

wurde einer raschen Destillation unterworfen. Bei 103–113°/0,5–1 Torr gingen 29,3 g (48%) Benzolsulfosäure-vinylester über; $n_D^{26} = 1,5165$ nach zweimaliger Destillation.

In weiteren Versuchen, die vollständig analog durchgeführt wurden, wurde das Dioxan durch Benzol ersetzt. Bei gut getrockneten Ausgangsprodukten und Apparaturen konnte auch ohne Nachteil auf den Zusatz von Acetanhydrid verzichtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten waren trotz verschiedener Änderungen stets ähnlich den oben beschriebenen.

Vinylierung der Naphtalin-2-sulfosäure. Durch eine Lösung von 22 g Naphtalin-2-sulfosäure (0,105 Mol) und 2,5 g gelbem Quecksilberoxyd in 100 ml Dioxan und 7 ml Acetanhydrid wurde während 2 Std. bei 80° unter guter Rührung ein lebhafter Acetylenstrom geleitet. Nach Aufarbeitung wie oben beschrieben destillierte der Naphtalin-2-sulfosäure-vinylester bei 150–160°/0,5 Torr. Aus Äthanol umkristallisiert Smp. 47–47,5°.

Der LONZA ELEKTRIZITÄTWERKE & CHEMISCHE FABRIKEN A. G. sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

SUMMARY

The vinylation of benzene sulfonic acid with acetylene under pressure in the presence of mercury oxyde according to SAUER & WILSON can be done without application of pressure. Contrary to the data in the literature, benzene can be used as diluent. The hitherto unknown vinylester of naphthalene-2-sulfonic acid has been prepared by this method.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

295. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXIII¹⁾. Présence de bornéol et de camphre, mais non d'acétate de bornyle, dans les huiles essentielles de lavande et de lavandin

par Yves-René Naves

(24 X 59)

Le bornéol existe dans les essences de lavande (*Lavandula officinalis* CHAIX²⁾³⁾) et de lavandin (*Lavandula officinalis* CHAIX × *L. latifolia* VILL.⁴⁾⁵⁾⁶⁾)⁷⁾) sous la forme dextrogyre. Les chimistes de SCHIMMEL²⁾) ont conclu, pour avoir identifié le bornéol dans une fraction de distillation d'essence de lavande préalablement saponifiée, qu'il se trouvait dans l'essence à la fois libre et sous forme d'ester. Nous n'admettons pas pour notre part⁷⁾) et sur cette seule démonstration que, comme il a été rapporté⁸⁾⁹⁾), cette essence renfermait de l'acétate de bornyle.

Nous n'avons pas rencontré d'esters du bornéol au cours de l'étude de l'essence de lavandin⁷⁾) et nous avons admis, à tort, que l'essence de lavande se distinguerait de celle du lavandin par sa très faible teneur en bornéol.

1) CLXIIème communication: Bull. Soc. chim. France, mémoire à l'impression.

2) SCHIMMEL, Bulletin, avril 1903, p. 48.

3) C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & P. H. MULLER, Helv. **27**, 671 (1944).

4) Y.-R. NAVES & B. ANGLA, Ann. Chim. analyt. **23**, 203 (1941);

5) J. SFIRAS & L. VONDERSTRECK, Parfumerie **1**, 235 (1943).

6) G. IGOLEN, Thèse, Univ. Marseille, 1944.

7) Y.-R. NAVES, Helv. **28**, 1220 (1945).

En fait, l'étude par la chromatographie de partition vapeurs-liquide (CPVL) d'un grand nombre d'essences de lavande authentiques et de diverses provenances, distillées entre 1946 et 1959, nous a montré que le bornéol en est un constituant non négligeable (entre 1,8 et 4,6%), l'acétate de bornyle faisant pratiquement défaut; nous avons aussi constaté que des essences de lavandin authentiques, de types et d'origines fort divers, possèdent fréquemment des teneurs en bornéol du même ordre et parfois plus élevées (jusqu'à 7,5%), sans renfermer non plus d'acétate de bornyle.

La présence d'acétate de bornyle dans une essence commerciale peut signifier que le titre en ester de l'essence a été amélioré par un complément d'acétylation réalisé *in vitro*.

On a admis que l'essence de lavandin renferme des proportions variables (2,3 à 6,5%) de (+)-camphre⁵⁾⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾ qu'on a évaluées notamment, mais assez grossièrement, à côté des autres constituants oximables, par des oximations différentielles⁶⁾. La teneur en camphre de l'essence de lavande est, par contre, très faible, sinon même négligeable¹¹⁾. Nous avons basé sur ce contraste et sur l'analyse par CPVL dans des conditions mettant nettement le camphre en évidence, une distinction entre essences de lavande et essences de lavandin¹²⁾. De nouveaux progrès en CPVL nous permettent d'établir que si le camphre est toujours présent dans l'essence de lavande, la teneur en est inférieure à 0,2%; elle atteint par contre jusqu'à 8% dans certaines des essences de lavandin que nous avons eues en mains.

On mettra donc en opposition la présence de bornéol à teneurs fréquemment voisines dans les deux essences et l'absence pratique du camphre dans l'essence de lavande.

On sait qu'au cours de la distillation dans la vapeur d'eau des essences de lavande ou de lavandin une fraction notable d'esters est hydrolysée. On le constate en comparant à l'essence obtenue dans les conditions industrielles soit celle distillée rapidement, sur une petite charge, en atmosphère de vapeur d'eau surchauffée (dite sèche), soit l'essence «concrète» obtenue de la plante par extraction à l'aide d'un solvant volatil. Nous avons examiné par CPVL des essences concrètes de lavande d'origine authentique et nous avons constaté que la teneur en bornéol, par rapport à la somme acétate de linalyle + linalol est du même ordre que dans l'huile essentielle et que, comme dans l'huile essentielle, l'acétate de bornyle fait défaut.

Une fois de plus¹³⁾¹⁴⁾ nous constatons dans des huiles essentielles riches en esters, la présence d'un alcool à l'état libre seulement. La production des esters est certes fondamentalement soustraite aux mécanismes supposés par CHARABOT et son école¹⁵⁾. Rappelons toutefois ce que nous écrivions en 1946 à ce sujet¹⁶⁾: «La biogenèse ne saurait être considérée sur la seule foi en la composition d'un extrait végétal tel

⁸⁾ E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3e édition, 3, 661, Leipzig 1931.

⁹⁾ E. GUENTHER, The essential oils 3, 465, New York 1949.

¹⁰⁾ J. RIPERT, Ann. Fals. Fraudes 1937, N° 342, 284.

¹¹⁾ Voir à ce sujet ⁹⁾, p. 511.

¹²⁾ Y.-R. NAVES, C. r. hebd. séances Acad. Sci. 246, 2163 (1958).

¹³⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 29, 557 (1946).

¹⁴⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 42, 1237, 1693 (1959).

¹⁵⁾ Y.-R. NAVES & R. CORTÉSI, Ann. pharm. franç. 4, 112 (1947).

¹⁶⁾ Voir ¹³⁾, p. 560.

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'ensuivent et les conditions de l'extraction.» Ces considérations sont toujours valables.

Partie expérimentale. — Les CPVL ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT. Il a été fait usage de chromatographes 26.201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION associés à des enregistreurs PHILIPS à échelle de 0–3 mV. Les tubes avaient 200 cm de longueur et 0,45 cm de diamètre, le gaz porteur était l'hydrogène effluent à la pression de l'atmosphère.

Il a été fait usage de squalane (perhydro-squalène) monté (1 pour 4 parties) sur celite, malgré la faible durée d'utilisation des tubes (20 à 25 analyses au plus), en raison de la bonne stabilité chimique des essences de lavande et de lavandin au contact de cette charge. A 160° et avec une effluence d'hydrogène de 70 à 72 ml/min, les temps de rétention apparente sont les suivants: linalol 12 à 12,4 min; camphre 15,8 à 16,2 min; acétate de linalyle 20,2 à 20,6 min; bornéol 23,8 à 24,1 min. Le chromatogramme est très développé à 130° avec une effluence de 55 ml/min. On a: linalol 21,3 min; camphre 28,5 min; acétate de linalyle 35,8 min; bornéol 43,8 min.

En utilisant l'argon comme gaz porteur et en remplaçant le catharomètre par le détecteur à ionisation de LOVELOCK (GAS CHROMATOGRAPHY LTD.), nous avons pu travailler régulièrement à 160° avec un temps d'effluence ramené à 30 min pour le bornéol et avec un pouvoir séparateur proche de celui réalisé à 130° dans l'hydrogène, les pics étant très étroits.

SUMMARY

True oils of lavender and of lavandin contain more than 1,8 per cent of (+)-borneol but no bornyl acetate. It is firmly established that the oil of lavender contains no campher in noticeable proportion. The analyses are easily carried out by vapour phase chromatography.

Laboratoires de recherches
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

296. Stoffwechselprodukte von Actinomyceten

20. Mitteilung¹⁾

Synthese des α,β -Dimethylävalinaldehyds, eines Abbau-Produktes von Acetomycin

von E. Bosshard, N. A. Goeckner und W. Keller-Schierlein

(26. X. 59)

Der α,β -Dimethylävalinaldehyd war ein entscheidendes Abbauprodukt für die Konstitutionsermittlung des Acetomycins (VI)²⁾³⁾. Die Struktur des Aldehyds wurde scinerzeit³⁾ durch Oxydation zur α,β -Dimethylävalinsäure bewiesen, die bereits von ADAMS & LONG⁴⁾ sowohl durch Abbau von Monocrotalin als auch synthetisch

¹⁾ 19. Mitt.: Helv. **42**, 1730 (1959).

²⁾ L. ETTLINGER, E. GÄUMANN, R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, F. KRADOLFER, L. NEIPP, V. PRELOG & H. ZÄHNER, Helv. **41**, 216 (1958).

³⁾ W. KELLER-SCHIERLEIN, M. I. J. MIHAILOVIĆ & V. PRELOG Helv. **41**, 220 (1958). Der Aldehyd liegt als ein Gemisch von Diastereomeren vor. Da beide Asymmetriezentren in α -Stellung zu Carbonylgruppen stehen, gehen die Diastereomeren offenbar leicht ineinander über.

⁴⁾ R. ADAMS & R. S. LONG, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2289 (1940).