

96. Sur le dosage d'alcools en parfumerie. Une méthode pratique d'évaluation d'alcools tertiaires

par H. Ott.

(11 III 54)

On applique trois méthodes pour le dosage d'alcools tertiaires en parfumerie:

- 1° l'acétylation à l'anhydride acétique, selon *Boulez*¹⁾;
- 2° la formylation à froid à l'anhydride mixte formo-acétique, selon *Glichitch*²⁾;
- 3° l'acétylation au chlorure d'acétyle, selon *Fiore*³⁾.

Ces méthodes présentent certains inconvénients, qui rendent désirable une méthode plus pratique.

La nouvelle méthode décrite ci-dessous offre cet avantage. Elle exige relativement peu de manutention, n'implique que des précautions faciles à observer, et s'effectue dans la journée. La méthode opère par voie indirecte: après acétylation pyridinée (au mélange et aux conditions nettement déterminés), on isole l'acétate et on saponifie.

Mode opératoire. On introduit dans un ballon à acétyler, jaugeant 60 cm³: 5 cm³ de linalol (par exemple), 10 cm³ de pyridine pure, et 30 cm³ d'anhydride acétique à 98% et quelques pierres à bouillir sèches. On pose le tube réfrigérant et chauffe, dans l'intervalle de 15 à 20 minutes, jusqu'à faible ébullition. Cette ébullition est maintenue pendant 5 heures. Au bout de ce terme on prépare une boule à décanter du genre «squibbs» que l'on charge de 350 cm³ d'eau. Le produit d'acétylation est refroidi et introduit dans la boule. On bouche, agite vigoureusement et laisse décanter. La solution aqueuse est alors soutirée et le produit lavé avec 100 cm³ d'eau hydrogencarbonatée à 1%. Après nouvelle décantation et séparation, on fait couler l'acétate à travers un entonnoir, muni d'un petit tampon d'ouate, et le recueille dans un erlenmeyer de 25 cm³.

Le produit, même exempt de gouttelettes d'eau, est séché. On en saponifie une prise, selon les prescriptions d'usage.

Voici des résultats, obtenus avec des produits commerciaux, dosés, d'une part, par la méthode classique de *Glichitch*, et, d'autre part, par acétylation pyridinée:

<i>Alcools</i>	<i>Méthodes et résultats</i>			
	Formylation à froid, %		Acétylation pyridinée, %	
Linalol	92,8	93,5	92,7	93,2
Nérolidol	93,2	94,3	91,8	92,3
Diméthyl-benzyl-carbinol	99,5	99,9	96,6	97,4
Terpinéol	99,6	100,0	97,2	97,8
Méthyl-éthyl-phényléthyl-carbinol	99,6	99,7	97,9	98,6

¹⁾ Bl. [4] 1, 117 (1907); [4] 35, 419 (1924); *Schimmel's Berichte* 1907, 128.

²⁾ C. r. 177, 268 (1923); Bl. [4] 33, 1284 (1923).

³⁾ Givaudanian 12 (1937); News Capsule, EOA of U.S.A. 1, N° 15 (1943).

Commentaires et remarques. On constate à première vue, un léger défaut des résultats obtenus par acétylation pyridinée, comparativement à ceux de la méthode classique. Cet écart varie selon l'alcool dosé. On remarque, d'autre part, que les valeurs sont parfaitement reproductibles, à la limite d'erreur près. Ces faits permettent d'ajuster les résultats par voie mathématique, par l'introduction d'un facteur à déterminer pour chaque alcool.

Comme ces alcools sont sensibles à la déshydratation, il est indiqué de les en préserver dans la mesure du possible: ainsi, on chauffe de préférence sur treillis muni d'une plaque métallique centrale, afin d'atténuer l'effet de la flamme nue.

Un manchon cylindrique en tôle, entourant le ballon, contribue à une ébullition régulière.

En employant de l'eau salée pour les lavages, on obtient des décantations plus rapides.

Comme agent de séchage, l'hydrogénocarbonate de sodium peut remplacer le sulfate de sodium. Il est suffisamment hygroscopique, et en plus de cela, neutre et neutralisant.

RÉSUMÉ.

Description d'une méthode pratique pour l'évaluation d'alcools tertiaires en parfumerie. Il s'agit d'acétylation par l'anhydride acétique en présence de pyridine. On opère par voie indirecte.

Le dosage, ou son principe, peut être étendu à la détermination du titre d'autres alcools que ceux mentionnés.

Laboratoire de chimie analytique,
L. Givaudan & Cie S.A., Vernier-Genève.

97. Trennung von Corynanthein und Dihydro-corynanthein

von **A. Blumenthal**, **C. H. Eugster** und **P. Karrer**.

(11. III. 54.)

Vor einiger Zeit wurde nachgewiesen, dass natürliches Corynanthein stets eine Mischung von Corynanthein und ca. 40–60% Dihydro-corynanthein ist¹⁾. *Goutarel, Janot, Mirza & Prelog* bestätigten dieses Versuchsergebnis²⁾. Es brachte auch die Erklärung für die von uns bewiesene³⁾ und von anderer Seite früher bestrittene⁴⁾ Tatsache, dass Rohcorynanthein C-Methylgruppen enthält und bei der katalytischen Hydrierung nicht 1 Mol⁵⁾, sondern nur ca. 0,35–0,5 Mol H₂ aufnimmt⁶⁾. Noch bevor wir eine Methode zur Trennung von Corynanthein und Dihydro-corynanthein entwickelt hatten, haben *Goutarel*,

¹⁾ *P. Karrer, R. Schwyzer & A. Flam*, *Helv.* **35**, 851 (1952).

²⁾ *R. Goutarel, M. M. Janot, R. Mirza & V. Prelog*, *Helv.* **36**, 337 (1953).

³⁾ *P. Karrer, R. Schwyzer & A. Flam*, *Helv.* **34**, 993 (1951); **35**, 851 (1952).

⁴⁾ *V. Prelog, M. M. Janot & R. Goutarel*, *C. r.* **232**, 1305 (1951); *Helv.* **34**, 1207 (1951); *Bl.* **1951**, 588.

⁵⁾ *M. M. Janot & R. Goutarel*, *Bl.* **1951**, 588.

⁶⁾ *P. Karrer & P. Enslin*, *Helv.* **32**, 1396 (1949); *P. Karrer, R. Schwyzer & A. Flam*, *Helv.* **35**, 851 (1952).