertiaires de 10 % ou moins.

L'emploi d'ampoules scellées et l'évaluation acidimétrique de l'excès de réactif se sont montrés profitables dans l'examen des alcools primaires et secondaires par «phtalisation pyridinée» et dans celle des alcools tertiaires par l'action de chlorures d'acides en présence de produits fixant l'acide chlorhydrique. Il en sera rendu compte ultérieurement.

Partie expérimentale.

(avec la collaboration de *Gilbert Reymond*)

Le mode opératoire est celui présenté précédemment, au mode de chauffage près. La phtaléine du thymol a servi d'indicateur.

Les chiffres en italique sont relatifs aux analyses effectuées en l'absence de pyridine; dans le cas où plusieurs déterminations ont été effectuées dans les mêmes conditions, il en est pris la moyenne.

Temps d'immersion dans le liquide thermostatique bouillant (minutes):	10	15	30	45	60	120	180
<i>Alcools primaires (eau bouillante).</i>							
Citronellol (rhodinol) . . .	96,8	98,2 93,3	99,2 97,1	99,4 98,3	98,7 99,2		
Géranol		98,9 93,6	98,8	99,0 96,7	98,6 99,4		
Farnésol		98,8	99,2		98,9		
Alcool benzylique		98,2 94,1	99,0		98,6 98,7		
Alcool phényléthylique . . .	95,7	97,7 80,6	98,9 95,7	99,0 99,1	99,0 99,0		
Alcool cinnamique		98,9 77,2	99,1 97,0	98,9 98,6	98,8 99,5		
<i>Alcools secondaires (eau bouillante).</i>							
n-Octanol-(3)		60,1	91,6		98,5	100,0	99,6
n-Décène-1-ol-(3)		68,5	83,8		95,2	97,4	98,8
Phényl-1-butanol-(3)		77,6	87,0		95,6	98,4	100,8
l-Menthol		67,6 37,7	88,0 56,4	93,0 74,2	95,9 80,8	99,8 100,5	100,1
Bornéol		69,2 61,0	88,5 79,2	89,9 87,3	96,1 86,4	99,8 97,2	99,3 99,7
<i>Alcools secondaires (n-butanol bouillant).</i>							
l-Menthol		81,2					
Bornéol		83,2					
<i>Alcools secondaires (Xylène bouillant)¹⁾.</i>							
l-Menthol		98,3					
Bornéol		99,1					

RÉSUMÉ.

Sans autre modification de la technique d'acétylation pyridinée décrite précédemment, on peut évaluer les alcools primaires contenus dans les huiles essentielles en ramenant à 15 minutes la durée du chauffage. En l'absence d'alcools tertiaires et d'aldéhydes «acétylables», on portera à 3 heures la durée de l'acétylation des alcools secondaires ou bien on la réduira à 15 minutes en substituant à l'eau bouillante, comme produit thermostatique, un liquide stable bouillant vers 140°.

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

¹⁾ Des essais à blanc, chauffés durant 15, 30, 60 minutes donnent des virages acidimétriques sensiblement identiques.