

Comptes rendus
hebdomadaires des séances
de l'Académie des sciences /
publiés... par MM. les
secrétaires perpétuels

Académie des sciences (France). Auteur du texte. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1899-01.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

- La réutilisation non commerciale de ces contenus ou dans le cadre d'une publication académique ou scientifique est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source des contenus telle que précisée ci-après : « Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France » ou « Source gallica.bnf.fr / BnF ».

- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service ou toute autre réutilisation des contenus générant directement des revenus : publication vendue (à l'exception des ouvrages académiques ou scientifiques), une exposition, une production audiovisuelle, un service ou un produit payant, un support à vocation promotionnelle etc.

[CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter utilisation.commerciale@bnf.fr.

» L'ammoniaque aqueuse concentrée agit même à froid sur la chlorhydrate du glycol; au bout d'un mois, le tiers environ de l'ammoniaque nécessaire à la réaction s'est combinée. En opérant à chaud, Wurtz n'avait pas obtenu de chlorhydrate de trioxyéthylamine; en répétant l'expérience je ne suis pas arrivé aux mêmes résultats; en effet, en évaporant à sec les produits de la réaction, et reprenant par l'alcool absolu, je trouve que celui-ci a laissé sans le dissoudre un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de la base tertiaire. Dans une de mes expériences un pareil mélange renfermait 40 pour 100 de chlore; il y avait donc un peu plus de la moitié de chlorhydrate de trioxyéthylamine (1). On peut facilement séparer les deux sels par cristallisation, ou en chassant l'ammoniaque par la baryte, cette dernière base étant ensuite facile à enlever.

» J'ai pu ainsi obtenir de belles trémies de chlorhydrate de trioxyéthylamine.

» Le chloraurate de cette même base est un sel jaune d'or, en paillettes, peu soluble à froid et cristallisant avec une molécule d'eau; il fond à 68°.

» J'ai constaté en outre que les chloroplatinates des mono et dioxyéthylamines cristallisent aussi avec une molécule d'eau; mais ces deux sels se séparent difficilement l'un de l'autre par précipitation par l'éther de leur solution dans l'alcool aqueux.

» J'ai préparé également l'oxalate neutre de monoxyéthylamine; c'est un sel blanc, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; à 20° un litre d'alcool dissout 0^{sr}, 5 de sel. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extraction et synthèse du principe odorant de la fleur de jasmin* (2). Note de M. ALBERT VERLEY, présentée par M. Friedel.

« Depuis quelques années on a fait de nombreuses tentatives pour extraire l'huile essentielle qui constitue le principe odorant de la fleur de jasmin. Si l'on distille le jasmin avec la vapeur d'eau et qu'on repasse l'eau distillée sur de nouvelles fleurs, même un très grand nombre de fois, on n'arrive pas à séparer d'huile essentielle. Cela tient à ce que le parfum n'existe qu'en petite quantité dans la plante, et qu'en outre, comme je le

(1) AzH²Cl renferme 66 pour 100 et (C²H³O)³AzHCl 19,08 pour 100 de chlore.

(2) Travail fait au laboratoire des recherches de la Société anglo-française des parfums perfectionnés, à Courbevoie.

montrera plus tard, il se détruit complètement par ébullition prolongée avec une eau légèrement acidulée.

» Grâce à l'initiative de MM. Bush et C^{ie}, parfumeurs à Londres et possédant une usine dans le midi de la France, je suis arrivé à me procurer un extrait dans un état de pureté suffisant pour me permettre de faire des recherches, qui m'ont amené à isoler le principe odorant.

» Pour cela, il a été préparé d'abord par enfleurage une pommade absolument saturée de parfum. Chacun connaît la méthode qu'on appelle *enfleurage à froid* et qui peut seule être utilisée pour obtenir des odeurs délicates comme celles du jasmin.

» La graisse est étendue sur les deux faces de glaces de verre enchâssées dans des cadres de bois. Ces cadres sont empilés les uns au-dessus des autres et dans chaque intervalle laissé par deux glaces consécutives, on introduit des fleurs fraîches cueillies avant la rosée du matin (cette précaution est indispensable pour éviter l'humidité qui altérerait la fleur pendant l'opération). Les fleurs se trouvent donc enfermées dans de petites chambres entièrement tapissées de graisse et exhalent leur parfum, qui est absorbé par la pommade. Chaque matin on renouvelle les fleurs qui sont fanées et cette opération est répétée un très grand nombre de fois. La pommade au jasmin obtenue de la sorte a été épuisée par l'huile de vaseline qui se charge de l'essence et laisse le corps gras. Ensuite cette huile de vaseline a été épuisée par l'acétone et cet extrait acétonique, évaporé dans le vide, a laissé un résidu coloré en rouge clair, sous la forme d'une huile assez fluide et possédant avec une intensité extraordinaire l'odeur caractéristique du jasmin.

» Les rendements sont faibles et je n'ai pu disposer que de 40^{gr} de cet extrait. 35^{gr} ont été soumis à la distillation dans le vide. J'ai obtenu 19^{gr} à la première distillation passant entre 70 et 180 sous 15^{mm}. Il est resté 14^{gr} de résine.

» Ces 19^{gr}, soigneusement fractionnés sous la pression de 12^{mm}, ont fourni au troisième tour : 70° à 100°, 2^{gr}; 100° à 101°, 11^{gr}; 101° à 110°, 3^{gr}; 110° à 180°, 2^{gr}.

» La portion de 100 à 101 se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, très fluide et d'une odeur de jasmin d'une puissance incomparable. Densité = 1,1292 à 0°.

» L'analyse a donné des nombres qui répondent à peu près à la formule C⁹H¹⁰O².

» Il y a un léger excédent de carbone et d'hydrogène, qui vient probablement de ce que la substance analysée n'est pas pure, mais est un mélange du corps C⁹H¹⁰O² avec un corps terpénique tel que le linalol, ou un de ses éthers bouillant également à 101° sous 12^{mm}. Les nombres trouvés cadreraient très bien avec ceux fournis par C⁹H¹⁰O² plus 10 pour 100 de linalol.

» Afin de déterminer la constitution de ce corps j'ai fait les expériences suivantes :

» J'ai d'abord constaté que ce corps n'était susceptible de fixer qu'une très petite quantité de brome, environ $\frac{1}{20}$ de molécule. Ce fait provient certainement du mélange de la substance principale C⁹H¹⁰O² avec une petite quantité d'autres corps pouvant fixer du brome et bouillant à la même température.

» La potasse à froid ne donne rien. Ce corps n'offre pas les propriétés d'une aldéhyde, car il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal. Ce n'est pas non plus une acétone, car il ne se combine pas à l'hydroxylamine. L'oxydation chromique donne une réaction très nette qui a permis de constater la présence du noyau benzénique dans la molécule :

» 3^{es} de la portion passant de 100° à 101° ont été chauffés au réfrigérant ascendant avec 10^{es} d'acide chromique dans 300^{es} d'eau, jusqu'à disparition totale de l'odeur du jasmin. Pendant le courant de l'oxydation, on perçoit nettement l'odeur de l'aldéhyde formique et il reste, lorsque l'oxydation est terminée, une odeur très prononcée d'amandes amères.

» On épuise à l'éther; le résidu de l'épuisement est dissous dans une petite quantité d'eau chaude, filtré, et par refroidissement il se dépose des cristaux nacrés qui fondent à 121°.

» L'analyse et les propriétés de ces cristaux conduisent à la formule de l'acide benzoïque.

» Le principe odorant du jasmin, que j'appelle *jasmal*, contient donc trois doubles liaisons sous forme de noyau benzène, et c'est ce qui explique pourquoi il ne fixe pas de brome.

» Ce qui m'a frappé ensuite, c'est de constater qu'une substance aromatique contenant deux atomes d'oxygène dans sa molécule possède un point d'ébullition aussi peu élevé, et j'ai tout d'abord imaginé que l'oxygène était sous la forme d'éther.

» Afin de trancher la question, j'ai fait bouillir au réfrigérant ascendant 2^{es} de jasmal avec 100^{es} d'eau contenant 1^{er} d'acide oxalique. Au bout de quelques heures, l'odeur du jasmin a disparu et l'huile est devenue soluble. On neutralise par la craie, on filtre la solution et l'on évapore à siccité.

» Le résidu de l'évaporation cristallisé dans le benzène a laissé déposer des lamelles d'aspect gras, fondant à 63°. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, et décomposés par l'acide sulfurique à 25 pour 100, ils donnent l'odeur caractéristique de jacinthe, particulière à l'aldéhyde phénylacétique; ils présentent, par conséquent, les propriétés de l'alcool styrolénique $C^6H^5 - CHOH - CH^2OH$.

» Je n'ai pas eu assez de substance pour en faire l'analyse, mais la synthèse du jasmin et de ses homologues, que j'ai obtenue ensuite, m'a permis de confirmer ces prévisions d'une manière complète.

» *Synthèse du principe odorant du jasmin.* — Pour préparer l'acétal méthylénique du phénylglycol, ou jasmal méthylique, j'ai opéré de la manière suivante :

» On chauffe au bain-marie :

| | |
|------------------------|------------------|
| Phénylglycol..... | 50 ^{gr} |
| Eau..... | 300 |
| Acide sulfurique..... | 125 |
| Aldéhyde formique..... | 100 |

» Après un temps très court, il se forme une huile surnageante légère. On enlève et l'on recueille cette huile dans l'éther, puis on la rectifie dans le vide. Elle bout à 101° sous la pression de 12^{mm} et à 218° à la pression ordinaire.

Densité = 1,1334 à 0°. $N_d = 1,519$.

» L'analyse a donné :

| | | Théorie pour C ⁹ H ¹⁰ O ² . |
|--------|-------|---|
| C..... | 71,86 | 72,00 |
| H..... | 6,96 | 6,66 |
| O..... | 21,24 | 21,34 |

» A l'état de pureté, ce corps possède l'odeur caractéristique du jasmin. Il a toutes les propriétés du jasmal naturel; en particulier, il est détruit par ébullition avec l'eau acidulée en régénérant le phénylglycol et l'aldéhyde méthylique, mais il est très stable en présence de l'eau à froid et en présence de l'alcool.

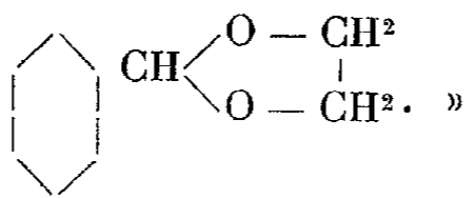
» J'ai constaté que l'on peut très facilement substituer à l'aldéhyde formique une autre aldéhyde grasse homologue, et que, dans ce cas, la réaction est encore plus facile et plus nette que dans le cas du jasmal méthylique.

» L'acétal éthylidénique du phénylglycol et l'acétal amyliidénique ont été ainsi préparés et ont des propriétés analogues.

» Il m'a paru intéressant de tenter aussi la synthèse de l'acétal benzilidénique du glycol, dont la formule de constitution est assez voisine de celle du jasmin.

» Je me suis servi, pour cela, de la méthode publiée par Fischer pour l'obtention des acétals d'aldéhydes aromatiques (*Ber.*, t. XXX, p. 3057).

» J'ai obtenu de la sorte 1^{er} d'une substance bouillant à 140°, d'une odeur indistincte, rappelant un peu celle de l'aldéhyde benzoïque et qui présente la composition de l'acétal cherché

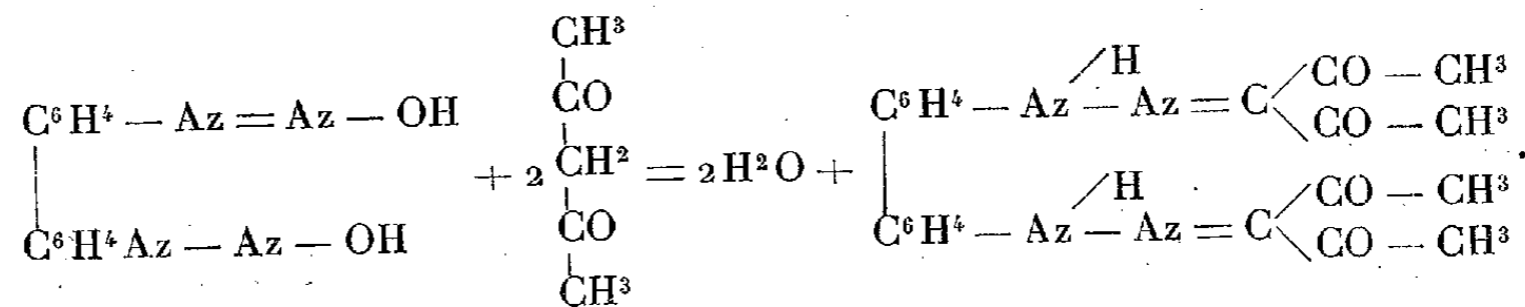


CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des chlorures bis-diazoïques de la benzidine, de l'orthotolidine et de l'orthodianisidine sur l'acétylacétone* (1). Note de M. G. FAVREL, présentée par M. C. Friedel.

« Dans une Note précédente, j'ai montré que les chlorures bis-diazoïques réagissaient sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle, pour donner des corps qui, selon toute vraisemblance, doivent être considérés comme des hydrazones. La facilité avec laquelle ces réactions se produisent m'a déterminé à essayer si une action du même genre aurait lieu avec l'acétylacétone de A. Combes.

» 18^{gr} de benzidine pulvérisée sont mis en contact avec 50^{cc} d'acide chlorhydrique à 40 pour 100. Le tout, étendu de 500^{cc} d'eau et maintenu à zéro au moyen de glace, est additionné de 200^{cc} d'une solution normale de nitrite de soude. A la solution de chlorure de tétrazodiphényle ainsi obtenue, on ajoute 20^{gr} d'acétylacétone. Le mélange, vivement agité, est saturé ensuite avec une dissolution aqueuse de soude ou de carbonate de soude. On obtient immédiatement un précipité rougeâtre, dont la quantité va en augmentant avec le temps. Ce précipité, après lavage et dessiccation, pèse 38^{gr}. Le produit ainsi obtenu est insoluble dans les dissolvants usuels : éther, alcool, chloroforme, benzine, même à chaud; mais se dissout dans l'aniline ou le nitrobenzène bouillants. Une dissolution à 10 pour 100 dans ces dissolvants donne, par refroidissement, de belles aiguilles qui, essorées et lavées à l'éther fondent à 258°-260°.

» Leur composition centésimale est celle de la diphenyldihydrazone-acétylacétone qui se serait produite d'après l'équation suivante :



» A l'inverse des dihydrazones des éthers cyanacétiques, ce corps ne se dissout pas dans les solutions aqueuses alcalines. Cependant, il est susceptible de fournir un dérivé disodé que l'on obtient en agitant le produit primitif avec de l'alcool sodé. Ce dérivé de substitution est insoluble dans l'eau qui le décompose au bout de peu de temps avec mise en liberté d'alcali et de la dihydrazone.

» Ce dérivé sodé, mis en présence d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, ne fournit pas de dérivé diméthylé même après un chauffage pro-

(1) Ce travail a été fait à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy.