

126. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXI<sup>1</sup>).

Sur l'isolement des huiles essentielles dissoutes  
dans les eaux de distillation

par Y. R. Naves.

(23 VI 44)

En vue d'isoler analytiquement l'huile essentielle (essence) contenue dans les extraits végétaux, nous avons annoncé dès 1936 et développé en 1937<sup>2</sup>), un appareil et une technique qui mettent à profit l'entraînement de l'essence dans un courant de vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite, l'essence étant isolée du distillat saturé de chlorure de sodium (salaison) par un dissolvant.

Nous avons constaté par la suite l'imperfection des prescriptions initiales: les essences de jasmin qui renferment de l'alcool benzylique ne sont qu'incomplètement extraites par le pentane<sup>3</sup>).

Le problème fondamental réside dans l'extraction de l'essence contenue en proportion très faible dans un volume V d'eau par un volume S de dissolvant, les procédés usant d'un percolateur étant laissés de côté. Le choix de S dépend de conditions techniques (mode d'extraction, pertes d'essence au cours de la distillation du dissolvant) et de conditions économiques. Lorsque S est fixé, il convient de débattre le mode d'utilisation.

On peut considérer valablement, du point de vue de l'approximation pratique, l'extraction d'un seul élément essentiel, le plus difficile à extraire. La faible proportion de chacun des éléments par rapport à V et à S et le faible volume d'essence décantée ou émulsionnée justifient cette considération. Supposons encore que le coefficient de partage c soit indépendant de la concentration<sup>4</sup>).

Appelons K le quotient cS/V, M la masse totale du corps à extraire, on a<sup>5</sup>):  $m_n$  (masse demeurant dissoute après la n-ième extraction) =  $M/(1 + K/n)^n$  qui devient, lorsque n approche l'infini, e étant la base des logarithmes naturels:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{M}{\left(1 + \frac{K}{n}\right)^n} = M e^{-K}$$

<sup>1</sup>) XXXème communication: *Helv.* **27**, 942 (1944).

<sup>2</sup>) *Naves*, Documentation Scientifique, n° **50**, 305 (1936); n° **59**, 269 (1937); *Naves, Sabetay, Palfray*, *Ann. chim. anal.* [3] **19**, 201 (1937).

<sup>3</sup>) *Naves, Grampoloff*, *Helv.* **25**, 1507 (1942).

<sup>4</sup>) Conditions de *Nernst*, *Z. physikal. Ch.* **8**, 110 (1891); voy. *Herz*, *Der Verteilungssatz*, Stuttgart, 1909.

<sup>5</sup>) Voy. *Jantzen*, *Dechema-Monographie*, n° **48**, Berlin, 1932; *Holleman*, *Chem. Weekbl.* **29**, 762 (1932); *Hunter, Nash*, *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 285 T (1932); *Industrial Chemist* **9**, 245 (1933); *Evans*, *Ind. Eng. Chem.* **26**, 439 (1934).

Il en résulte que le pourcentage maximum extractible par le volume S de dissolvant est:  $(1 - e^{-K}) 100\%$ .

*Evans* a étudié la fonction:

$$\frac{n = n}{n = \infty} = f(K, n) = \frac{1 - \left(\frac{n}{n+K}\right)^n}{1 - e^{-K}}$$

Au minimum,

$$\left(\frac{\delta f}{\delta K}\right)_n = \frac{\left(\frac{n}{n+K}\right)^{n+1} - e^{-K} \left[ \left(\frac{n}{n+K}\right)^{n+1} - \left(\frac{n}{n+K}\right)^n + 1 \right]}{(1 - e^{-K})^2} = 0.$$

Quand  $n = 5$ , le minimum est approximativement atteint lorsque  $K = 1,6$ .

Supposons que nous ayons traité 10 gr. d'extract éthéropétrolique soluble dans l'alcool (absolue) de fleur de jasmin, livrant 40 % d'essence. La teneur en alcool benzylique varie autour de 8,5 %<sup>1)</sup>, et la quantité de 0,34 gr. est insuffisante pour saturer, à 18°, 600 cm<sup>3</sup> d'eau (solubilité: 4,14 %).

En utilisant pour l'extraction 100 cm<sup>3</sup> de pentane ( $c = 1,02$ ;  $K = 0,17$ ), en une seule fois, ou en deux, ou en cinq fractions égales<sup>2)</sup>, on peut extraire:

	1 extr.	2 extr.	5 extr.	maximum extractible ( $n = \infty$ )	$\frac{n = 5}{n = \infty}$
gr. d'alcool benzylique	0,050	0,051	0,052	0,053	
% de l'alcool benzylique	14,7	15,0	15,3	15,63	97,9

Il existe deux moyens particulièrement efficaces pour améliorer ce résultat peu satisfaisant. Le premier est l'accroissement de la quantité de dissolvant utilisée; le calcul montre qu'il faudrait la porter à 700 cm<sup>3</sup> pour extraire 90 % de l'alcool benzylique. Le second consiste dans l'élévation du coefficient K par la salaison, car c'est porté à 18° à 6,4.

En utilisant 250 cm<sup>3</sup> de pentane et la salaison<sup>3)</sup>, on peut extraire:

	1 extr.	2 extr.	5 extr.	maximum extractible ( $n = \infty$ )	$\frac{n = 5}{n = \infty}$
gr. d'alcool benzylique	0,25	0,28	0,30	0,307	
% de l'alcool benzylique	73,5	82,4	88,3	93,04	94,9

<sup>1)</sup> *Hesse, Müller*, B. 32, 778 (1899), *Hesse*, ibid. 249, indiquent 6 % pour l'essence d'enfleurage. Cfr. *Naves, Grampoloff*, loc. cit. p. 1506.

<sup>2)</sup> L'équipartition correspond au maximum d'efficacité: *Smith*, J. Soc. Chem. Ind. 47, 159 T (1928); *Nash*, Oil & Gas J., 30 mars 1933, p. 52.

<sup>3)</sup> *Naves, Grampoloff*, loc. cit.; les conditions furent déterminées empiriquement.

Il apparaît préférable de recourir simultanément à la salaison, peu coûteuse et efficace, et à l'emploi d'un dissolvant tel que K atteigne 5. En divisant S en 5 fractions, on peut alors extraire environ 97 % de l'alcool benzylque. Pour atteindre 99 %, il faut approcher K de 10. L'éther et le mélange à parties égales de pentane et d'éther<sup>1</sup>), moins émulsionnable, S étant ramené à 100 cm<sup>3</sup>, permettent ceci.

Prenons maintenant l'exemple d'un extrait soluble dans l'alcool de rose de Bulgarie, donnant 65 % d'essence renfermant 65 % d'alcool phénylethylique<sup>2</sup>). La distillation de 10 gr. donne 6,50 gr. d'essence accompagnant 400 cm<sup>3</sup> d'eau et renfermant 4,125 gr. d'alcool phénylethylique (sol. à 18° = 2,28 %; c = 3,23).

On peut extraire, par 100 cm<sup>3</sup> de pentane:

	1 extr.	2 extr.	5 extr.	maximum extr. pour n = $\infty$	$\frac{n=5}{n=\infty}$
<i>Eaux non salées</i>					
gr. d'alcool phénylethylique . . . . .	1,845	2,04	2,13	2,286	
% de l'alcool phénylethylique . . . . .	44,7	49,5	51,6	55,40	93,14
<i>Eaux salées</i>					
gr. d'alcool phénylethylique . . . . .	3,63	3,94	4,01	4,123	
% de l'alcool phénylethylique . . . . .	88,0	95,6	97,3	99,94	97,36

Par conséquent, dans le cas de l'essence de rose, le pentane peut être utilisé à la condition de saler les eaux. Il en est de même dans le traitement des distillats qui contiennent du cyanure de benzyle, de l'aldéhyde anisique, du para-crésol, de l'anthranilate de méthyle. On emploiera donc 100 cm<sup>3</sup> de pentane en 5 fractions de 20 cm<sup>3</sup> pour traiter environ 500 cm<sup>3</sup> d'eau salée. Par contre, l'exclusion du pentane est indiquée lors de l'extraction des essences de jasmin<sup>3</sup>).

Le mode opératoire prescrit par la pharmacopée française pour le dosage des essences dans les eaux distillées officinales<sup>4</sup>) pourrait être revisé avec fruit sur la base de ces considérations<sup>5</sup>).

<sup>1)</sup> La composition de ce mélange n'est pas altérée sensiblement par la dissolution dans l'eau salée (Thorne, Soc. 119, 262 (1921)).

<sup>2)</sup> Cfr. v. Soden, J. pr. [2] 69, 265 (1904); Glichitch, Naves, Parfums France, 11, 162 (1933); Naves, Mazuyer, Les Parfums Naturels, 270, Paris, 1939.

<sup>3)</sup> Les extraits d'ylang-ylang ne renferment pas d'alcool benzylque. La présence de celui-ci traduit une addition frauduleuse, qui peut être celle d'essence. Cfr. Naves, Mazuyer, loc. cit., 291. <sup>4)</sup> Pharmacopée française 2, 287 (1937).

<sup>5)</sup> Le cas de l'essence de l'eau de fleur d'oranger a été débattu empiriquement. Voy. S. A. Tombarel frères, Perfumery Record, 29, 206 (1938); Harmel, Contribution à l'étude des eaux distillées des hespéridées des Alpes-Maritimes, Thèse, 13—24, Marseille, 1939.

Les mêmes considérations peuvent être appliquées aux cas de l'extraction des essences contenues dans les distillats glycériniques ou glycoliques obtenus en appliquant les techniques de *Bullock*<sup>1)</sup> et de *Sabetay*<sup>2)</sup>. Ces techniques recourent à la codistillation des essences avec la glycérine et le glycol, sous pression réduite<sup>3)</sup>. Dans la plupart des cas, une fraction importante de l'essence demeure dissoute dans la phase glycérinique ou glycolique diluée d'eau. Il ne convient en aucune manière de la négliger. *Sabetay* recommande d'extraire par du pentane ou par le mélange à volumes égaux de pentane et d'éther les seuls distillats dilués dont décante l'essence; il conçoit la répétition des lavages comme le correctif de décantations inexactes<sup>4)</sup>. Nos essais d'extraits de jasmin montrent qu'il est nécessaire d'apporter des modifications foncières à son mode opératoire<sup>5)</sup>. Il convient de souligner que l'extraction des distillats glycoliques par percolation ne peut être retenue en raison de l'entraînement du glycol.

### Partie expérimentale.

*Réactifs.* Le pentane utilisé provenait de la rectification du produit commercial: p. d'éb. = 36—36,5°/760 mm.;  $d_4^{20} = 0,6238$ ;  $n_C^{20} = 1,35607$ ;  $n_D^{20} = 1,35780$ ;  $n_F^{20} = 1,36199$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 59,2^6$ .

Le glycol également:  $d_4^{20} = 1,1131$ ;  $n_C^{20} = 1,42986$ ;  $n_D^{20} = 1,43198$ ;  $n_F^{20} = 1,43722$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 73,6$ .

*Détermination des solubilités.* Nous n'avons pu disposer d'un dispositif thermostatique<sup>7)</sup> adaptable à l'interféromètre qui aurait permis la mesure nécessaire de n à la sixième décimale. Dans ces conditions il a fallu écarter la technique interférométrique<sup>8)</sup> et déterminer les solubilités aqueuses par l'extraction prolongée au percolateur<sup>9)</sup>, malgré les critiques que l'on peut adresser à ce procédé. Les solutions dans l'eau et dans l'eau salée saturées de pentane ont été préparées à  $18^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ . Le pentane a été éliminé des extraits au percolateur et des solutions directes dans le pentane humide par la distillation. Des essais de distillation de pentane humide sur un poids connu de chacun des corps étudiés montrent que cette opération n'entraîne pas de pertes notables.

<sup>1)</sup> Perfumery Record **15**, 279 (1924).

<sup>2)</sup> Ann. chim. anal. [3] **21**, 173 (1939); **22**, 217 (1940). Cfr. Naves, *Grampoloff*, Helv. **25**, 1501, 1507 (1942).

<sup>3)</sup> M. G. Igolen, C. r. **214**, 772 (1942); Parfumerie **1**, 132 (1943), utilise le diéthylène-glycol au lieu du glycol dans la technique de *Sabetay*.

<sup>4)</sup> « Si dans quelques cas il reste des « yeux » à la surface de l'eau, on épouse une quatrième et même une cinquième fois . . . . » (Ann. chim. anal. [3] **21**, 174 (1939)).

<sup>5)</sup> Cet auteur (*ibid.*) annonce qu'il a analysé les extraits à la fois par distillation dans la vapeur d'eau et par codistillation glycolique. Rien dans sa publication n'établit une relation précise entre les indications recueillies.

<sup>6)</sup> Cfr. v. Auwers, *Eisenlohr*, Z. physikal. Ch. **83**, 420 (1913); Karvonen, Acta chim. Fennica **3**, 101 (1930).

<sup>7)</sup>  $A \pm 0,0012^{\circ}$ .

<sup>8)</sup> Adams, Am. Soc. **37**, 1181 (1915); Gross, *ibid.* **51**, 2362 (1929); Gross, Taylor, *ibid.* **53**, 1744 (1931).

<sup>9)</sup> Théorie: Varteressian, Fenske, Ind. Eng. Chem. **28**, 1353 (1936), **29**, 276 (1937); meilleures conditions: J. et W. Friedrichs, Ch. Fabrik, **8**, 247 (1935).

*Coefficients de partage.* Ils ont été déterminés également à  $18^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ , sur des solutions aqueuses chargées à 90% et à 50% de la saturation. Toutes les valeurs sont la moyenne de mesures s'écartant peu.

	Eau			Eau salée		
	Solub. gr./100 cm <sup>3</sup>	c(50%)	c(90%)	Solub. gr./100 cm <sup>3</sup>	c(50%)	c(90%)
Alcool benzylque <sup>1)</sup> . .	4,14	1,02	0,98	0,66	6,4	6,3
Alcool phénylethylique .	2,28	3,23	3,1	0,25	29,5	27,4
Para-crésol <sup>2)</sup> . . . .	2,25	3,3	3,3	0,37	20,0	18,9
Cyanure de benzyle . .	0,41	6,75	6,1	0,25	11,5	10,8
Aldéhyde anisique . . .	0,27	14,0	13,6	0,125	29,0	29,4
Anthranilate de méthyle	0,27	25,2	23,9	0,042	170	158

*Exemple d'une essence de jasmin<sup>3)</sup>.* Le distillat de 20 gr. d'extrait éthéropétrolique de jasmin, exactement décanté de l'essence, a été partagé en deux, également. La première fraction (I) a été extraite sans salaison (300 cm<sup>3</sup> par 5 fois 20 cm<sup>3</sup> de pentane), la seconde (II) après salaison (300 cm<sup>3</sup> par 5 fois 20 cm<sup>3</sup> de mélange à volumes égaux de pentane et d'éther). Les eaux-mères de I ont été épuisées au percolateur par du pentane. En raison de l'existence d'émulsion, nous n'avons pas considéré isolément les fractions d'essence isolées des eaux; chacune a été réunie à une moitié de l'essence décantée. Les valeurs entre parenthèses sont relatives à II.

Poids d'essence: 2,076 gr. (2,204 gr.);  $d_4^{20} = 0,9804$  (0,9833);  $n_D^{20} = 1,4930$  (1,4959). Indice d'ester = 220,5 (210,5); alcools libres phthalisables<sup>4)</sup>, exprimés comme alcool benzylque = 16,6% (20,4%).

Essence des eaux-mères de I: poids isolé = 0,094 gr.;  $n_D^{20} = 1,5160$ ; alcools libres phthalisables = 84,1%.

*Extraction de distillats glycoliques.* 10 gr. d'extrait éthéropétrolique soluble dans l'alcool (absolu) de jasmin ont été traités par 3 fois 20 cm<sup>3</sup> de glycol<sup>5)</sup>.

Dans un premier essai, conforme aux prescriptions formulées par *Sabetay*<sup>6)</sup>, le distillat des premiers 20 cm<sup>3</sup> a été additionné de 100 cm<sup>3</sup> d'eau, les deux suivants de 50 cm<sup>3</sup>. Seuls les deux premiers mélanges ont libéré une couche surnageante d'essence. Ils ont été réunis et le produit additionné de sel a été extrait par trois fois 20 cm<sup>3</sup> de mélange à volumes égaux de pentane et d'éther.

Dans un second essai, les trois distillats glycoliques réunis ont été additionnés de 600 cm<sup>3</sup> de saumure<sup>7)</sup> et extraits par cinq fois 20 cm<sup>3</sup> du même mélange de dissolvants.

<sup>1)</sup> Solubilité à  $17^{\circ} = 4,0$  d'après *Meyer*, B. **14**, 2395 (1881).

<sup>2)</sup> Solubilité dans l'eau à  $20^{\circ} = 1,94$  d'après *Sidgwick, Spurrell, Davies*, Soc. **107**, 1202 (1915).

<sup>3)</sup> Une série d'essais semblables ont été effectués, dont plusieurs par *Grampoloff*, sur des extraits de jasmin, de rose.

<sup>4)</sup> Technique de *Radcliffe, Chadderton* suivant *Glichiteh, Naves, Parfums France* **11**, 239 (1933). La majeure partie des phthalates doit correspondre à l'alcool ou mélange d'alcools  $C_{18}H_{34}O$  (*Naves, Grampoloff*, *Helv.* **25**, 1510 (1942)).

<sup>5)</sup> *Naves, Grampoloff*, loc. cit., 1507.

<sup>6)</sup> Hormis que le réfrigérant et les récepteurs ont été lavés par les premiers 20 cm<sup>3</sup> de dissolvants, en raison de la rétention du glycol par les surfaces de verre (cfr. *Trimble, Frazer*, Ind. Eng. Chem. **21**, 1063 (1929)).

<sup>7)</sup> *Naves, Grampoloff*, loc. cit. 1507. Le mélange de saumure au glycol entraîne la saturation approximative du mélange; voy. à ce sujet: *Trimble*, Ind. Eng. Chem. **23**, 165 (1931).

La tentative a été renouvelée sur un second lot d'absolue jasmin. Parallèlement, l'essai des deux lots a été pratiqué par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée sous une pression de 30 à 40 mm<sup>1</sup>).

	Glycol; technique originale		Glycol; technique modifiée		Vapeur d'eau	
	lot I	lot II	lot I	lot II	lot I	lot II
Rendement, % . . . . .	28,6	30,4	35,2	38,0	38,1	40,6
$d_4^{20}$ . . . . .	1,0006	0,9982	0,9964	0,9932	0,9906	0,9894
$n_D^{20}$ . . . . .	1,5013	1,5043	1,4970	1,4981	1,4966	1,4978
Indice d'ester . . . . .	236	215	212	198	202	192
Alcools par phtalisation <sup>2)</sup> , % . . . . .	15,3	18,2	22,1	24,2	21,0	21,3

*Extractibilité du glycol.* Le mélange de 20 cm<sup>3</sup> de glycol et de 50 cm<sup>3</sup> de saumure a abandonné à cinq extractions par 20 cm<sup>3</sup> de mélange de pentane et d'éther: 0,0852 gr. de glycol ( $n_C^{20} = 1,4306$ ;  $n_D^{20} = 1,4324$ ;  $n_F^{20} = 1,4382$ ).

#### RÉSUMÉ.

L'isolement de l'essence des distillats aqueux d'extraits végétaux libérant des constituants solubles dans l'eau (alcool benzylique, alcool phénylethylique, etc.) doit être effectué après salaison, dans des conditions précises. Il est recommandé de ne pas traiter par le pentane les produits qui renferment l'alcool benzylique, mais d'utiliser le mélange de pentane et d'éther. La technique de codistillation d'essences avec le glycol décrite par ailleurs doit être amendée.

Je remercie M. le Dr. A. V. Grampoloff pour l'assistance qu'il a apportée à l'étude des conditions de la codistillation glycolique et de l'isolement de l'essence des distillats.

Laboratoires scientifiques de *L. Giraudan & Cie, S.A.*,  
Vernier-Genève.

---

#### 127. Über m-Phenylendiglykol

(53. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen<sup>3)</sup>)

von Paul Ruggli und Karl Knecht.

(23. VI. 44.)

Im Anschluss an frühere Synthesen von Derivaten des lin. Benzo-dipyrrols ist es wünschenswert, neue Substitutionsprodukte des m-Diäthyl-benzols darzustellen, die nach Nitrierung in 4, 6-Stellung und Reduktion zum Diamin für einen doppelseitigen Ringschluss in Betracht kommen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige

<sup>1)</sup> Naves, Grampoloff, loc. cit. 1506.

<sup>2)</sup> Les quatre premiers chiffres sont influencés par l'entraînement de glycol par les dissolvants. <sup>3)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **27**, 649 (1944).