

## RÉSUMÉ

Une méthode de dosage ampérométrique du calcium et du magnésium, en présence l'un de l'autre, est proposée. Le calcium est titré par une solution d'EGTA, puis le magnésium, par une solution d'EDTA. Un circuit ampérométrique ( $E = 0,02$  V) permet de déterminer les points équivalents, grâce au fait qu'un courant anodique provenant de l'oxydation du mercure se produit en présence d'un excès resp. d'EGTA et d'EDTA. Par cette méthode il est possible de doser avec une bonne précision jusqu'à  $0,01 \mu\text{g/ml}$  de magnésium en présence de  $0,01 \text{ mg/ml}$  de calcium et  $0,01 \mu\text{g/ml}$  de calcium en présence de  $0,01 \text{ mg/ml}$  de magnésium. Une étude statistique de la précision et de l'exactitude de la méthode pour diverses concentrations de ces éléments a été faite. La sélectivité de la méthode a été étudiée et des courbes de polarisation ont été établies. Cette méthode est applicable au dosage Ca-Mg dans le sérum, l'urine, les eaux et divers autres échantillons.

Laboratoires de chimie minérale et analytique  
de l'Université de Genève

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. JANELLA, *Biochim. appl.* 6, 187 (1959).  
 [2] R. HAMM, *Mikrochim. Acta*, 1-3, 268 (1956).  
 [3] S. I. PEKHTEREVA, *Lab. Delo* 6, 17 (1963); *Analyt. Abstr.* b8, 227 (1961).  
 [4] A. A. ABD. EL RAHEM, *J. Pharm. Sci. Un. Ar. No. 1. Chem. Abstr.* 56, 7636a (1962).  
 [5] L. R. GJESSING, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 11, 190 (1959).  
 [6] G. HUNTER, *Analyst* 84, 24 (1959).  
 [7] G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, F. Encke, Stuttgart, 1955.  
 [8] CH. N. REILLEY & W. G. SCRIBNER *Analyt. Chemistry*, 28, 450 (1956).  
 [9] D. KERN, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 4208 (1954).  
 [10] R. T. CAMPBELL & CH. N. REILLEY, *Talanta* 9, 153 (1962).  
 [11] REX, s. THOMAS, *Chemist-Analyst.* 52, 6 (1953).

## 12. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCII [1]<sup>1)</sup>

### Sur la composition des huiles essentielles d'ylang-ylang

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio

Dédié à Monsieur le Professeur DENYS MONNIER pour son soixantième anniversaire

(12 XI 63)

L'huile essentielle d'Ylang-ylang (*Cananga odorata* HOOK F. & THOMSON, Anonacée) produite à Madagascar, à Nossi-Bé et dans l'Archipel des Comores, est fractionnée au cours de la distillation, selon des normes généralement admises, en essences extra, première, deuxième et troisième. Ces essences ont été étudiées par GLICHITCH et l'un d'entre nous[2]. Elles renferment un grand nombre de constituants dont une trentaine sont connus. Les compositions des différents types d'essences sont caracté-

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 115.

térisées, notamment, par la teneur en benzoate de benzyle et par la teneur en sesquiterpènes; celle-ci croît fortement de l'essence extra à l'essence troisième.

Les sesquiterpènes, qui font pratiquement défaut dans l'extrait éthéropétrolique de la fleur, sont engendrés au cours de la distillation [2-5].

Le mélange des sesquiterpènes est complexe [2] [6]. Il renferme du farnésène, des  $\gamma$ -,  $\delta$ - et  $\varepsilon$ -cadinènes, du caryophyllène, de l'humulène, un sesquiterpène tricyclique, un sesquiterpène aromatique. Les principaux esters identifiés sont, outre le benzoate de benzyle: l'acétate de benzyle, le benzoate de méthyle et l'acétate de géranyle. On a reconnu [3] l'absence d'acétate de linalyle dans l'essence absolue préparée à partir de l'extrait éthéropétrolique de la fleur.

KATAGUE & KIRCH [7] ont examiné les quatre types d'essences d'ylang-ylang par chromatographie de vapeurs et identifié certains éluats par spectroscopie infrarouge. Les pourcentages en constituants ont été déterminés d'après la somme des éluats, sans considérer les constituants lourds dont, entre autres, la majeure partie des sesquiterpènes et le benzoate de benzyle. Les teneurs en acétate de géranyle attribuées par ces auteurs aux essences deuxième et troisième (68,8 et 86,9%) sont inconciliables avec les données analytiques couramment recueillies sur de telles essences. En effet, les indices d'ester, qui figurent non seulement la présence d'acétate de géranyle, mais aussi celle du benzoate de benzyle, nettement plus élevée, et celle d'autres esters, traduits en pourcentage d'acétate de géranyle, vont de 20 à 32% pour l'essence deuxième et de 10 à 23% pour l'essence troisième (voyez notamment [8] [9]).

En raison du rôle tenu par les essences d'ylang-ylang en parfumerie, nous avons jugé bon de développer leur analyse par chromatographie des vapeurs. Les pourcentages en constituants ont été rapportés à l'usage du benzoate de benzyle comme étalon interne. Chacun des éluats principaux a été étudié par chromatographie sur d'autres phases absorbantes et par spectroscopie infrarouge. Enfin, l'ensemble des constituants méthoxylés a été déterminé selon ZEISEL.

Voici tout d'abord (tableau 1) les résultats de l'analyse des quatre essences recueillies au cours de la distillation d'une charge de fleurs, le 28 juin 1963, à Bambao (Comores):

Tableau I. *Analyses des 4 essences de fleurs d'ylang-ylang recueillies à Bambao le 28 juin 1963*

Essences	Extra	Première	Deuxième	Troisième
% Ether méthylique du <i>p</i> -crésol (I)	16,5	7,6	1,8	0,45
% Linalol	13,6	8,6	2,8	1,0
% Benzoate de méthyle (II)	8,7	6,4	2,3	0,95
% Acétate de benzyle	25,1	17,4	7,0	3,7
% Acétate de géranyle	5,3	5,9	4,1	3,5
% Caryophyllène	1,7	6,0	7,5	9,0
% Autres sesquiterpènes	7,4	28,8	54,5	67,0
% Benzoate de benzyle	2,2	5,3	4,7	4,3
Totaux	80,5	86,0	84,7	89,9
% Méthoxyle, d'après I et II	5,855	3,244	0,947	0,423
% Méthoxyle, d'après ZEISEL	6,26	3,52	1,74	1,25

L'écart à 100 des sommes de nos pourcentages inclut, pour l'essence extra, la présence de 7 à 8% de constituants élus avant l'éther méthylique du *p*-crésol. Cette

présence est de 1 à 2% dans les autres essences. En outre, l'essence extra renferme en plus forte proportion que les autres essences, des alcools sesquiterpéniques. L'écart entre les pourcentages en méthoxyle relatifs à chaque essence correspond pour une part à la présence d'éthers phénoliques tels que l'eugénol, l'isoeugénol.

Les essences ont été saponifiées et les fractions huileuses, recueillies sur solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium, ont été, à leur tour, analysées par chromatographies de vapeurs. Des pertes d'alcool benzylique n'ont pas pu être évitées, aussi avons-nous évalué par rapport à l'éther méthylique du *p*-crésol et en prenant pour base la teneur des essences originelles en ce constituant, le linalol et le géraniol. Ce dernier a été calculé en acétate de géranyle équivalent.

Essences	Extra	Première	Deuxième	Troisième
% Linalol	18,9	12,7	3,1	1,25
% Acétate de géranyle	4,65	4,86	3,7	3,1

Les proportions relatives de linalol sont plus élevées que chez les essences originelles ; celles-ci renferment donc des esters du linalol.

Par contre, les proportions d'acétate de géranyle sont plus basses ; l'acétate de géranyle a été élué en même temps qu'un autre ester que l'examen en spectroscopie infrarouge n'a pas mis en évidence, car l'éluat n'a été collecté qu'au tiers de la hauteur du pic ; on doit considérer, en outre, le défaut de sensibilité de l'examen en infrarouge.

Nous pouvons calculer, d'après les rendements de la distillation en essences extra, première, deuxième et troisième, la composition de l'essence totale et la comparer à celles de trois absolues précédemment décrites[5]. Nous prendrons comme base de comparaison la proportion d'éther méthylique du *p*-crésol égale à 100 (tableau II).

Tableau II

*Composition de l'essence totale de 1963 avec celle des trois absolues précédemment décrites<sup>b)</sup>*

Constituants	Ess. totale	Absolues		
		1	2	3
Linalol	109,7	104,5	170	114
Benzoate de méthyle	79,1	112	119	128
Acétate de benzyle	184,3	397	338	465
Benzoate de benzyle	111,5	107,5	171,5	109

On est frappé, à l'examen de ce tableau, par l'affaiblissement des taux de benzoate de méthyle et d'acétate de benzyle dans l'essence distillée. On peut attribuer cet affaiblissement à des pertes de ces esters dues vraisemblablement à leur hydrolyse comme aussi à leur rétention dans les eaux d'alambic.

GLITCH et l'un de nous ont considéré en 1932[2] l'évolution du rapport entre la teneur en benzoate de benzyle et celle en sesquiterpènes dans les quatre types d'essence. Ces teneurs ont été déduites de l'importance des fractions distillant entre certaines températures. Nous pouvons maintenant reprendre les considérations sur les bases plus certaines de l'analyse chromatographique.

Les rapports de la teneur en benzoate de benzyle à la somme des teneurs en benzoate de benzyle et sesquiterpènes, en pourcentage, sont les suivants:

Essences: extra 19,5%; première 13,2%; deuxième 7,0%; troisième 5,3%

Quoique le benzoate de benzyle soit moins volatil et plus difficilement entraînable à la vapeur d'eau, sa proportion décroît par rapport à celles des sesquiterpènes au cours de la distillation. Etant donné qu'il existe préformé dans la fleur traitée, comme le montre la comparaison entre l'essence distillée et le produit de l'extraction par l'éther de pétrole, et compte tenu de l'absence de sesquiterpènes dans ce dernier, il convient de considérer les sesquiterpènes comme résultant de la dégradation de substances biologiques complexes insolubles dans l'éther de pétrole, progressivement hydrolysées dans l'alambic. Si nous examinons la part de caryophyllène dans l'ensemble des sesquiterpènes, nous constaterons que les substances complexes lui donnant naissance sont les plus aisément dégradées.

caryophyllène dans: extra 18,8%; première 17,25%; deuxième 12,1%; troisième 11,8%

De telles substances existent, ainsi que l'a démontré l'un de nous, dans le girofle [10]; elles se trouvent aussi dans le poivre noir: *Piper nigrum* L. [11].

Nous avons examiné trois autres essences d'ylang-ylang de chaque type, tenues pour loyales et marchandes et dont les caractères analytiques usuels étaient parfaitement normaux. Les teneurs relatives aux principaux constituants ont été déterminées, comme pour les quatre essences décrites plus haut. Les valeurs ci-dessous (tableau III) sont les moyennes.

Tableau III. *Analyses de 3 autres essences d'ylang-ylang de chaque type*

Essences	Extra	Première	Deuxième	Troisième
Ether méthylique de <i>p</i> -crésol	17,2	5,5	2,3	1,3
Linalol	13,6	11,4	4,8	2,3
Benzoate de méthyle	5,3	3,7	2,55	1,0
Acétate de benzyle	23,4	15,6	8,2	5,3
Acétate de géranyle	12,2	11,0	6,2	5,0
Benzoate de benzyle	2,6	3,4	4,5	4,8

Ainsi qu'on le voit, les pourcentages évoluent sensiblement des essences extra aux essences troisième, comme dans le cas précédent. Les teneurs apparentes en acétate de géranyle sont toutefois nettement plus élevées, mais les différences peuvent ne pas provenir de l'acétate de géranyle lui-même.

**Partie expérimentale** (avec le concours technique de Mme Michèle Litot et de Mlle Yvette Schmidely) – *Essences produites à Bambao le 28 juin 1963*. Ces essences ont été produites sous la supervision de M. JEAN GONDRAN, que nous remercions ici. Les rendements sont relatifs à l'essence totale.

*Chromatographies de vapeurs*. Les chromatographies de vapeurs ont été effectuées en vue des déterminations quantitatives avec des chromatographes type 26-201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION ou, dans des conditions isothermes, avec un chromatographe modèle 720 de la F. & M. SCIENTIFIC CORPORATION. Le gaz porteur était l'hydrogène, au débit de 60 à 70 ml/min, la charge contenue dans des colonnes de 2 m de longueur et de 0,45 cm de diamètre était constituée de Reoplex 100 de GEIGY sur célite (MAY et BAKER) (20 pour 80), la température était de 160°. Les pourcentages ont été établis après étalonnage par rapport au benzoate de ben-

zyle, le facteur de correction pour les sesquiterpènes étant pris égal à celui du caryophyllène. Le benzoate de benzyle a été évalué par l'incorporation de 5% de cette substance à l'essence.

Les temps de rétention des principaux constituants par rapport à celui du linalol 100 ont été les suivants: Ether méthylique du *p*-crésol 68; Benzoate de méthyle 128; Acétate de benzyle 193; Caryophyllène 247; Acétate de géranyle 295; Benzoate de benzyle 414.

Tableau IV  
*Rendements et analyses des essences produites à Bambao le 28 juin 1963*

	Extra	Première	Deuxième	Troisième
Rendements %	18,5	5,6	11,1	64,8
$d_4^{20}$	0,9750	0,9645	0,9352	0,9270
$n_D^{20}$	1,4948	1,5092	1,5145	1,5132
$\alpha_D$	-19,5°	-51,0°	-67,0°	-79,5°
$E\%$ (en $C_{12}H_{20}O_2$ )	71,2	48,6	33,3	21,9

#### SUMMARY

The ylang-ylang oils «extra», «first», «second» and «third» have been analysed by vapor phase chromatography and compared with absolute oils described in 1959. The contents in geranyl acetate are far lower than advocated by KATAGUE & KIRCH. It is firmly established that the sesquiterpenes are artefacts, the findings of GLICHITCH & NAVES (1932) on the relative rates of distillation of benzyl benzoate and sesquiterpenes being confirmed.

Laboratoires de GIVAUDAN S.A.  
Vernier-Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXCI<sup>e</sup> commun.: Coll. czechoslov. chem. Commun. 29 (1964), sous presse.
- [2] L. S. GLICHITCH & Y. R. NAVES, Parfums de France 10, 7, 36 (1932).
- [3] L. TRABAUD, Parfum. essent. Oil Rec. 28, 406 (1937).
- [4] E. GUENTHER, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 37 (11), 44 (1938); The essential Oils, vol. 5, p. 314, van Nostrand, New-York 1952.
- [5] Y. R. NAVES, Helv. 42, 1692 (1959).
- [6] V. HEROUT & D. J. DIMITROV, Chem. Listy 46, 432 (1952).
- [7] D. B. KATAGUE & E. R. KIRCH, J. Pharm. Sci. 52, 252 (1963).
- [8] E. GUENTHER, The essential Oils, *loc. cit.* [4], p. 296-299.
- [9] E. GILDEMEISTER & F. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 4<sup>e</sup> éd. par W. TREIBS & K. BOURNOT, vol. 4, p. 652-654, Akademie Verlag, Berlin 1956.
- [10] Y. R. NAVES, Helv. 37, 380 (1948).
- [11] T. HASSELSTROM, E. J. HEWITT & K. S. KÖNIGSBACHER, J. Agric. Food Chemistry 5, 53 (1957).