

133. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXVII¹⁾ Sur l'huile essentielle d'*Ocotea teleiandra* (MEISSN.) MEZ

par Yves-René Naves, Otto Richard Gottlieb et Mauro Taveira Magalhães

(21 IV 61)

On connaît dans le Sud du Brésil, sous le nom de «Canela pimenta», des arbres fort répandus mais d'aspects et d'habitats différents. VATTIMO²⁾ en cite deux: *Ocotea puberula* NEES et *O. teleiandra* (MEISSN.) MEZ³⁾. Le tronc de la première de ces lauracées peut atteindre 30 cm de diamètre; cette espèce se trouve dans les forêts peu humides et son odeur est à peine perceptible; son bois, soumis à l'entraînement dans la vapeur d'eau, ne nous a livré qu'une proportion très faible d'huile essentielle⁴⁾. La seconde espèce est de grandeur plus modeste, le diamètre de son tronc ne dépasse pas 10 cm; elle croît dans le sous-bois de la forêt hygrophile et sa présence est décelée de loin en raison de l'odeur douce qu'elle exhale; du fait de cet habitat, le bois est toujours plus ou moins imprégné d'eau, ce qui explique notre observation⁵⁾ que le rendement du bois en huile essentielle varie fortement⁶⁾.

L'odeur de l'huile essentielle d'*Ocotea teleiandra* rappelle celles du benzoate et du salicylate de benzyle. Le spectre infrarouge de ce produit renferme les absorptions de ces deux substances. Celles-ci ont été caractérisées par les préparations du m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle et du dinitro-3,5-salicylate de p-nitrobenzyle. L'échantillon d'huile essentielle étudié renfermait environ 35% de benzoate de benzyle et de 38 à 44% de salicylate de benzyle.

Il est intéressant de noter que l'on ne connaissait jusqu'à présent qu'une huile essentielle possédant une composition semblable à celle que nous venons de reconnaître à l'huile essentielle d'*Ocotea teleiandra*. Il s'agit de celle du bois d'une autre lauracée, *Aniba firmula* (NEES et MART.) MEZ⁷⁾. A propos de cette parenté chimique entre espèces des genres *Aniba* et *Ocotea*, on peut rappeler en outre que les huiles essentielles d'*Aniba canelilla* (H. B. K.) MEZ⁸⁾ et d'une variété physiologique d'*Ocotea pretiosa* (NEES) MEZ⁹⁾ possèdent une composition fort étrange en raison de la présence dans l'une et dans l'autre d'une forte proportion de nitro-1-phényl-2-éthane.

¹⁾ CLXXVI^e communication: Helv. 44, 999 (1961).

²⁾ I. DE VATTIMO, *Rodriguesia* (Rio de Janeiro) 78-79, 265 (1956).

³⁾ Pour la synonymie des espèces, voyez ²⁾.

⁴⁾ Le matériel étudié a été recueilli dans le Municipio de Castro (Paraná), Brésil; il a été déposé à l'Herbier du Jardin Botanique de Rio de Janeiro sous le N° 107275.

⁵⁾ Le matériel étudié a été recueilli dans le Municipio de Guaratuba (Paraná), Brésil; il a été déposé à l'Herbier du Jardin Botanique de Rio de Janeiro sous les N°s 107272 et 108846.

⁶⁾ Cf. C. v. RECHENBERG, *Theorie der Gewinnung und Trennung ätherischer Öle durch Destillation*, Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, 1910, p. 278.

⁷⁾ O. R. GOTTLIEB & M. TAVEIRA MAGALHÃES, *Perfum. essent. Oil Rec.* 50, 119 (1959).

⁸⁾ O. R. GOTTLIEB & M. TAVEIRA MAGALHÃES, *Perfum. essent. Oil Rec.* 51, 69 (1960); *J. org. Chemistry* 24, 2070 (1959).

⁹⁾ O. R. GOTTLIEB & M. TAVEIRA MAGALHÃES, *Perfum. essent. Oil Rec.* 51, 18 (1960); *J. org. Chemistry*, loc. cit.⁸⁾.

Nous remercions les D^{rs} GERT HATSCHBACH, de l'Herbier HATSCHBACH, Curitiba, Brésil, IDA DE VATTIMO et APARÍCIO PEREIRA DUARTE, du Jardin Botanique de Rio de Janeiro, Brésil, de leur collaboration dans la récolte et la classification du matériel botanique. Deux d'entre nous (O.R.G. et M.T.M.) ont bénéficié de l'aide financière du CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS du Brésil.

Partie expérimentale. – Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHÉE HOHL, les chromatogrammes de vapeurs et les mesures spectrométriques par Mlle YVETTE SCHMIDELY. Les F. sont corrigés.

Huile essentielle. L'huile essentielle est un liquide jaune ambré, moyennement visqueux, dont l'odeur rappelle celles du benzoate et du salicylate de benzyle. $d_4^{20} = 1,1129$; $n_D^{20} = 1,5623$; $\alpha_D = -1,4^\circ$; I. acides = 1,74; I. esters = 225,6. Son spectre d'absorption infrarouge renferme les absorptions caractéristiques du benzoate et du salicylate de benzyle avec prédominance de celles de ce dernier.

Le chromatogramme a été obtenu en phase vapeur, dans l'hydrogène effluant à la pression atmosphérique, au débit de 60 ml/min, d'un tube de verre de 0,45 cm de diamètre intérieur et de 190 cm de longueur, renfermant une charge à 25% de «Silicone Rubber Gum SE 30» de la General Electric sur celite, dans un appareil de la Consolidated Electrodynamics Corporation, modèle 26201, avec une température à l'injecteur de 260°, une température de colonne de 220°. Il montre les pics correspondant aux effluents du benzoate et du salicylate de benzyle, à 20,8 et 30,4 min respectivement, précédés de pics de constituants mineurs entre 1 et 9,5 min.

Isolement des constituants. – 50 g d'huile essentielle ont été distillés à travers une colonne WIDMER de 180 mm de hauteur active, jusqu'à 65° sous 0,1 Torr. La fraction obtenue (6 g), d'odeur fruitée et rosée douce, n'a pas été étudiée plus avant.

La fraction non distillée a été traitée, en présence d'éther de pétrole Eb. 60–80°, par un excès de solution aqueuse froide à 5% d'hydroxyde de sodium, excès destiné à dissoudre le précipité solide formé lors du mélange avec les premières quantités de réactif.

Il a été obtenu 21 g de produits non dissous et, après régénération par acidification des lessives alcalines par l'acide phosphorique, 22 g de produits ayant réagi.

Les deux ont été rectifiés par distillations à travers une colonne WIDMER de 180 mm de hauteur active.

Des premiers, il a été obtenu 17,5 g de *benzoate de benzyle*: Eb. 80–82°/0,1 Torr; point de solidification = 19,5°; $d_4^{20} = 1,1236$; $n_D^{20} = 1,56282$; $n_D^{20} = 1,56840$; $n_F^{20} = 1,58498$; $n_F - n_C = 0,02230$.

$C_{14}H_{22}O_2$ (212,24) Calc. C 79,22 H 5,70% Tr. C 79,16 H 5,84%

Spectre IR.: 1938 (f); 1887 (f); 1701 (FF); 1582–1567 (b. crén., mF); 1479 (mF); 1437 (F); 1362 (F); 1302 (F); 1256 (FF); 1202 (m); 1165 (F); 1149 (f); 1104 (FF); 1064 (F); 1020 (F); 998 (mf); 956 (m); 910 (m); 883 (f); 844 (f); 824 (f); 803 (m); 751–733 (b. crén., F); 709–694 (b. crén., FF); 672 (m).

L'ester a été en outre identifié selon PFAU¹⁰ par conversion en *m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle*, F., après recrystallisations dans l'alcool, à 142–143° (corr.).

$C_{14}H_{10}O_6N_2$ (302,24) Calc. C 55,63 H 3,34 N 9,27% Tr. C 55,58 H 3,42 N 9,18%

Spectre IR.: 1701 (F); 1597 (m); 1534 (F); 1453–1437 (b. crén., F); 1344 (FF); 1312 (f); 1285–1266 (b. crén., F); 1136 (F); 1106 (f); 1068 (mf); 1000 (m); 963 (f); 933 (mf); 853 (F); 841–836 (b. crén., m); 828 (m); 774 (m); 735 (F); 717 (FF); 680 (f).

Des seconds il a été obtenu 19 g de *salicylate de benzyle*: Eb. 92–94°/0,1 Torr; point de solidification = 23,4°; $d_4^{20} = 1,1788$; $n_D^{20} = 1,57320$; $n_D^{20} = 1,58084$; $n_F^{20} = 1,59702$; $n_F - n_C = 0,02282$.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228,24) Calc. C 73,67 H 5,30% Tr. C 73,56 H 5,42%

Spectre IR.: 1953 (f); 1805 (f); 1672 (FF); 1607–1582 (b. crén., F); 1479–1458 (b. crén., FF); 1381 (FF); 1320–1295 (b. crén., FF); 1247–1207 (b. crén., FF); 1155 (F); 1134 (F); 1087 (FF); 1031 (F); 1002 (f); 956 (F); 912 (F); 893 (f); 866 (m); 844–836 (b. crén., F); 800 (F); 756 (FF); 734 (m); 699–694 (b. crén., FF).

L'ester a également été identifié par nitration selon PFAU¹⁰⁾, donnant le *dinitro-3,5-salicylate de p-nitrobenzyle*, F., après recristallisations dans l'alcool, à 140,5–141,5° (corr.).

$C_{14}H_9O_9N_3$ (363,24) Calc. C 46,29 H 2,50 N 11,57% Tr. C 46,40 H 2,57 N 11,46%

Spectre IR.: 1712 (f); 1672 (F); 1592 (F); 1515 (FF); 1445 (FF); 1337 (FF); 1285 (m); 1250–1232 (b. crén., F); 1157 (F); 1114 (f); 1101 (f); 1087 (mF); 1014 (f); 976 (m); 942 (f); 921 (mF); 868 (m); 844 (F); 801 (F); 789 (m); 756 (f); 742–733–726 (b. crén., F); 713 (m); 692 (f); 678 (f).

SUMMARY

The essential oil of *Ocotea teleiandra* (MEISSN.) MEZ contains approximately 35% benzyl benzoate and 38–44% benzyl salicylate.

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

Instituto de Química Agrícola
(Ministério da Agricultura),
Rua Jardim Botânico 1024,
Rio de Janeiro (Brasil)

¹⁰⁾ A. ST. PFAU, *Helv.* 21, 1529 (1938).

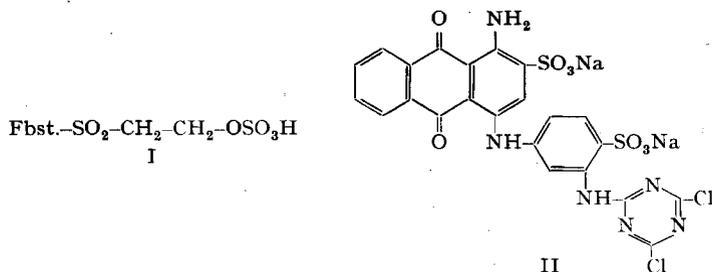
134. Die Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose¹⁾

7. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen

von O. A. Stamm, Hch. Zollinger, H. Zähler und E. Gäumann

(25. IV. 61)

In den letzten Jahren hat die neue Klasse der Reaktivfarbstoffe vor allem wegen ihrer günstigen färberischen Eigenschaften eine ausserordentliche Bedeutung erlangt²⁾. Diese günstigen Eigenschaften beruhen vor allem darauf, dass die Reaktivfarbstoffe im Gegensatz zu den bisher bekannten Farbstoffen mit dem Substrat (Faser usw.) eine kovalente chemische Bindung eingehen.



Viele Arbeitsgruppen haben versucht, die Natur dieser Bindung genau abzuklären³⁾. Ein direkter Beweis, der vom gefärbten unlöslichen Substrat ausgeht, welches man zu niedermolekularen löslichen Stoffen abbaut, die dann als Reaktions-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung. 6. Mitteilung vgl. R. WIRZ & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 43, 1738 (1960):

²⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung HCH. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 73, 125 (1961).

³⁾ Für eine Diskussion früherer Arbeiten vgl. B. KRAZER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 43, 1513 (1960); ferner F. OSTERLOH, *Melliand Textilber.* 41, 1533 (1960); H. BUCHER, *Das Papier* 14, 542 (1960); H. M. ULRICH, *Melliand Textilber.* 42, 205 (1961).