

283. Études sur les matières végétales volatiles XCIV¹).
Sur l'huile essentielle des fruits du *Myroxylon Pereirae* Klotzsch.,
arbre d'où l'on obtient le baume du Pérou

par Yves-René Naves.

(30 VII 49)

J'ai montré que le bois du *Myroxylon Pereirae* Klotzsch. (*M. balsamum* (L.) Harms. var. *Pereirae* (Royle) Baillon) livre une huile essentielle dont les constituants principaux sont des cadinènes, du *d*-nérolidol et un *l*-cadinol²). Le *d*-nérolidol est aussi présent, en fortes proportions, dans les essences de bois d'autres papilionacées-sophorées, telles que l'essence de cabreuva (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem.), l'essence du bois rouge (*Myrospermum erythroxylon* Allem.)³). On le rencontre encore dans l'essence du bois de l'arbre donnant le baume de Tolu (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms.), objet d'une prochaine communication⁴).

Nous disposons ainsi de matières premières relativement peu coûteuses, dont la mise en exploitation a profondément modifié le marché du nérolidol, du farnésol et de leurs dérivés et facilite l'étude scientifique de ceux-ci⁵).

En raison des constatations faites sur les huiles essentielles des bois, il devenait opportun d'étudier celles des feuilles et des fruits. La présente communication a trait à l'examen de l'huile essentielle des fruits de l'arbre qui donne le baume du Pérou: *Myroxylon Pereirae* Klotzsch.

L'arbre porte des gousses monospermes. Les fruits que j'ai étudiés provenaient de la République de Salvador, ils étaient soigneusement triés et de calibre régulier. Leur étude anatomique a été effectuée par Rodolphe Cortési et il en sera rendu compte ailleurs. Précisons toutefois ici que, contrairement à la relation faite par divers auteurs qui ont localisé la couche résinogène à la surface de l'endocarpe, l'accumulation de résines et d'essence est sub-endocarpienne et s'étend au mésocarpe adjacent.

L'expression des fruits donne le « baume blanc du Pérou » (Balsamo blanco; b. catolico) dont l'historique a été résumé en 1897 dans la dissertation de Germann⁶). Ce baume, obtenu du fruit entier, contient donc les produits des graines (notamment l'huile grasse) et ceux des coques (résines, huile essentielle) et leurs produits de transformation ou d'altération. Nous ne savons que peu de choses certaines sur la nature des constituants. Leroy

¹) XIII^e communication: Helv. **32**, 2171 (1949).

²) Helv. **31**, 408 (1948).

³) Helv. **30**, 275, 278 (1947).

⁴) Helv. **31**, 413 (1948).

⁵) L'exploitation de ces matières premières comme sources de nérolidol, de farnésol et de leurs dérivés a fait l'objet de mesures de protection légale au profit de L. Givaudan & Cie, S.A.

⁶) Diss., Berne, 1897.

a trouvé 1% de coumarine dans les graines¹). *Tschirch* et *Germann* ont étudié l'huile grasse des graines et sa saponification leur a livré les acides palmitique, stéarique et oléique²).

J'ai examiné séparément les graines et les coques. Les graines qui représentaient 32 à 34% des fruits étaient pratiquement dépourvues d'huile essentielle et de coumarine. J'en ai extrait par l'éther 42,5% d'huile grasse dont on trouvera plus loin la description.

Les coques, traitées par l'éther, lui ont abandonné 30,2% de résinoïde, masse très visqueuse, à l'odeur faible. Soumises à l'action de la vapeur d'eau, dans un appareil distillatoire à cohobation, elles ont fourni une huile essentielle dont l'aspect diffère profondément de celui de l'essence du bois de tronc: elle ne renferme ni nérolidol, ni farnésol. Sa caractéristique est sa grande aptitude à la résinification-poly-mérisation. Elle s'épaissit très vite et donne bientôt une masse visqueuse ressemblant au résinoïde. Le principal responsable de ce comportement est un sesquiterpène que je n'ai pu isoler à l'état pur.

Il est possible que plusieurs des constituants du baume blanc du Pérou, notamment ceux qu'on a rattachés à la classe des résènes, examinés par divers auteurs, ne soient que les produits de polymérisations ou d'oxydations plus ou moins avancées de sesquiterpènes présents dans l'huile essentielle ou de leurs produits de transformation.

A côté de ce sesquiterpène éminemment altérable, qui serait bicyclique avec conjugaison de ses insaturations comme il ressort notamment de son absorption dans l'ultra-violet, j'ai rencontré une forte proportion d'un autre sesquiterpène bicyclique (ou d'un mélange de sesquiterpènes bicycliques), lévogyre, donnant par la réaction de l'acide chlorhydrique du dichlorhydrate lévogyre du cadinène, et par déshydrogénation au soufre, du cadalène.

L'identité du dichlorhydrate ne saurait être suspectée. Elle est établie sur l'analyse, le point de fusion, l'essai du mélange, les valeurs du pouvoir rotatoire des solutions benzénique et chloroformique. Le rendement en ce produit est toutefois assez bas (10 à 12%), puisque j'ai obtenu environ 30% de dichlorhydrate de cadinène en partant du sesquiterpène extrait soit de l'essence de cade, soit de l'essence de santal des Indes Occidentales (*Amyris balsamifera* L.). La fraction non cristallisée, rectifiée par distillation sous vide profond, répond elle aussi à la composition $C_{16}H_{26}Cl_2$.

Hydrogéné au contact de $Pt(O_2)$ *Adams*, le sesquiterpène ou mélange de sesquiterpènes a livré un mélange de tétrahydro-sesquiterpènes approximativement séparables par distillation. Le constituant le plus volatil possède les caractères rapportés en I, le moins volatil ceux figurés en II, alors qu'on a noté au sujet de diverses préparations de tétrahydro-cadinènes les caractères mentionnés en III.

Pour *Ruzicka*, *Koolhaas* et *Wind*³), le tétrahydro-cadinène dont ils ont rapporté les caractères possède la structure cis. Or, l'on sait

¹) J. pharm. chim. [3] **11**, 137 (1847); voyez aussi *Rother*, Pharm. J. 1884—1885, 244; *Germann*, loc. cit., 14, 18.

²) Arch. Pharm. **234**, 641 (1896); *Germann*, loc. cit., 16; *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie **3**, 2e partie, 1034; 1046 (1925).

³) Helv. **14**, 1171 (1931).

que les décalines cis, soumises à l'action du chlorure d'aluminium, à une température qui n'excède point 50°, sont transformées en décalines trans¹⁾. C'est pourquoi, en vue d'éprouver l'hypothèse suivant laquelle le constituant le plus volatil serait le trans-tétrahydro-cadinène et le moins volatil le cis-tétrahydro-cadinène, j'ai soumis du tétrahydro-cadinène possédant un poids spécifique et une réfractivité élevés, voisins de ceux observés par *Ruzicka*, *Koolhaas* et *Wind*, regardé comme cis et provenant de l'hydrogénation du cadinène extrait de l'essence du bois du *Myroxylon Pereirae Klotzsch.*²⁾, à l'action du chlorure d'aluminium, à la température du laboratoire. J'ai obtenu un mélange, séparable par distillation en deux fractions principales, décrites en IV et V et physiquement identiques à celles qui résultent de l'hydrogénation du sesquiterpène (ou mélange de sesquiterpènes) étudié.

| | d_4^{20} *) | n_D^{20} *) | $[\alpha]_D$ | $[R]_D$ |
|--|---------------|---------------|--------------|---------|
| I. Fraction « légère » | 0,8703 | 1,4713 | - 9,35° | 66,91 |
| II. Fraction « lourde » | 0,8819 | 1,4780 | - 2,62° | 66,83 |
| III. <i>Semmler</i> et <i>Becker</i> ³⁾ | 0,8822 | 1,4791 | + 5,22° | 66,95 |
| <i>Semmler</i> et <i>Jonas</i> ⁴⁾ | 0,883 | 1,4816 | - 17° | 67,06 |
| | 0,8839 | 1,4816 | - 58,80° | 67,04 |
| | 0,8842 | 1,4809 | - 22,62° | 66,92 |
| <i>Ruzicka</i> , <i>Meyer</i> et <i>Mingazzini</i> ⁵⁾ . . . | 0,8843 | 1,4794 | — | 66,82 |
| | 0,8860 | 1,4805 | — | 66,82 |
| <i>Deussen</i> et <i>Auramoff</i> ⁶⁾ | 0,8842 | 1,4799 | - 11,40° | 66,89 |
| <i>Kimura</i> ⁷⁾ | 0,8796 | 1,4800 | — | 67,09 |
| <i>Mousseron</i> , <i>Granger</i> et <i>Ronayroux</i> ⁸⁾ | 0,8923 | 1,4862 | — | 66,86 |
| <i>Naves</i> ⁹⁾ | 0,8821 | 1,4787 | - 20,12° | 66,91 |
| IV. Fraction « légère » | 0,8708 | 1,4733 | - 9,80° | 67,11 |
| V. Fraction « lourde » | 0,8814 | 1,4772 | - 18,95° | 66,78 |

*) Les valeurs citées dans la littérature ont été éventuellement ramenées à 20°. $\Delta d/\Delta t = 0,0008$; $\Delta n/\Delta t = 0,00042$.

Ceci rend vraisemblable la présence, à côté du cadinène (*d*-cadinène en raison du pouvoir rotatoire du dichlorhydrate), d'un sesquiter-

¹⁾ *Zelinski* et *Turowa-Pollak*, B. **58**, 1292 (1925); *Jones* et *Linstead*, Soc. **1936**, 616; *Seyer* et *Yip*, Ind. eng. chem. **41**, 378 (1949); voyez aussi: *Naves* et *Perrottet*, Helv. **24**, 24; 797; 799 (1941); *Naves*, *Papazian* et *Perrottet*, Helv. **26**, 316 (1943).

²⁾ Helv. **31**, 415 (1948).

³⁾ B. **46** 1820, (1913).

⁴⁾ B. **47**, 2076 (1914).

⁵⁾ Helv. **5**, 357 (1922).

⁶⁾ J. pr. [2] **120**, 122 (1928).

⁷⁾ Mem. Coll. Sc. Kyoto Un. A **14**, 173 (1931); C. **1931**, II, 3476

⁸⁾ C. r. **208**, 1411 (1939).

⁹⁾ Helv. **31**, 415 (1948).

pène proche isomère de celui-ci, à structure trans-pontale et qui pourrait être le trans-cadinène. Quoique le spectre *Raman* de la fraction de sesquiterpène ait été comparé à celui du *d*-cadinène isolé de l'essence de bois du *Myroxylon Pereirae*¹), qu'ils ne renferment l'un et l'autre que les effets éthéniques traduits par des bandes 1668—1672 cm^{-1} et qu'ils paraissent identiques dans les effets majeurs, aux erreurs de mesure près, on ne saurait tenir cette hypothèse pour entièrement assurée.

L'absorption des solutions iso-octaniques (triméthyl-2, 2, 4-pentaniques) dans l'ultra-violet a présenté un maximum à 258 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 324$). Cette fraction a été traitée par le sodium dans l'alcool bouillant²). Ce traitement a effacé cette singularité de l'absorption, devenue sensiblement continue entre 220 et 350 $\text{m}\mu$. On peut admettre que le constituant à insaturations conjuguées ne représentait pas plus que 3 à 4% de la fraction étudiée.

La fraction alcoolique renfermant des constituants sesquiterpéniques, isolée par des distillations répétées, figurait environ 6,5% de l'essence tandis que l'évaluation des alcools, effectuée par la technique dite de formylation à froid, au moyen de l'anhydride mixte acétoformique, appliquée à l'essence brute, indiquait la présence d'environ 30% d'alcools. La formation d'esters a résulté principalement de la réaction du sesquiterpène aisément altérable par polymérisation et par oxydation, ainsi qu'il résulte d'essais de formylation pratiqués sur diverses fractions d'essence.

Le principal constituant de la fraction alcoolique est un alcool sesquiterpénique $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, tertiaire et bicyclique, apparemment mélangé d'un isomère tricyclique, vraisemblablement accompagné par des cadinols. Le nérolidol et le farnésol n'ont pu être décelés.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations analytiques, hormis les mesures spectrales, par *G. Raymond*. *M. Ardizio* m'a assisté dans l'étude des absorptions dans l'ultra-violet.

Les points de fusion sont corrigés. Δn représente $(n_D - n_C) \times 10^4$.

Fruits de Myroxylon Pereirae. 100 fruits pesaient 100—102 g. Les coques (67,4%) ont été séparées des graines.

Examen des graines. 160 g de graines écrasées ont été placés dans l'eau dans un appareil distillatoire à cohobation continue. Après 6 heures, il avait décanté 2 à 3 gouttes d'essence à odeur forte et âcre.

160 g de graines concassées ont été épuisés par l'éther au *Soxhlet*. L'éther a été distillé. L'huile grasse résultante était jaune pâle, limpide à la température du laboratoire et se concrétant partiellement vers 6 à 8°. Sa saveur et son odeur étaient un peu âcres. Rendement: 42,5% des graines.

$d_4^{20} = 0,9138$; $n_D^{20} = 1,4690$; $n_D^{40} = 1,4620$; $\Delta n = 90,0$; $\alpha_D = \text{nul}$; I. acides = 6,1.

¹) Structure du cadinène: *Campbell* et *Soffer*, *Am. Soc.* **64**, 417 (1942).

²) Voyez pour des cas similaires: *Morton* et de *Gouveia*, *Soc.* **1934**, 922; *Gillam*, *ibid.* **1939**, 1855.

I. Saponification = 189,5; I. d'iode (chlorure d'iode) = 64,5; insaponifiable = 1,37%; titre des acides gras insolubles = 34,7; n_D^{40} des acides gras insolubles: 1,4523¹⁾.

Examen des coques. 337 g de coques moulues placés dans l'eau dans un appareil distillatoire à cohobation continue ont donné 6,4 g d'essence. 88,7 kg de fruits concassés, traités industriellement, ont livré 847 g d'essence. Voici les caractères observés:

1er essai (de laboratoire) $d_4^{20} = 0,9316$; $\alpha_D = -31,54^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,5073$; $\Delta n = 117,6$.

2e essai (industriel) $d_4^{20} = 0,9099$; $\alpha_D = -40,40^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,5044$; $\Delta n = 121,9$.

I. d'acides = 1,4; I. d'esters = 9,8; I. d'esters après formylation à froid = 72,4; I. de carbonyle (oximation) = 4,6; alcools par phtalisation pyridinée = 0.

337 g de coques concassées ont été épuisés au *Soxhlet* par de l'éther. Après distillation de l'éther il a été obtenu 104 g de résinoïde brun clair, limpide, très visqueux, devenant rapidement vitreux et cassant. I. d'acides = 20,3; I. d'esters = 96,9.

Examen de l'essence; les sesquiterpènes. Il a été isolé, par des distillations fractionnées, un produit défini par les caractères suivants et représentant 22% de l'essence:

$E_{2,5} = 90-92^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8964$; $n_C^{20} = 1,48968$; $n_D^{20} = 1,49292$; $n_F^{20} = 1,50075$; $\Delta n = 110,7$; $\Delta n/d = 123,6$; $\alpha_D = -15^{\circ}$; $[R]_D = 66,19$ (calculée pour $C_{15}H_{24}$ $|\bar{2} = 66,14$).

$C_{15}H_{24}$ (204,342) Calculé C 88,16 H 11,85% Trouvé C 88,00 H 12,02%

10 g ont été traités en solution étherée refroidie à 0—5° par du gaz chlorhydrique sec, de la manière habituelle. Le dichlorhydrate, recristallisé dans l'alcool, pesait 1,45 g; F. = 117—118°; $[\alpha]_D^{20} = -31,95^{\circ}$ (benzène; c = 4); $-38,4^{\circ}$ (chloroforme; c = 4).

$C_{15}H_{26}Cl_2$ (277,272) Calculé Cl 25,58 Trouvé Cl 25,75%

Le mélange avec le dichlorhydrate de cadinène préparé à partir de l'essence de bois²⁾; F. 118—118,5°; $[\alpha]_D^{20} = -32,86^{\circ}$ (benzène; c = 4); $-39,30^{\circ}$ (chloroforme; c = 4), n'a pas montré de dépression de F.

36 g de cette fraction ont été traités par 300 cm³ d'alcool absolu et 24 g de sodium à l'ébullition. Le produit a été fractionné par distillation sans résolution appréciable du mélange:

$E_{2,6} = 91-92^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8944$; $n_C^{20} = 1,48772$; $n_D^{20} = 1,49083$; $n_F^{20} = 1,49836$; $\Delta n = 106,4$; $\Delta n/d = 119,0$; $\alpha_D = -10,24^{\circ}$.

Les spectres d'absorption du produit vierge et du produit traité par le sodium et l'alcool, en solutions dans l'iso-octane (triméthyl-2,2,4-pentane) ont été comparés. Le premier présente un maximum à 258 m μ ($\epsilon = 324$), l'absorption du second est sensiblement continue entre 220 et 350 m μ . ϵ à 258 m $\mu = 9,2$ et à 300 m $\mu = 0,66$.

Les fractions sesquiterpéniques supérieures sont fortement lévogyres et voici les caractères de celle qui présente la plus forte activité:

$E_{2,5} = 99-100^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8993$; $n_C^{20} = 1,50425$; $n_D^{20} = 1,50808$; $n_F^{20} = 1,51735$; $\Delta n = 131,0$; $\Delta n/d = 145,7$; $\alpha_D = -58,20^{\circ}$; $[R]_D = 67,70$ (calculée pour $C_{15}H_{24}$ $|\bar{2} = 66,14$).

$C_{15}H_{24}$ (204,342) Calculé C 88,16 H 11,85% Trouvé C 88,24 H 12,02%

Le spectre d'absorption de sa solution dans l'iso-octane présentait un maximum à 258 m μ ($\epsilon = 2720$).

Au cours de distillations répétées de ces fractions actives, le pouvoir rotatoire s'est effacé progressivement tandis qu'il se formait une résine blonde, vitreuse et cassante à froid, F. vers 42—45°, indistillable. Cette formation s'est produite même lorsqu'on excluait l'air dans toute la mesure possible et qu'on opérait en présence de 0,5 pour mille

¹⁾ Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses. 3e rapport de la *Commission internationale pour l'étude des matières grasses*, 1948.

²⁾ Helv. 31, 415 (1948).

d'acide nor-dihydro-guaiarétique en qualité d'anti-oxydant. Peu à peu se sont dégagées des fractions possédant les caractères des fractions étudiées plus haut. La proportion des résines isolées au cours de ces essais, par rapport à l'essence, a été de 33% et celle du produit relativement stable, de 40%.

Un échantillon témoin d'essence brute, séchée, conservée durant 3 semaines, sans anti-oxydant, dans un flacon fermé, à l'abri de la lumière, s'est lui-même épaissi et, rectifié dans la vapeur d'eau, il a abandonné 42% d'indistillable.

Déshydrogénations. Un essai de déshydrogénation par le soufre de la fraction fortement lévogyre n'a conduit qu'à des goudrons. 20 g de la fraction $\alpha_D = -15^\circ$ et 16 g de soufre ont été portés progressivement de 220 à 240° dans un courant de gaz carbonique. Le dégagement d'hydrogène sulfuré, tumultueux au début, a cessé après 4 heures. Le produit extrait par l'éther de pétrole, rectifié dans la vapeur d'eau en présence de lessive de soude, ensuite distillé, a livré 1,3 g $E_{2,5} = 130-135^\circ$; $n_D^{20} = 1,5534$, dont il a été obtenu aisément le picrate du cadalène F. 114—115° après recristallisations dans l'alcool:

| | | | |
|----------------------|-----------------|---------|----------|
| $C_{21}H_{21}O_7N_3$ | Calculé C 58,99 | H 4,96 | N 9,84% |
| (427,410) | Trouvé ,, 59,04 | ,, 4,61 | ,, 9,99% |

et le trinitrobenzénate, F. 113—114°, également après recristallisations dans l'alcool:

| | | | |
|----------------------|-----------------|---------|-----------|
| $C_{21}H_{21}O_6N_3$ | Calculé C 61,28 | H 5,15 | N 10,22% |
| (411,410) | Trouvé ,, 61,30 | ,, 5,08 | ,, 10,07% |

Les essais de fusion des mélanges avec les produits d'épreuve ont été satisfaisants.

Hydrogénation sur Pt(O₂)Adams. 36 g de la fraction sesquiterpénique de pouvoir rotatoire -15° , 60 cm³ d'acétate d'éthyle et 2 g de catalyseur ont été agités à 60° dans l'hydrogène à la pression atmosphérique. Il a été absorbé 8740 cm³ H₂ (20°, 733 mm) dont 50% en 50 minutes, 75% en 175 minutes et la totalité en 10 heures. Le produit a été rectifié sur sodium. Aucune des fractions ne colorait la solution chloroformique de tétranitrométhane. Les deux fractions principales avaient pour caractères:

1. $E_{2,8} = 96-97^\circ$; $d_4^{20} = 0,8703$; $n_C^{20} = 1,46888$; $n_D^{20} = 1,47131$; $n_F^{20} = 1,47720$; $\Delta n = 83,2$; $\Delta n/d = 95,6$; $\alpha_D = -8,12^\circ$; $[R]_D = 66,91$ (calculée pour $C_{15}H_{28}$ saturé = 67,07).

2. $E_{2,8} = 100-102^\circ$; $d_4^{20} = 0,8819$; $n_C^{20} = 1,47547$; $n_D^{20} = 1,47800$; $n_F^{20} = 1,48415$; $\Delta n = 86,8$; $\Delta n/d = 98,5$; $\alpha_D = -2,32^\circ$; $[R]_D = 66,83$ (calculée = 67,07).

| | | |
|----------------|-------------------|-----------|
| $C_{15}H_{28}$ | Calculé C 86,45 | H 13,55% |
| (208,374) | Trouvé 1 ,, 86,66 | ,, 13,42% |
| | Trouvé 2 ,, 86,52 | ,, 13,36% |

Isomérisation du cis-tétrahydro-cadinène. 9,5 g de la préparation précédemment décrite¹⁾ et 4 g de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé ont été abandonnés durant 72 heures à la température du laboratoire (22—26°). Le mélange a été additionné de glace broyée, et le produit ensuite lavé à neutralité et séché a été distillé sur sodium puis fractionné par distillation. Les deux principales fractions avaient pour caractères:

1. $E_{2,5} = 92-93^\circ$; $d_4^{20} = 0,8701$; $n_C^{20} = 1,47085$; $n_D^{20} = 1,47330$; $n_F^{20} = 1,47922$; $\Delta n = 83,7$; $\Delta n/d = 96,2$; $\alpha_D = -8,54^\circ$; $[R]_D = 67,11$ (calculée pour $C_{15}H_{28}$ saturée = 67,07).

2. $E_{2,5} = 100-101^\circ$; $d_4^{20} = 0,8814$; $n_C^{20} = 1,47648$; $n_D^{20} = 1,47722$; $n_F^{20} = 1,48338$; $\Delta n = 87,0$; $\Delta n/d = 98,7$; $\alpha_D = -16,70^\circ$; $[R]_D = 66,78$ (calculée = 67,07).

$C_{15}H_{28}$ (208,374) Calculé C 86,45 H 13,55% Trouvé (1) C 86,71 H 13,32%

Fractions alcooliques. 55 g des fractions $E_2 = 120-145^\circ$, d'indice de saponification I. S. = 25,0, additionnés de 10 g de lessive de soude à 30% et de 30 cm³ d'alcool méthylique, ont été portés 90 minutes au reflux.

¹⁾ Helv. 31, 415 (1948).

Par des distillations fractionnées systématiques, il a été obtenu 16 g de fractions sesquiterpéniques physiquement très semblables et dont l'ensemble avait pour caractères:

$E_{2,3} = 125-127^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9637$; $n_C^{20} = 1,49845$; $n_D^{20} = 1,50152$; $n_F^{20} = 1,50896$;
 $\Delta n = 105,1$; $\Delta n/d = 108,5$; $[R]_D = 67,37$ (calculée pour $C_{15}H_{24}O$ $[\bar{z}] = 67,66$); $\alpha_D = -13,20^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}O$ (220,342) Calculé C 81,75 H 10,99% Trouvé C 81,94 H 11,02%

Cet ensemble de fractions titrait, par phtalisation pyridinique à froid, 8%, possédait un indice de carbonyle presque nul (2,8) et était donc de nature alcoolique tertiaire.

10 g ont été hydrogénés au contact de 2 g de nickel de *Raney*, à 130—135° sous 90—100 kg/cm² d'hydrogène. La fraction majeure du produit de l'hydrogénation (5,8 g) avait pour caractères:

$E_{2,4} = 120-122^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9510$; $n_C^{20} = 1,48818$; $n_D^{20} = 1,49078$; $n_F^{20} = 1,49710$;
 $\Delta n = 89,2$; $\Delta n/d = 93,8$; $\alpha_D = -2,30^{\circ}$.

$C_{15}H_{28}O$ (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59%

$C_{15}H_{26}O$ (222,358) Calculé „ 81,00 „ 11,80%

 Trouvé „ 80,62 „ 11,96%

Aucune des fractions alcooliques précédant les fractions englobées dans les 16 g ne montrait des caractères physiques dans lesquels on eût pu trouver un indice de la présence de nérolidol ou de farnésol. Quant aux fractions suivantes ($d_4^{20} = 0,9720$ à $0,9745$; $n_D^{20} = 1,5054$ à $1,5080$) (environ 4,3 g), 2 g en ont été traitées par le gaz chlorhydrique sec en présence d'éther et ont conduit à 0,15 g de dichlorhydrate de cadinène, F. 118—118,5° (épreuve du mélange); $[\alpha]_D^{20} = -32,64^{\circ}$ (benzène; $c = 4$).

RÉSUMÉ.

L'huile essentielle de fruit de *Myroxylon Pereira Klotzsch*. renferme un sesquiterpène lévogyre bicyclique donnant par l'action du gaz chlorhydrique du dichlorhydrate lévogyre de cadinène et par hydrogénation un hydrocarbure paraissant être le trans-tétrahydro-cadinène. Ce sesquiterpène est accompagné d'un isomère très aisément polymérisé ou oxydé et d'une petite proportion d'un mélange d'alcools sesquiterpéniques. La polymérisation et l'oxydation aisées de l'huile essentielle paraissent être les origines d'une fraction du baume blanc du Pérou, drogue à usage thérapeutique depuis longtemps décrite et utilisée.

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