

es wahrscheinlich, dass auch der Abbau dieser beiden *l*-Aminosäuren durch zwei verschiedene Fermente erfolgt.

6. Die bekannte Sonderstellung der *l*-Glutaminsäure unter den *l*-Aminosäuren im tierischen Organismus wird durch die genannten Hemmversuche ebenfalls bestätigt.

7. Es werden Tatsachen angeführt, die vielleicht dafür sprechen, dass auch der Abbau des *l*-Phenylalanins durch ein Enzym-System erfolgt, das sich aus einer Dehydrase, Wasserstoffüberträgern und dem Cytochromsystem zusammensetzt.

Fräulein *G. Schönberg* sei auch an dieser Stelle für die Mithilfe bei den Versuchen bestens gedankt.

Diese Arbeit wurde dem einen (*G.*) von uns durch ein Stipendium von der *Stiftung für biologisch-medizinische Stipendien der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften* ermöglicht, für das er auch an dieser Stelle seinen besten Dank aussprechen möchte.

Basel, im März 1944.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

105. Études sur les matières végétales volatiles XXX¹⁾.

Applications de la formylation sélective du bornéol, de l'octanol-(3) et de l'alcool benzylique, en présence de linalol et de ses esters, à l'analyse des huiles essentielles

par Y. R. Naves.

(29 IV 44)

Le bornéol accompagne le linalol dans les essences de shiu (ho²), d'aspic³), de lavandin⁴). En raison de la dissonnance des odeurs des deux alcools, de leurs esters, la valeur vénale de ces essences dépend de leur teneur en bornéol.

L'essence de shiu, et du fait des événements de guerre les essences de lavandin et d'aspic, constituent des sources industrielles de linalol et d'acétate de linalyle. Or, les séparations du bornéol et du linalol et des esters de ces deux alcools sont des opérations difficiles, souvent imparfaites à des degrés divers qu'il convient d'apprécier. Les essences de shiu, de lavandin, d'aspic, le linalol et l'acétate de linalyle provenant d'essence de

¹⁾ XXIXème communication: *Helv.* **27**, 645 (1944).

²⁾ La présence de *d*-bornéol est connue de tous les techniciens industriels, ce constituant étant isolé en partie par la rectification de l'essence de shiu.

³⁾ *Bouchardat, Voiry*, C. r. **106**, 551 (1888); *Bouchardat*, C. r. **117**, 53, 1094 (1893); *Rutowksi, Makarowa-Semjanskaja*, *Riechstoffindustrie* **3**, 28 (1928).

⁴⁾ *Naves, Angla*, Ann. chim. anal., **23**, 204 (1941); *Naves, Fette und Seifen*, **49**, 187 (1942); voy. ég. *Spiras, Vanderstreek*, Parfumerie I, 235 (1943), *Igolen*, Bl. [5] **10**, 221 (1943); cfr. *Naves*, ibid. 506.

Le bornéol n'est pas mélangé d'isobornéol. En effet, $[\alpha]_D$ ($c = 20$) = + 32,61° (acide acétique); + 34,15° (chloroforme); + 36,80° (benzène): Cfr. *Hückel, A.* **549**, 175 (1941); *Naves, Angla*, C. r. **213**, 570 (1941).

shiu servent à frauder les essences de lavande. Ces dernières ne renfermant que des traces de bornéol¹), la présence de proportions anormales de cet alcool et de ses esters traduit leur coupage.

Afin de déterminer le pourcentage en bornéol économiquement et rapidement, en vue des besoins techniques, on peut retenir la méthode connue sous le nom de „formylation à chaud“². Elle permet d'évaluer les alcools qui sont estérifiés par l'acide formique ou conservés comme esters originels dans les conditions de température et de concentration en réactif qui entraînent la dégradation des alcools et des esters satellites. Cette méthode a été appliquée avec plus ou moins de succès à l'analyse des mélanges de citronellol (rhodinol) avec le géraniol et le nérol³), des mélanges d'alcool phénylpropyle et d'alcool cinnamique. *Simmons* a envisagé l'évaluation du bornéol et d'autres alcools, cependant il n'a pas approfondi les conditions expérimentales convenables³.

En appliquant aux mélanges de bornéol (ou d'acétate de bornyle) et de linalol (ou d'acétate de linalyle) la technique que nous avons précédemment étudiée en vue de l'évaluation du citronellol⁴), nous avons pu apprécier approximativement le pourcentage en bornéol libre ou estérifié dans les conditions où le linalol et l'acétate de linalyle engendrent des proportions de produits saponifiables faibles, sensiblement du même ordre que celles atteintes dans la formylation du géraniol et du nérol⁵).

Cette proportion est maintenue lorsqu'on utilise l'acide formique à 98,5% ou l'acide formique à 86%. Toutefois, le premier réactif engendre des produits visqueux difficiles à manipuler, le second dégrade irrégulièrement les esters du linalol et il est préférable d'utiliser l'acide à 90%. 5 cm³ d'huile essentielle et 10 cm³ d'acide formique à 90% sont chauffés 1 heure à reflux, au bain de sable, dans un ballon ajusté à un tube réfrigérant par rodage. Au produit refroidi, on ajoute 25 cm³ de saumure, on agite et on décante. La couche huileuse est lavée successivement par 25 cm³ de saumure, 25 cm³ de saumure renfermant 2% de carbonate de sodium, 25 cm³ de saumure, 15 cm³ d'eau. Le produit est séché au contact de sulfate de sodium et filtré. Environ 2 gr. exactement pesés sont neutralisés au contact de phthaléine du phénol et de 5 cm³ d'alcool au moyen de solution alcaline 0,1-n. et ensuite saponifiés de la manière habituelle par ébullition de 45 minutes au contact de 10 cm³ au moins de solution alcaline 0,5-n., l'excès final devant être supérieur à 2 cm³.

Le camphène accompagne fréquemment le bornéol dans les essences. L'acide formique à haut titre le transforme en formiate d'isobornyle. Cette réaction a été mise à profit pour évaluer ce terpène⁶). Toutefois, elle est pratiquement nulle dans les condi-

1) *Bruylants*, J. pharm. chim. [4] **30**, 139 (1879); Ber. *Schimmel*, Okt. **1909**, 42.

2) Bibliographie ancienne: *Glichitch*, *Naves*, Parfums France **8**, 326 (1930); ensuite: *ibid.* **11**, 164 (1933); *Naves*, Parfums France **12**, 173 (1934); *Lagneau*, Ann. Fals. Fraude **27**, 142 (1934).

3) *Simmons*, Analyst **40**, 491 (1915).

4) *Naves*, Parfums France **12**, 173 (1934).

5) *Simmons*, Pharmac. J. **91**, 143 (1913); Ber. *Schimmel*, Okt. **1913**, 60; *Glichitch*, *Naves*, Parfums France **8**, 329 (1930); **11**, 164 (1933).

6) Voy. *Brus*, *Vébra*, Bl. Inst. Pin. **1935**, 110, 115; *Ljubomilow*, Ind. Org. Chem. (Russ.) **6**, 167 (1939); *Ossanow*, *Sarakowskaja*, Holzchem. Ind. (Russ.) **2**, n° **12**, 27 (1939).

tions opératoires réalisées. L'action de l'acide qui ramène au camphène une fraction des acétates de bornyle ou d'isobornyle¹⁾ peut être négligée ici, son importance demeure faible.

Acide à	I. E. du produit formylé			C ₁₀ H ₁₈ O apparent %		
	98,5%	90%	86%	98,5%	90%	86%
Linalol	23,9	23,6	23,5	6,6	6,5	6,5
Acétate	22,1	22,0	22,0	6,05	6,05	6,05
Terpinéol	—	10,45	—	—	2,9	—
Acétate	—	13,3	—	—	3,65	—

Des alcools aliphatiques linéaires et leurs esters ont été rencontrés dans les essences de lavande²⁾, et de lavandin³⁾. Il s'agit surtout d'octanol-(3), il donne le formiate avec un bon rendement et l'acétate d'octyle demeure inaltéré s'il n'est transformé en cet ester.

	Alcools formylables en C ₁₀ H ₁₈ O% (linalol exclu)	I.E. du produit formylé	C ₁₀ H ₁₈ O% apparent	C ₁₀ H ₁₈ O% corrige
Linalol + bornéol	10,0	54,45	15,0	9,0
—	9,96	55,1	15,15	9,15
Linalol + acétate de bornyle	7,96	49,65	13,65	7,65
—	7,90	49,8	13,7	7,7
Acétates de linalyle et de bornyle	9,77	57,3	15,8	10,4
Linalol + octanol-(3)	11,81	60,8	16,7	10,9
Linalol + acétate d'octyle .	8,99	57,6	15,9	10,4

Le calcul précis de la teneur en alcools libres ou estérifiés préexistant dans les essences comporterait la solution d'une série de problèmes dont la plupart des données demeurent abstraites. Nous ignorons par exemple la nature et les proportions relatives des divers esters dégradés. Dans l'évaluation des essences renfermant du citronellol, effectuée depuis 30 ans par formylation, on peut interpréter les rapports empiriques entre l'indice d'ester de l'essence formylée et les caractères de l'essence initiale. Mais il s'agit généralement de produits chez lesquels le rapport citronellol/géraniol est supérieur à l'unité, alors que nous considérons aujourd'hui des essences où le rapport alcools formylés/alcools initiaux est faible. Une correction liée aux taux de formylation apparents des alcools et des esters aisément décomposables doit nécessairement être effectuée.

¹⁾ Brus, Vébra, loc. cit.; Tischtschenko, Rudakow, C. 1936, II, 3801.

²⁾ Ber. Schimmel, Apr. 1903, 41; Crabalona, Bl. [5] 10, 311 (1943); Bénezet, ibid. 129; Bénezet, Igolen, Parfumerie 1, 208 (1943).

³⁾ Sfiras, Vanderstreek, Parfumerie 1, 235 (1943); Igolen, Bl. [5] 10, 221 (1943).

Les teneurs étant uniformément calculées sur la base $C_{10}H_{18}O$, S étant la „somme des produits oxygénés“ de l'essence initiale (alcools libres % + esters %), et T le coefficient de dégradation des éléments aisément décomposables ($\frac{100 - \text{leur titre apparent}}{100}$), on a:

$$\text{Titre corrigé} = S - \left[\frac{S - \text{titre apparent}}{T} \right]$$

Les valeurs T que l'on peut adopter sont: linalol = 0,935; acétate de linalyle = 0,940. Pour des essences de lavande, de lavandin et également de petit-grain, de sauge sclarée, et même de bergamote, qui contiennent à la fois du linalol et de l'acétate de linalyle, nous proposons de prendre 0,937.

Essences de:	Esters%	Alcools libres% (formylation à froid)	S	I. E. ess. formylée	$C_{10}H_{18}O\%$ apparent	$C_{10}H_{18}O\%$ corrigé
Bois de rose Brésil	2,1	89,4	91,5	25,2	6,94	1,0
Shiu (Ho)	1,4	92,2	93,6	46,7	12,85	7,2
Coriandre	3,8	70,3	74,1	36,8	10,13	5,6
Lavande	35,5	47,1	82,6	44,3	12,2	7,5
Lavande + 10% de bornéol	31,45	52,4	83,85	76,6	21,1	16,9
Lavandin	23,3	38,4	61,7	48,4	13,3	10,1
Lavandin + 5,0% de bornéol	21,15	41,4	62,55	66,0	18,2	15,2
Aspic	2,7	36,8	39,5	29,65	8,15	6,0
Romarin I	3,6	15,6	19,2	58,55	16,1	15,9
Romarin II	3,9	16,1	20,0	58,25	16,05	15,8
Petit-grain bigarade	54,9	29,7	84,6	25,1	7,9	2,8
Bergamote I	39,2	13,2	52,4	19,1	5,3	2,15
Bergamote II	43,3	9,4	51,7	14,7	4,05	0,85
Sauge Sclarée	63,7	19,2	82,9	23,1	6,35	0,85

Ainsi, les essences de bois de rose, de petit-grain, de bergamote et de sauge sclarée ne renferment que de faibles proportions d'alcools formylables à haut rendement, contrairement aux essences de lavande et de lavandin, ce qui est bien en accord avec les études approfondies de leur composition. L'essence de romarin, ainsi qu'il est connu, est sensiblement exempte de linalol. Comme la somme des produits oxygénés des autres essences étudiées varie dans des limites étroites, autour d'une valeur fréquente, on peut déduire de cette dernière le titre $C_{10}H_{18}O$ apparent dont le dépassement est en rapport avec la présence d'alcools formylables à haut rendement et d'esters résistants. On note ainsi: ess. de lavande = 5,6; de lavandin = 4,4; de bergamote = 3,6; de petit-grain = 5,7; de sauge sclarée = 5,8.

La formylation à chaud peut servir à distinguer les essences de sauge de Dalmatie (de *Salvia officinalis* L.) qui renferment le bornéol et ses esters¹⁾ et les essences de sauge d'Espagne (de *Salvia triloba* L. et *S. lavandulifolia* Vahl.) qui renferment en outre du linalol et des esters de ce dernier²⁾. De même l'essence de *Salvia spinosa* L. (*S. microsiphon*) qui renferme une forte proportion d'hexanol³⁾ formylable, pourrait être distinguée de l'essence de *S. sclarea* L., même en coupage.

La même technique doit encore permettre d'approfondir l'analyse de beaucoup d'essences de bois ou d'aiguilles d'abiétinées, de feuilles de cupressinées, de gingembre, de valériane qui renferment concurremment du bornéol, du terpinéol, du géraniol, du nérol, leurs esters, etc. Elle peut témoigner la pureté d'essences dont le bornéol libre et estérifié est l'élément alcoolique caractéristique (cardamome⁴⁾, muscade⁵⁾, etc.) comme celle de l'essence de romarin.

On peut encore envisager d'évaluer par formylation „à chaud“ l'alcool benzylque libre et estérifié qui accompagne le linalol dans les essences de jasmin⁶⁾ et d'ylang-ylang⁷⁾), l'alcool benzylque étant presque intégralement transformé en formiate.

Malheureusement, la solubilité élevée de cet ester dans les liquides de lavage entraîne des pertes variant entre 15 et 20%. L'acétylation préalable de l'essence n'apporte pas de remède, car 50 à 65% de l'acétate de benzyle sont convertis en formiate. On pourrait envisager la conversion préalable et titrimétrique de l'alcool benzylque libre en un ester tel que le benzoate, le taux de conversion de celui-ci en formiate étant d'environ 5% : la méthode demeurerait en défaut en raison de la présence de proportions notables d'autres esters transformables en formiate et la complication expérimentale du procédé lui enlèverait tout intérêt pratique. Il serait encore préférable de pratiquer l'analyse sans autre modification que de laver les produits formylés en présence d'un dissolvant d'extraction.

Mélanges:	% en alcool benzy- lique	I. E. du produit formylé	Alcool benzy- lique apparent %	Alcool benzy- lique corrige %
Linalol + alcool benzylque ⁸⁾ . .	50,5	225,7	43,53	39,5
Linalol + alcool benzylque ⁸⁾ . .	50,5	223,5	43,12	39,5
Linalol + alcool benzylque ⁸⁾ . .	50,5	214,8	41,45	37,35
Acétates de linalyle et de benzyle	40,3	204,1	39,4	35,5
Acétate de linalyle et benzoate de benzyle	24,6	140,8	27,2	22,1

¹⁾ Ber. Schimmel, Okt. 1895, 40; Morani, Rivista Ital. Essenze 10, 99, 125 (1928); ég. S. Karolkovi Regel. et Schm.: Rutowski, Sabrodina, Riechstoffindustrie 7, 174 (1932).

²⁾ Dorronsoro, Mem. Réal. Acad. Cienc. ex. fis. nat., Madrid 29 (1915).

³⁾ Tsukerwanik, Grach, Acta Univ. Asiae Mediae, Série 7, n° 40, 5 (1937).

⁴⁾ Moudgil, J. Soc. Chem. Ind. 43 T, 137 (1924); Gildemeister, Die ätherischen Öle 2 449 (1929). ⁵⁾ Power, Salway, Soc. 91, 2039 (1907).

⁶⁾ Bibliogr. voy. Naves, Grampoloff, Helv. 25, 1500 (1942).

⁷⁾ Cfr. Naves, Helv. 27, 264 (1944). ⁸⁾ Acétylation suivie de formylation.

Contrôle par lavage de 5 cm³ de mélange de formiate additionnés de 10 cm³ d'acide formique 90%.

	Formiate % mis	I. E.	Formiate de benzyle trouvé
Formiate de benzyle et cédrène	49,7 49,7	176,4 177,4	42,86 43,09

En vue de constater l'action de l'acide formique sur l'acétate et sur le benzoate de benzyle, le pourcentage en formiate a été déterminé par saponification du produit lavé en présence d'éther. La fraction de formiate concentrée par distillation a été identifiée par des caractères physiques et par la valeur de l'indice de saponification.

RÉSUMÉ.

La méthode de formylation sélective, déjà développée par *Simmons*, peut être utilisée avec profit pour évaluer le bornéol, l'octanol-(3) et leurs esters, en présence de linalol et d'acétate de linalyle. Par contre, l'usage du mode opératoire élémentaire ne convient pas à l'analyse de mélanges renfermant de l'alcool benzyllique ou de l'acétate de benzyle, en raison de la solubilité du formiate de benzyle dans les liquides de lavage.

Laboratoires Scientifiques de
L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier-Genève.

106. Strukturchemische Untersuchungen XI.

Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens von Di-thio-amiden gegenüber Tribrom-triacetyl-benzol

von G. Bischoff, O. Weber und H. Erlenmeyer.

(6. V. 44.)

In einer vorangegangenen Mitteilung berichteten *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer*¹⁾ über Reaktionen des Dithio-amids der Adipinsäure mit Mono- und Di-halogenketonen. Während mit den Mono-halogenketonen die normale Kondensation zu Derivaten des Thiazols beobachtet wurde, ergab die Reaktion mit 1,4-Dibrom-diacetyl ein nahezu farbloses Produkt, das auf Grund seines Verhaltens als ein hochmolekulares Kondensationsprodukt aufgefasst werden muss.

Im folgenden berichten wir über ähnliche Reaktionen von Mono- und Di-thio-amiden mit Tribrom-triacetyl-benzol.

¹⁾ Helv. 27, 489 (1944).