

MÉDICAMENTS OBTENUS PAR DISTILLATION

CHAPITRE PREMIER

EAUX DISTILLÉES

HYDROLATS

Les eaux distillées sont des eaux chargées, par distillation, des principes volatils contenus dans les végétaux.

Ce sont les *hydrolats* du codex, de Béral, de Guibourt, etc.

Bien qu'elles aient l'eau pour base, comme les *hydrolés*, il faut soigneusement les distinguer de ces derniers, puisque, d'après leur mode de préparation, elles ne peuvent contenir que des principes volatils.

Elles sont *simples* ou *composées*; mais ces dernières, qui sont obtenues avec plusieurs plantes, soumises simultanément à l'action de l'eau, sont à peu près inusitées.

La distillation des matières médicamenteuses paraît remonter au VIII^e siècle; elle nous vient des Arabes, car on trouve dans Actuarius et dans Mésué la description des eaux distillées de rose et d'absinthe. On peut dire que toutes les substances employées en médecine ont été soumises à ce mode opératoire; mais l'expérience ayant démontré l'inutilité de cette pratique pour les matières animales, on ne l'applique plus depuis longtemps qu'à un

certain nombre de végétaux, à ceux qui sont susceptibles de fournir à la distillation quelques principes volatils.

Les anciens obtenaient à la distillation : *l'esprit recteur*, *l'eau essentielle* et les *eaux distillées proprement dites*.

Que l'on mette dans le bain-marie d'un alambic, dit Baumé, du thym en fleurs humecté avec une petite quantité d'eau et que l'on distille de manière à recueillir seulement 12 à 15 grammes de produit par kilogramme, on aura *l'esprit recteur*; en continuant la distillation jusqu'à siccité, on obtiendra *l'eau essentielle* de thym. Ces sortes de préparations que l'on croyait très actives, et que l'on supposait formées d'un principe spécial universellement répandu dans la nature, sont maintenant abandonnées et avec raison, car elles ne sont en réalité formées que par de l'eau retenant une petite quantité des principes volatils contenus naturellement dans les végétaux.

S'imaginant que le mode opératoire exerçait une influence particulière sur les produits de la distillation, les anciens pharmaciens mettaient en pratique la distillation *per descensum*, *per latus* et *per ascensum*.

Le premier mode, dans lequel on forçait les vapeurs à se condenser de haut en bas dans un espace clos, est abandonné, car il est contraire aux lois ordinaires de la distillation, et ne peut donner que des produits plus ou moins altérés par l'action du feu. Quant au second, qui consiste simplement dans l'emploi d'une cornue, Baumé fait observer judicieusement qu'il ne diffère en rien de la distillation à l'alambic; c'est donc seulement à ce dernier appareil qu'il convient de recourir pour préparer les eaux distillées.

Les principes qui passent à la distillation sont très variés, mais parmi eux, ce sont les huiles essentielles qui occupent le premier rang. Indépendamment de ces dernières, on peut y rencontrer des acides de la série grasse, comme les acides formique, acétique, valérianique; de l'acide cyanhydrique, dans l'eau distillée de laurier-cerise; de l'acide cinnamique dans l'eau de cannelle; de l'acide benzoïque, dans l'eau d'amandes amères; plus rarement on y trouve de l'ammoniaque, comme dans l'eau de poivre; ou même des ammoniaques composées, comme dans celle du *Chenopodium*

vulvaria. Enfin, elles contiennent ordinairement des principes spéciaux encore mal connus, qui varient nécessairement suivant les plantes sur lesquelles on opère.

Au point de vue pharmaceutique, on a divisé les eaux distillées en deux séries :

1° Les eaux distillées de plantes inodores ;

2° Les eaux distillées de plantes odorantes.

Distinction peu scientifique que l'on peut néanmoins admettre sans inconvénient.

On a cru pendant longtemps que les eaux distillées préparées avec les plantes inodores n'étaient chargées d'aucun principe particulier et ne différaient, par suite, en aucune façon de l'eau pure. Mais Baumé le premier reconnut :

1° Que ces eaux distillées ont une odeur et une saveur que n'a point l'eau pure ;

2° Qu'elles éprouvent en vieillissant une altération qui se manifeste par des dépôts mucilagineux plus ou moins abondants ;

3° Que toutes les huiles essentielles ne sont pas nécessairement odorantes. Il cite, à l'appui de cette proposition, les fleurs de noyer qui donnent à la distillation une quantité appréciable d'un produit blanc, volatil et inodore.

D'autre part, Delunel fit voir que l'eau distillée de bourrache se trouble par l'ammoniaque et prend une couleur violette par l'acide nitrique, preuve évidente qu'elle n'est pas formée d'eau pure ; que l'eau distillée de morelle développe à chaud une odeur vireuse et laisse un notable résidu par une évaporation ménagée.

Enfin, Dubuc a démontré que les eaux distillées de plantes inodores se congèlent à des températures différentes : celles de laitue et de pourpier avant celle de pavot ; et à une température plus basse encore, celles de plantain et de chicorée.

Quoi qu'il en soit, il est certain que toutes ces préparations sont très peu chargées. En vue d'obtenir des produits plus actifs, Deyeux et Clarion ont proposé la *cohobation*, qui consiste à verser l'eau distillée obtenue en premier lieu sur une nouvelle quantité de la même plante et à distiller de nouveau ; on répète au besoin deux ou trois fois la même opération.

Par ce moyen, suivant ces auteurs, l'eau de laitue devient cal-

mante; l'eau de petite centaurée se recouvre d'une notable quantité d'huile volatile, à odeur âcre et mordante. Brossat, ayant appliqué cette méthode au tilleul, a obtenu un résultat analogue.

Comme exemple d'eau distillée, préparée avec des plantes inodores, il faut citer l'eau de laitue, qui est souvent prescrite dans les potions.

EAU DISTILLÉE DE LAITUE.

Laitue fleurie.....	1
Eau ordinaire.....	2

On prive la plante de ses feuilles inférieures qui sont ordinairement plus ou moins altérées; on les pile et on les distille avec de l'eau à un feu modéré, jusqu'à ce que l'on ait obtenu une quantité de liquide égale au poids de la plante elle-même.

On prépare de la même manière les eaux distillées suivantes, c'est-à-dire à feu nu, en retirant poids pour poids :

Aigremoine.	Coquelicot.	Pourpier.
Argentine.	Joubarbe.	Quintefeuille.
Bourrache.	Mauve.	Scabieuse.
Buglosse.	Morelle.	Tilleul.
Chardon béni.	Pariétaire.	Verveine.

Le mélange ne doit remplir tout au plus que la moitié de l'alambic, car il se manifeste parfois un boursoufflement qui peut compromettre le succès de l'opération.

Arnaud, de Nancy, a proposé de soumettre à la distillation le suc de ces plantes, mais cette modification n'a pas été admise, par la raison que ces eaux distillées s'altèrent rapidement. Il en est de même de celles qui sont obtenues par cohobation. Il vaut donc mieux conserver le procédé du codex dans lequel on n'emploie que deux parties d'eau pour une partie de plante, en recueillant seulement poids pour poids.

Au surplus, ces eaux distillées doivent être renouvelées tous les ans. C'est ainsi que l'eau de laitue, qui est d'abord *acide* au papier de tournesol, devient *alcaline* avec le temps, sans doute par suite de la formation d'ammoniaque aux dépens de matières organiques qu'elles contiennent.

L'acidité, d'après Ader, est due à l'acide nitrique, qui peut se

rencontrer dans l'eau distillée à l'état de nitrate de plomb, par suite de l'emploi de condensateurs en étain renfermant du plomb. Dans une eau de laitue, cohobée quatre fois, la proportion de ce sel vénéneux était assez grande pour former un précipité jaune avec l'iodure de potassium.

Afin de décèler la présence du plomb dans les eaux distillées qui sont fournies par le commerce, Ader recommande avec raison l'emploi de l'hydrogène sulfuré, qui donne une teinte brune ou noire, et même un véritable précipité, si la proportion du métal est suffisante.

Enfin, Boullay a observé que plusieurs eaux distillées préparées avec des plantes inodores, comme celles de laitue, de pariétaire et de bourrache, précipitent en partie un soluté concentré d'extrait d'opium, alors que ce dernier se dissout entièrement dans l'eau pure.

Lorsque les plantes sont odorantes, on prescrit d'employer de préférence les parties les plus aromatiques, celles où se concentrent surtout les cellules à huiles essentielles : *les racines et les rhizomes* dans les Valérianées et dans les Amomacées ; *les fruits et les écorces*, dans les Ombellifères et les Laurinées ; *les fleurs* dans les Hespéridées, les Tiliacées et les Rosacées ; *les sommités fleuries* dans les Labiées, etc. Il y a également lieu de tenir compte du moment le plus favorable pour faire la récolte. L'expérience démontre que les feuilles, règle générale, doivent être cueillies au début de la floraison ; les fleurs, lors de leur complet épanouissement ; les fruits et les semences, à leur maturité parfaite ; les racines, aussitôt que toute végétation a cessé. Ainsi, on choisit la laitue à l'époque où ses tiges ont acquis leur entier développement, c'est-à-dire au moment de la floraison ; le plantain sera complètement fleuri, parce qu'à ce moment seulement il est odorant et fournit un produit d'une bonne conservation, etc.

Non seulement les principes volatils se dissipent en grande partie par la dessiccation, mais ils s'altèrent avec le temps sous la double influence de l'air et de la lumière ; de là la nécessité de se servir de végétaux frais qui donnent des eaux distillées plus chargées, plus suaves et aussi d'une meilleure conservation.

Chose curieuse, au commencement du siècle, la plupart des

pharmacopées prescrivait de préférence les plantes sèches, par la raison qu'elles donnaient seules des produits qui pouvaient se conserver; ce fait était vrai, parce que l'on n'avait alors à sa disposition que des appareils défectueux pour opérer la distillation. Mais aujourd'hui que le perfectionnement des alambics et la distillation à la vapeur permettent d'éviter les inconvénients d'autrefois, notamment le passage par entraînement mécanique des matières fixes dans l'eau distillée, il y a tout avantage à recourir à l'emploi des plantes fraîches.

Des expériences de Descroisilles et de Buchner, confirmées par celles de M. Marais, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les eaux distillées des plantes fraîches peuvent se conserver plusieurs années quand elles ont été préparées avec soin et mises à l'abri de l'air et de la lumière ;

2° Elles ont une limpidité plus grande que celles qui sont obtenues avec les plantes sèches; en outre, leur arôme est toujours plus suave et plus développé.

Il y a cependant quelques exceptions à cette dernière règle, principalement pour les végétaux suivants que l'on emploie de préférence après leur dessiccation :

Fenouil.	Serpolet.
Lierre terrestre.	Sureau.
Métilot.	Tilleul.
Origan.	

Que les substances soient fraîches ou sèches, elles doivent être convenablement divisées : on rape les bois, on contuse les racines, on concasse les écorces; on incise et, même au besoin on pile les feuilles, comme dans la préparation de l'eau de laurier-cerise. Enfin certaines substances exigent une macération plus ou moins prolongée avant d'être soumises à la distillation. Ces opérations préliminaires sont nécessaires, afin de multiplier les points de contact pour permettre à l'eau de dissoudre ou d'entraîner plus facilement les principes volatils.

La préparation des eaux distillées se fait dans un alambic, tantôt en maintenant la plante plongée dans l'eau que l'on porte à l'ébullition, tantôt en faisant passer la vapeur à travers la masse

végétale ; en d'autres termes, on distille à feu nu ou à la vapeur.

La distillation à feu nu, toute simple qu'elle paraisse de prime abord, n'est pas sans présenter quelques inconvénients, tant par la coction qu'elle fait subir aux tissus, que par l'élévation de température qui peut donner naissance à des produits empyreumatiques, communiquant un goût de feu et une odeur désagréable aux liquides distillés.

Au lieu de faire simplement baigner les substances divisées dans l'eau, Henry s'est servi d'abord d'un bain-marie percé qui isolait les plantes du fond et des parois de la cucurbite ; plus tard, il eut recours, pour mettre les plantes, à un bain-marie moins profond, de manière à ce que la vapeur d'eau seulement put traverser les végétaux, modification qui constituait une véritable distillation à la vapeur.

Une question qui a beaucoup préoccupé les praticiens est celle-ci : faut-il distiller lentement ou pousser vivement la distillation ? Dans le premier cas, on évite le boursoufflement, et aussi, dit-on, l'altération des huiles essentielles ; dans le second, l'opération est abrégée et l'action de la chaleur est moins prolongée. Dans les deux cas, il est essentiel d'éviter la projection d'une partie du liquide ou de la plante elle-même dans le serpentin ; au surplus, la question a singulièrement perdu de son importance depuis que la plupart des eaux distillées sont préparées à la vapeur.

Soubeiran, généralisant la méthode à la vapeur proposée par Duportal, pharmacien à Montpellier, a imaginé une simple modification à l'appareil distillatoire ordinaire. Elle consiste à adapter à la douille de la cucurbite, à l'aide d'un ajutage, un tube métallique qui s'engage ensuite dans le bain-marie, puis s'y recourbe et descend le long de la paroi interne pour amener jusqu'au fond la vapeur produite dans la cucurbite (fig. 66).

Sur un diaphragme mobile et à crochets (fig. 67) reposent les plantes, à une petite distance du fond. La vapeur d'eau arrive dans le bain-marie, traverse les plantes, se charge des principes volatils, puis se condense dans le serpentin et non dans le bain-marie, parce que ce dernier est entouré exactement de tous côtés par la vapeur. Il est commode d'adopter à la cucurbite une se-

conde douille qui reste fermée pendant l'opération, mais qui permet au besoin d'introduire une certaine quantité d'eau dans l'alambic. A la rigueur, le bain-marie en étain peut être utilisé, mais il vaut mieux qu'il soit en cuivre, parce que le métal, ayant moins d'épaisseur, transmet rapidement et plus uniformément la chaleur.

Bien que l'appareil soit fermé et qu'il n'y ait aucun indicateur des pressions, la conduite de l'opération ne présente aucune difficulté, puisqu'il suffit de mettre au début dans l'appareil une quantité d'eau un peu plus grande que celle qui doit être recueillie à la distillation.



FIG. 66.

Bain-marie de Soubeiran.



FIG. 67.

Par ce procédé simple, on n'est plus exposé à obtenir des eaux distillées désagréables, à odeur empyreumatique, la température dans aucun cas ne dépassant 100°.

Une plante étant donnée, faut-il distiller à feu nu ou à la vapeur ? l'expérience peut seule résoudre cette question. Elle démontre que le premier mode est préférable pour les amandes amères, les feuilles de laurier-cerise, la graine de moutarde, les plantes antiscorbutiques, matériaux dans lesquels les huiles essentielles ne préexistent pas, mais prennent seulement naissance au contact de l'eau, à la suite d'une macération suffisante ; on l'applique également aux plantes inodores, aux bourgeons de sapins, à la cannelle, à la valériane, et, d'une façon plus générale, aux tissus compacts dont les essences sont plus pesantes que l'eau, comme les bois exotiques, les écorces et les

racines sèches, qui doivent être soumis à une macération préalable.

En dehors de ces substances, auxquelles il convient d'ajouter les pétales de rose, d'après M. Marais, la distillation à la vapeur doit être employée de préférence, puisqu'elle donne des produits plus suaves, plus limpides, toujours exempts de toute odeur pyrogénée, enfin d'une meilleure conservation, dernier avantage d'une grande importance au point de vue pharmaceutique.

Quelle que soit la marche suivie, il est évident qu'il faut, en thèse générale, s'efforcer d'obtenir des eaux distillées aussi chargées que possible. C'est dans l'espoir d'atteindre ce but que les anciens avaient imaginé *les esprits recteurs*, les *eaux essentielles*; et les modernes, les *eaux cohobées*. Mais les deux premières préparations sont justement tombées dans l'oubli et les cohobations sont peu utiles, parfois même nuisibles. Il vaut mieux retirer moins de produit à la distillation et diminuer la quantité d'eau contenue dans la cucurbit. Aussi, le codex précisant avec soin ces deux points, a adopté les rapports suivants entre la plante et l'eau distillée qu'elle doit fournir à la distillation.

Pour une partie de plante, on retire :

1° Une partie de produit, avec les plantes dites inodores, comme la laitue, le plantain, la bourrache; et aussi avec quelques plantes fraîches aromatiques, comme l'absinthe, la rose, la plupart des Labiées et des Crucifères;

2° Une partie et demie de produit avec les feuilles de laurier-cerise seulement;

3° Deux parties avec les fleurs d'oranger;

4° Quatre parties avec les plantes sèches et les plantes très aromatiques, telles que :

Angélique.	Camomille.	Mélilot.
Anis verts.	Cannelle.	Sassafras.
Badiane.	Cascarille.	Sureau.
Bourgeons de sapin.	Fenouil.	Tilleul.
Baies de genièvre.	Girolles.	Valériane.

Les produits qui passent successivement à la distillation sont loin de présenter la même composition. Robiquet a observé, par exemple, que le premier produit fourni par les amandes amères,

quoique transparent, est plus riche en huile essentielle que celui qui passe en second lieu, bien qu'il soit lactescent. Il est évident que lorsqu'on pousse trop loin la distillation, on s'expose à recueillir des produits insipides ou même à odeur fade et désagréable. Henry et Guibourt ont proposé d'arrêter la distillation au moment où l'eau n'est plus aromatique et d'ajouter de l'eau distillée pour compléter la quantité de produit prescrite; mais il est préférable de s'en tenir aux prescriptions du Codex.

Les eaux distillées, en raison même de leur nature, sont plus ou moins altérables, altérations qui se développent sous l'influence du temps, de l'air et de la lumière.

Avec le temps, il s'y forme des dépôts désignés par les pharmaciens sous la dénomination vague de dépôts mucilagineux. Ce qu'il y a de certain, c'est que les essences s'altèrent par oxydation, que les matières organiques constituent un milieu favorable au développement des infusoires et des plantes cryptogamiques, comme des algues du genre *hygrocrocis*.

On y rencontre souvent de l'acide acétique, soit que cet acide prenne naissance pendant la distillation même, soit qu'il se forme plus tard par la décomposition des matières organiques; aussi, pour transporter les eaux distillées convient-il d'éviter l'emploi d'estagnons mal étamés, qui peuvent céder des quantités notables de plomes.

Quant aux eaux distillées artificielles, préparées en triturant des essences avec une matière inerte, comme la magnésie, elles doivent être non seulement rejetées de l'officine du pharmacien, mais encore considérées comme de véritables falsifications; elles ne sont pas plus des eaux distillées qu'un mélange d'eau et d'acide acétique, par exemple, ne constitue du vinaigre.

L'air et la lumière étant les deux agents qui déterminent l'altération des eaux distillées, il est clair qu'il faut conserver ces dernières dans des flacons pleins et dans un lieu obscur. On a conseillé de coucher les bouteilles à la cave, après les avoir exactement fermées à l'aide d'un bouchon entouré d'une feuille d'étain. Pour les flacons de détail on peut utiliser des flacons à l'émeri, comme le veut Guibourt.

Un procédé de conservation que l'on a préconisé autrefois est

celui-ci : on ajoute à l'eau distillée une certaine quantité d'alcool, on fait cette addition avant de procéder à la distillation ; mais l'alcool présente l'inconvénient de disposer les eaux à s'acidifier. D'un autre côté, si on force la proportion d'alcool, on abaisse le point d'ébullition et on tend à transformer les hydrolats en alcools.

Quoi qu'on fasse, les eaux distillées finissent toujours par s'altérer avec le temps, sous l'influence destructive de l'oxygène, dont il est impossible d'éviter l'action d'une manière absolue. Chose digne de remarque, celles qui sont préparées à feu nu et qui ont une odeur de feu manifeste, perdent au bout de deux ou trois mois cette odeur empyreumatique, et même immédiatement quand on les plonge dans un mélange réfrigérant, suivant les observations de Geoffroy et de Nacet.

EAU DISTILLÉE SIMPLE

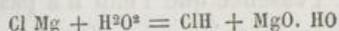
On distille dans un alambic de l'eau de rivière ou de source à une chaleur modérée ; on essaie de temps en temps le produit avec les réactifs ci-après, et on ne commence à le recueillir qu'à partir de l'instant où il est sans action sur eux. On arrête l'opération lorsqu'il ne reste plus dans la cucurbite que le quart de la quantité d'eau qui y a été introduite.

L'eau ordinaire renferme ou peut renfermer de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, des sels, des matières organiques, etc.

Les produits volatils passent d'abord à la distillation ; c'est pour cette raison que le Codex recommande de rejeter les premiers produits. Lorsque l'eau est ammoniacale, on a proposé d'ajouter dans la cucurbite du phosphate de magnésium pour fixer l'ammoniaque. L'addition d'un peu de lait de chaux a été conseillée pour fixer l'acide carbonique.

Il est important d'arrêter l'opération lorsque les trois quarts du liquide ont passé à la distillation, car si on distillait jusqu'à siccité l'eau pourrait devenir impure ; c'est ce qui aurait lieu, par exemple, si elle contenait du chlorure de magnésium, lequel peut

se décomposer par la chaleur avec formation d'acide chlorhydrique :



L'eau pure possède les caractères suivants :

- 1° Elle est sans action sur le papier de tournesol bleu ou rouge;
- 2° Elle ne doit pas se troubler par l'eau de chaux, un trouble ou un précipité étant l'indice de la présence de l'acide carbonique;
- 3° Les nitrates de baryte et d'argent sont sans action sur elle : absence de sulfates et de chlorures;
- 4° Elle ne doit se troubler, ni par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite les sels de chaux, ni par le sublimé qui précipite les matières organiques.

Dans certains pays, aux États-Unis par exemple, on remplace l'eau distillée par l'eau qui provient de la fusion de la glace, laquelle est sensiblement exempte de sulfates et de chlorures; mais il est plus sûr de s'en tenir à l'eau distillée, surtout lorsqu'il s'agit de préparations délicates, comme la préparation d'un collyre au nitrate d'argent.

Néanmoins, l'eau, distillée avec le plus grand soin, n'est pas toujours absolument pure. Pour l'obtenir telle, il faut recourir au procédé suivant, qui a été indiqué par Stas :

- 1° On distille l'eau sur du permanganate très alcalin de potassium;
- 2° On redistille le produit sur du sulfate d'alumine.

On recueille ainsi une eau qui ne renferme plus trace de matières organiques ou d'ammoniaque, et c'est dans cet état qu'on doit l'employer pour faire les liqueurs décimes d'argent.

En pharmacie, l'eau distillée du Codex suffit à tous les besoins, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'on devra recourir au procédé de Stas.

EAU DISTILLÉE DE FLEURS D'ORANGER

Fleurs d'oranger récemment cueillies..... 10.000 grammes
Eau commune..... Q. S.

On place les fleurs, sans les tasser, sur un diaphragme percé que l'on dispose dans la partie supérieure d'un alambic contenant suffisamment d'eau. Après avoir monté l'appareil, on distille

à la vapeur et on reçoit le liquide condensé dans un récipient florentin, afin d'isoler l'essence que l'eau n'a pas pu dissoudre; on continue la distillation jusqu'à ce que l'on ait recueilli :

Produit distillé 20 000 grammes.

On prépare de la même manière les hydrolats suivants :

Cerfeuil.	Matricaire.	Sauge.
Lavande.	Rue.	Tanaisie.
Lierre terrestre.	Sabine.	

L'eau distillée de fleurs d'oranger, préparée comme il vient d'être dit, est connue sous le nom de Naphé (*Napha*, oranger) ou d'eau de *fleurs d'oranger double*; elle est dite *simple* quand on l'étend de son volume d'eau et *quadruple* quand on retire à la distillation poids pour poids.

Quelques praticiens, pour ne la préparer qu'au moment du besoin, conservent les fleurs dans du sel marin, ce qui leur permet de distiller à toutes les époques de l'année.

Autrefois l'eau de fleur d'oranger était faite à feu nu, ce qui fournissait souvent une eau trouble et laiteuse; pour obvier à cet inconvénient, Botentuit, de Rouen, conseillait de verser de l'eau bouillante sur les fleurs et de procéder de suite à la distillation; mais il est préférable de distiller à la vapeur.

L'eau de fleur d'oranger est ordinairement acide au papier de tournesol, d'autant plus acide que l'on retire une plus grande quantité de produit. L'acidité est due à l'acide acétique; comme la présence de ce dernier corps n'est pas sans inconvénient, Boullay avait proposé de mettre dans la cucurbitte de la magnésie; mais ce moyen n'est évidemment applicable que lorsque la préparation est faite à feu nu.

Préparée à la vapeur, comme l'indique le Codex, elle est plus suave et toujours dépourvue de cette odeur légèrement empyreumatique que l'on observe dans certaines eaux distillées qui proviennent du Midi. On a également remarqué que celle qui est fabriquée dans les environs de Paris est plus agréable que celle qui vient de Malte ou de Provence.

L'eau de fleurs d'oranger est expédiée du Midi dans des estagnons en cuivre souvent mal étamés, c'est-à-dire avec de l'étain qui

renferme du plomb; comme l'eau est généralement acide, il arrive parfois qu'elle contient du plomb en dissolution. Bien que la proportion de ce métal soit en général très faible, il faut rejeter de la consommation tout produit qui se colore par l'hydrogène sulfuré.

M. Personne a donné un moyen très simple pour apprécier la quantité de plomb contenue dans un volume donné, dans un litre par exemple, même lorsque l'on a peu de liquide à sa disposition et qu'un dosage à la balance est impossible.

Avec une dissolution titrée d'acétate de plomb et d'eau de fleurs d'oranger on prépare une douzaine d'échantillons contenant par litre depuis 0,01 jusqu'à 0,12 de sel plombique.

On met une même quantité de ces échantillons, 5 cent. cubes par exemple, dans des tubes à expérience de même calibre; on verse dans chacun d'eux un même volume d'une dissolution d'acide sulfhydrique, ce qui détermine des colorations d'autant plus foncées que la quantité de plomb est plus considérable.

Il suffit alors de traiter 5 cent. cubes de l'eau suspecte par la même quantité d'acide sulfhydrique et de comparer la coloration obtenue avec les étalons ci-dessus.

Dans différents échantillons, M. Personne a trouvé, par litre, à l'aide de ce procédé, depuis 0,0125 de plomb métallique jusqu'à 0,190, dernière dose, comme on le voit, assez considérable.

L'iodure de potassium, le cyanure et le chromate de potassium accusent la présence des composés plombiques; mais leur sensibilité n'est pas comparable à celle de l'acide sulfhydrique.

Chevalier a conseillé d'enlever le plomb à l'aide d'un peu de charbon animal lavé; le mieux est de proscrire de la consommation un produit plombifère.

L'eau de fleurs d'oranger fournie par le commerce est souvent fraudée, coupée ou même totalement remplacée par de l'eau de feuilles d'oranger.

Ader a remarqué que l'eau de fleurs d'oranger bien préparée prend une teinte rose sous l'influence de l'acide nitrique, tandis que rien de semblable n'a lieu avec l'eau qui provient des feuilles. Malheureusement, ce caractère est assez fugace et se perd avec le temps, de telle sorte qu'il n'est guère applicable qu'à l'eau ré-

comment préparée. Pour que le procédé soit sensible, il convient de verser dans l'eau distillée, comme l'a conseillé Goble, la moitié de son volume du mélange suivant :

Acide azotique.....	20 grammes
— sulfurique.....	10 —
Eau.....	30 —

Exposée à la lumière, l'eau de fleurs d'oranger prend une teinte jaune plus ou moins foncée, sans doute par suite de l'altération de son huile essentielle (néroli). Parfois elle devient filante et se remplit de végétaux cryptogamiques; on a proposé alors, comme pour les vins, l'emploi d'un peu de taniin ou même d'alun, mais le mieux est de la redistiller.

EAU DISTILLÉE DE ROSE

Pétales de roses pâles contusés.....	1000 grammes
Eau.....	Q. S.

On distille à feu nu et à une température modérée, jusqu'à ce qu'on ait obtenu :

Produit distillé.....	1000 grammes
-----------------------	--------------

On prépare à la vapeur et en retirant également poids pour poids les eaux distillées de :

Absinthe.	Mélisse.
Hysope.	Menthe poivrée, etc.

EAU DISTILLÉE DE CANNELLE

Cannelle de Ceylan.....	1000 grammes
Eau.....	Q. S.

On concasse l'écorce de cannelle, on la laisse macérer pendant 12 heures dans l'eau et on distille pour obtenir 4000 grammes de produit.

On opère de la même manière avec les substances suivantes :

Badiane.	Sassafras.
Cascarille.	Santal citrin.
Girofle.	Valériane.
Piment.	

Enfin, on applique le même procédé, mais sans macération préalable, aux corps suivants :

Anis.	Méfilot.
Angélique.	Origan.
Acore.	Persil.
Baies de genièvre.	Serpolet.
Camomille.	Sureau.
Fenouil.	

EAU DISTILLÉE DE BOURGEONS DE SAPIN.

Bourgeons de sapin.....	1000 grammes.
Eau.....	Q. S.
Produit distillé.....	4000 grammes.

On contuse les bourgeons, on les laisse macérer dans l'eau pendant quelque temps et on distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli :

Produit distillé.....	4000 gra mes.
-----------------------	---------------

On laisse le liquide en repos pendant vingt-quatre heures et on filtre au papier mouillé.

Les vrais bourgeons de sapin sont produits par l'*Abies pectinata* ou vrai sapin, le même qui donne la térébenthine au citron.

M. Baudrimont a fait la remarque que ceux que l'on trouve dans le commerce sous le nom de bourgeons de sapin sont produits par un pin, le *Pinus sylvestris*, que l'on cultive en France dans quelques départements, notamment dans l'Yonne et dans la Côte-d'Or. Ces bourgeons de pin renferment, du reste, beaucoup de matières résineuses, à la manière des bourgeons de sapin.

EAU DISTILLÉE DE LAURIER-CERISE.

Feuilles de laurier-cerise récentes, cueillies de mai à septembre.....	1000 grammes.
Eau.....	4000 —

On incise les feuilles, on les contuse dans un mortier de marbre, on les distille avec l'eau à un feu modéré, jusqu'à ce que l'on ait obtenu :

Produit distillé.....	1500 grammes.
-----------------------	---------------

Lorsque l'opération est terminée, on agite fortement l'eau distillée pour la saturer d'essence, on la filtre à travers un papier

mouillé pour séparer l'essence qui pourrait rester en suspension.

Ainsi préparée, l'eau distillée de laurier-cerise contient ordinairement de 56 à 70 centigrammes d'acide cyanhydrique par litre. Pour l'usage médical, le Codex abaisse le titre à 50 centigrammes par litre, en étendant d'eau distillée.

L'acide cyanhydrique et l'essence d'amandes amères ne préexistent pas dans les feuilles. Ces deux produits prennent naissance aux dépens de l'amygdaline ou d'une matière analogue, l'amygdaline amorphe; mais la décomposition n'a lieu que sous la double influence de l'émulsine et de l'eau. C'est pour cette raison qu'il est indispensable, non seulement d'inciser les feuilles, mais encore de les piler : employées entières ou même incisées, comme l'indiquent les codex de 1818 et de 1837, elles ne donnent qu'une eau peu chargée de principes actifs.

Il est également nécessaire de se servir de feuilles récentes, suivant l'observation de M. Marais, car l'émulsine, qui est tout aussi indispensable que l'eau à la formation de l'acide cyanhydrique, s'altère par la dessiccation.

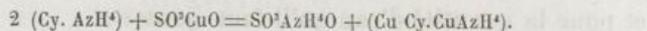
Enfin, pour une partie de feuilles il faut employer quatre parties d'eau, comme l'a conseillé Guibourt dès l'année 1828. Soubeiran propose de contuser les feuilles et d'ajouter quantité suffisante d'eau dans la cucurbité, ce qui est trop vague pour une opération aussi importante.

Quoi qu'il en soit, comme la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans l'eau distillée est toujours variable, il est indispensable de procéder à son dosage. Le meilleur procédé est celui qui a été préconisé par Buignet. Il repose sur les principes suivants :

Lorsque l'on verse du sulfate de cuivre dans une dissolution, même très étendue, d'acide cyanhydrique additionnée d'ammoniaque en excès, il se forme un cyanure double de cuivre et d'ammonium qui est incolore : le sel cuivrique reste sans action sur l'ammoniaque tant qu'il existe du cyanure d'ammonium libre dans la liqueur; mais dès que ce dernier sel est entièrement transformé en sel double, rien n'empêche plus le sulfate de cuivre de porter son action sur l'ammoniaque libre et de donner naissance à du bleu céleste. La limite de la saturation sera donc nettement indiquée par l'apparition de la couleur bleue.

D'après cela, pour doser l'acide cyanhydrique contenu dans l'eau de laurier-cerise, on procède de la manière suivante :

En préparant une dissolution titrée de sulfate de cuivre contenant par litre 23^{gr},09 de ce sel cristallisé, chaque dixième de centimètre cube correspond exactement à un milligramme d'acide cyanhydrique. En effet, la réaction entre le sel cuivrique et le cyanure a lieu d'après l'équation suivante :



D'autre part :

1 équiv. de sulfate de cuivre cristallisé	$\text{SO}^2\text{CuO.5HO} = 124,7$
2 équiv. d'acide cyanhydrique.....	54,

Si donc l'eau renferme 54 milligrammes d'acide cyanhydrique et un excès d'ammoniaque, le bleu céleste n'apparaîtra que lorsque l'on aura versé dans l'eau 124^{mg},7 de sulfate de cuivre cristallisé. Chaque division de la burette, qui occupe $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, pour correspondre à un milligramme d'acide cyanhydrique, devra donc contenir une quantité de sulfate de cuivre égale à

$$\frac{124,7}{54} = 0,002309;$$

soit, par litre, 23^{gr},09.

Pour faire l'essai, on verse dans un petit ballon de verre à fond plat que l'on pose sur une feuille de papier blanc, 100 cent. cubes d'eau de laurier-cerise et 10 environ d'ammoniaque; puis, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, on ajoute peu à peu, en agitant convenablement, la dissolution de sulfate de cuivre, et on s'arrête dès que la coloration bleue devient persistante; le nombre de divisions employées exprime en milligrammes la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans les 100 cent. cubes d'eau de laurier-cerise soumise à l'expérience. Si l'on a employé, par exemple, 62 divisions de la burette, les 100 cent. cubes d'eau contiendront exactement 62 milligrammes d'acide cyanhydrique.

Il ne reste plus qu'à calculer la quantité d'eau dont il faut étendre l'eau de laurier-cerise pour la ramener au titre normal de 50 milligrammes par 100 grammes.

D'une façon générale, soient :

Q la quantité totale d'eau de laurier-cerise;

E le titre obtenu en milligrammes;

P la quantité d'eau ramenée à 50 milligrammes.

On a évidemment :

$$P = \frac{Q \times E}{50};$$

et pour la quantité d'eau qu'il faut ajouter :

$$x = P - Q.$$

L'eau marque-t-elle 62 milligrammes à l'essai, on a par litre

$$P = \frac{1000 \times 62}{50} = 1240.$$

En conséquence, en ajoutant 240 grammes d'eau par litre, on aura 1240 grammes d'eau de laurier-cerise contenant très exactement, par gramme, un demi-milligramme d'acide cyanhydrique.

Si l'eau obtenue à la distillation marquait moins de 50 milligrammes, il est évident qu'il faudrait la distiller de nouveau sur de nouvelles feuilles contusées pour l'amener au-dessus du titre normal, avant de se livrer aux opérations qui viennent d'être décrites.

On sait que l'acide cyanhydrique en solution concentrée est très altérable; mais il n'en est plus de même lorsque la solution est très étendue, comme dans le cas des eaux distillées d'amandes amères et de laurier-cerise.

Deschamps et Lepage ont avancé que l'eau de laurier-cerise s'altère profondément en quelques mois, lorsqu'on l'abandonne dans des flacons en vidange et simplement bouchés au moyen d'un cornet de papier ou d'une capsule. Buignet et Mayet ont prouvé, d'autre part, que ce médicament, renfermé dans des flacons bouchés à l'émeri, ne perd qu'une quantité très faible de son acide cyanhydrique. D'après M. Marais, quand les flacons sont en vidange, les chances d'altération augmentent et la perte peut s'élever à 5 ou 6 p. 100, rarement au delà.

CHAPITRE II

HUILES ESSENTIELLES

ESSENCES

On donne le nom d'*huiles essentielles*, d'*huiles volatiles*, ou simplement d'*essences*, aux corps volatils et aromatiques que l'on retire des végétaux.

Elles étaient connues des anciens, mais le plus ordinairement à l'état de dissolution. C'est ainsi que les Romains parfumaient les huiles fixes, comme l'huile d'olive, en y faisant macérer des fleurs. Quelques-unes cependant étaient retirées en nature, soit par expression, comme celles qui existent dans le reste des Hespéridées, soit par une sorte de distillation imparfaite, comme l'essence de térébinthe, que l'on recueillait sur du coton en chauffant dans un vase de terre la résine du *Pistacia lentiscus*.

Au xv^e siècle, Kunckel imagina un procédé original pour retirer l'essence des végétaux aromatiques. Il plaçait dans un vase distillatoire de l'eau tiède, du sucre, de la levure de bière; puis, lorsque la fermentation était bien établie, il ajoutait des fleurs et soumettait le tout à la distillation. Il obtenait ainsi une eau alcoolisée et aromatique, se rapprochant quelque peu de nos alcoolats actuels.

Les essences naturelles ne sont pas des principes immédiats définis, mais ordinairement des mélanges de deux ou plusieurs principes immédiats. Elles comprennent une série de corps qui sont groupés, moins par la similitude de leurs propriétés chimiques que par un ensemble de caractères physiques et un mode

d'obtention analogue, puisque la plupart s'obtiennent simplement en distillant avec l'eau les plantes aromatiques.

Au point de vue chimique, cette classe de corps devrait donc disparaître; mais au point de vue pratique, il y a un intérêt réel à l'étudier d'une façon générale et à en former un groupe particulier :

1° Parce qu'elles sont obtenues à l'aide de procédés généraux;

2° Parce qu'elles peuvent revêtir des formes pharmaceutiques analogues et servir de base à plusieurs catégories de médicaments, comme les eaux distillées, les alcoolats, les oléosaccharures.

La plupart des essences sont liquides; quelques-unes sont solides, comme celles d'anis, de fenouil, de rose, de menthe du Japon, etc.; enfin, souvent elles sont formées d'un principe liquide ou *élaoptène*, et d'un principe solide ou *stéaroptène* qui est tenu en dissolution dans le premier.

Elles sont en général incolores à l'état de pureté, ou ne doivent leur coloration qu'à la présence d'une très petite quantité d'une matière colorante, comme les essences de camomille et de patchouli, qui doivent leur couleur bleue à l'azulène. Dans le commerce, on en trouve de jaunes, comme celles de Cumin, de Girofle, de Lavande; de vertes, comme celles de Cajepout, de Cubèbe et d'Absinthe; couleurs qui disparaissent souvent après deux ou trois rectifications.

Elles possèdent un grand pouvoir dispersif et sont loin de présenter la même action sur la lumière polarisée, étant dextrogyres ou lévogyres, plus rarement inactives. C'est ainsi que les essences des Aurantiacées sont toutes dextrogyres, tandis que celles des Labiées, à l'exception toutefois de celles de Romarin, d'Aspic et de Menthe pouliot, sont lévogyres. Ces caractères n'ont évidemment qu'une valeur relative, les essences étant ordinairement formées de deux principes distincts qui peuvent varier dans leurs proportions et agir différemment sur la lumière polarisée.

Leur densité est voisine de celle de l'eau, tantôt inférieure, et c'est le cas le plus ordinaire, tantôt légèrement supérieure, ce qui a lieu pour les essences de Cannelle, de Sassafras, de Girofle, d'Amandes amères.

Leur hétérogénéité est accusée par l'inconstance de leur point d'ébullition, qui peut varier, du reste, dans des limites très étendues, depuis 160° jusqu'à 240°. Il en résulte que l'on peut parfois, en se fondant sur cette particularité, dédoubler le produit commercial à l'aide de distillations fractionnées; mais on est ordinairement obligé, pour effectuer cette séparation, de détruire l'un des principes ou de le faire entrer dans une combinaison fixe. Que l'on additionne, par exemple, l'essence de girofle de lessive des savonniers, on pourra isoler par distillation le carbure d'hydrogène qui accompagne l'eugénol.

L'expérience démontre que les essences les plus denses sont les plus réfringentes, les moins volatiles et les plus oxygénées.

Les essences sont des substances odorantes peu ou point solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'alcool et dans l'éther, dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. Elles sont inflammables, brûlent avec une flamme fuligineuse, comme l'essence de térébenthine, caractère en rapport avec leur constitution, car elles sont très riches en carbone, pauvres en hydrogène et surtout en oxygène.

Leur composition est très variable, et c'est là un obstacle sérieux pour en donner une classification satisfaisante.

Les pharmacologistes ont admis pendant longtemps les trois divisions suivantes :

1° Les essences *hydrocarbonées*, comme les essences de Térébenthine, de Citron, de Lavande, etc. : ce sont les plus nombreuses ;

2° Les essences *oxygénées*, comme celles de Rose, de Menthe, d'Amandes, etc. ;

3° Les essences *sulfurées*, comme celles d'Ail et de Moutarde.

En dehors de ces dernières, qui sont caractérisées par la présence du soufre, il est impossible d'établir une ligne de démarcation entre les autres, puisqu'elles sont ordinairement formées par le mélange d'un carbure et d'un composé ternaire.

Si on examine individuellement chacun des principes immédiats contenus dans les essences, on retrouvera ici la plupart des fonctions chimiques qui caractérisent les matières organiques :

1° Des *carbures d'hydrogène*, comme le térébenthène, le thymène, le stéaroptène de l'essence de Rose. A l'exception

peut-être de ce dernier, ces carbures répondent à la formule générale



c'est-à-dire qu'ils sont isomères ou polymères avec l'essence de térébenthine;

2° Des *alcools*, comme le *menthol*, principe caractéristique et cristallisable de l'essence de menthe;

3° Des *phénols* qui sont monoatomiques, comme le *thymol*, ou diatomiques, comme l'*eugénol*;

4° Des *aldéhydes*, comme l'*essence d'amandes amères*, l'*hydrure de cinnamyle*, le *camphre du Japon*;

5° Des *acétones* ou aldéhydes secondaires, comme le principe oxygéné de l'essence de rue;

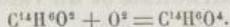
6° Des *éthers*, par exemple l'essence de *Gaultheria procumbens*, qui est de l'éther méthylsalicylique; l'*essence de moutarde*, qui est de l'éther allylsulfocyanique, etc.

Ces principes, en majeure partie, préexistent dans les plantes. Toutefois, il y en a un petit nombre qui ne prennent naissance que sous la double influence de l'eau et d'un principe albuminoïde, par une sorte de fermentation. Tel est le cas : de l'*aldéhyde benzoïque*, qui provient du dédoublement de l'amygdaline au contact de l'eau et de l'émulsine; de l'*essence de moutarde*, qui provient de la décomposition du myronate de potassium sous l'influence de l'eau et de la myrosine, etc.

L'odeur des essences, qui rappelle ordinairement celle de la plante dont elles proviennent, dépend souvent d'une action lente exercée par l'oxygène. Les huiles essentielles sont en effet très sensibles à cet agent; quand on les expose à l'action de l'air, elles tendent à s'épaissir, à devenir visqueuses, et finalement se transforment en matières résineuses.

La plupart absorbent lentement l'oxygène de l'air et dégagent de l'acide carbonique. C'est ainsi qu'en deux ans, d'après Th. de Saussure, l'essence d'anis absorbe jusqu'à 150 fois son volume d'oxygène et dégage 26 volumes d'acide carbonique. L'absorption est parfois plus rapide encore; le liquide peut se transformer en une masse cristalline, acide, sans dégagement d'acide carboni-

que, comme on l'observe pour l'essence d'amandes amères, qui se change si aisément en acide benzoïque :



Mais le plus souvent l'essence s'épaissit peu à peu, à la manière des huiles siccatives, et se convertit lentement en matière résineuse amorphe.

Ces propriétés communes sont en grande partie dues à la présence de carbures isomériques de la formule



et de leurs polymères, c'est-à-dire à des corps qui répondent à la formule générale



Aussi, les propriétés communes aux essences sont-elles plus ou moins celles de l'essence de térébenthine; comme cette dernière, elles se résinifient non seulement au contact de l'air, mais encore sous l'influence d'une foule d'agents. Elles absorbent le chlore et le brome avec dégagement de chaleur en formant des acides chlorhydrique et bromhydrique; l'iode et l'acide sulfurique agissent sur beaucoup d'entre elles en les polymérisant; enfin, elles ont une grande tendance à former des hydrates, connus sous le nom d'*hydrates d'essences* et comparables à ceux que l'on obtient avec l'essence de térébenthine, savoir :

Le Terpinol	$(C^{20}H^{16})^2H^2O^2.$
L'hydrate de camphène.....	$C^{20}H^{16}H^2O^2.$
L'hydrate de terpilène.....	$C^{20}H^{16}2H^2O^2.$

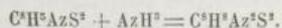
Les alcalis, qui exercent des réactions variées, portent de préférence leur action sur les composés ternaires, par la raison qu'ils sont, dans les conditions ordinaires, sans action sur les carbures d'hydrogène.

Tantôt il y a simplement combinaison, comme avec les phénols, de manière à donner naissance à des corps analogues au phénate de sodium; tantôt ils provoquent un dédoublement, comme dans

la saponification des éthers; tantôt enfin le dédoublement est accompagné d'une oxydation, comme dans le cas suivant, où le *valérol* donne à la fois du carbonate et du valériante de potassium, avec dégagement d'hydrogène :



L'ammoniaque est souvent absorbée avec avidité; d'après Th. de Saussure, à 20° l'essence de lavande en prend jusqu'à 47 fois son volume. Il en résulte parfois une véritable combinaison bien définie, comme dans le cas de l'essence de moutarde, qui se transforme en magnifiques cristaux de *thiosinamine* :



Les acides se combinent à beaucoup d'essences, et leur action porte de préférence sur les carbures d'hydrogène, de manière à former des composés analogues à ceux qui ont été si bien étudiés avec l'essence de térébenthine.

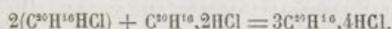
On sait, par exemple, que l'acide chlorhydrique donne avec le térébenthène les corps suivants :

1° Un *monochlorhydrate cristallisé*, $C^{20}H^{46}HCl$.

2° Un *monochlorhydrate liquide isomérique*, $C^{20}H^{46}HCl$.

3° Un *dichlorhydrate cristallisé*, $C^{20}H^{46}2HCl$.

4° Deux *composés intermédiaires*, qui résultent de la combinaison du dernier avec les deux premiers produits, répondant par conséquent à la formule :

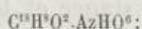


L'acide azotique, en raison de ses propriétés oxydantes, donne, comme on devait s'y attendre, des réactions encore plus compliquées portant à la fois et sur les carbures d'hydrogène et sur les principes oxygénés. Il peut déterminer :

1° Des *phénomènes de coloration* : les essences de sassafras et de girofle rougissent d'abord, puis noircissent; l'essence d'absinthe devient bleue, etc.

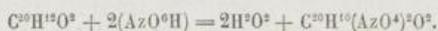
2° Des *combinaisons définies* : avec l'hydrure de cinnamyle, par

exemple, on obtient une combinaison directe qui répond à la formule,



3° Des *oxydations*, qui sont parfois tellement énergiques que le mélange s'enflamme;

4° Des *composés nitrés* : tel est le cas de l'essence d'anis, qui donne de la *nitraniside* ou *anéthol binitré* avec de l'acide azotique concentré :



L'acide sulfurique exerce également des réactions énergiques qui se manifestent par des phénomènes de coloration et de polymérisation.

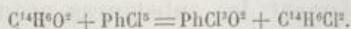
Les halogènes peuvent donner des produits de substitution par suite d'une attaque très régulière qui porte sur l'hydrogène.

Exemple :

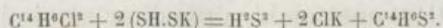
Essences d'amandes amères.....	C ¹⁴ H ¹⁰ O ²
Chlorure de benzoyle.....	C ¹⁴ H ⁸ ClO ² .
Bromure —	C ¹⁴ H ⁸ BrO ² .
Iodure —	C ¹⁴ H ⁸ IO ² .
Cyanure —	C ¹⁴ H ⁸ CyO ² .

Beaucoup d'essences dissolvent le soufre et le phosphore, puis abandonnent ces corps simples par une évaporation ménagée; mais à chaud il se manifeste des altérations plus ou moins profondes.

Le perchlorure de phosphore donne lieu, dans certains cas, à des réactions intéressantes, car il peut faire entrer du chlore dans la molécule en éliminant de l'oxygène, comme dans la transformation de l'essence d'amandes amères en chlorobenzol :



Traite-t-on le chlorobenzol en solution alcoolique par du sulfhydrate de sulfure de potassium, on remplace à son tour le chlore par du soufre :



Le sublimé altère un grand nombre d'huiles essentielles; il les colore, augmente leur consistance et le chlorure avec formation de calomel.

L'oxyde de mercure est facilement réduit, d'où résultent des oxydations régulières dont on tire parti dans la synthèse, comme dans l'exemple suivant, où le toluène bichloré est transformé en essence d'amandes amères :



Enfin, rien n'est plus commun que les phénomènes d'isomérisation dans les essences.

L'un des exemples les plus frappants nous est fourni par les carbures $C^{20}H^{16}$, dont les variétés si nombreuses diffèrent par leur densité, leur point d'ébullition, leur pouvoir rotatoire, la propriété de former ou non des combinaisons cristallisées avec l'acide chlorhydrique, etc. Mêmes différences dans les camphols isomériques, naturels et artificiels; dans les essences des Ombellifères, où l'on rencontre plusieurs isomères qui répondent à la formule de l'anéthol, etc.

Les polyméries ne sont pas rares également. Tantôt elles sont naturelles, comme dans les carbures $(C^{20}H^{16})^n$; tantôt elles sont artificielles, comme la benzoïne qui tire son origine de l'essence d'amandes amères, laquelle se polymérise sous l'influence du cyanure de potassium, etc.

Les essences se préparent par distillation, par expression, par synthèse ou au moyen des dissolvants. Quelques-unes cependant s'obtiennent simplement à l'aide d'incisions; telles sont les huiles essentielles du Laurier de la Guyane, du *Driobalanops camphora*.

Pour les obtenir dans l'industrie, on divise ou au besoin on contuse convenablement les substances aromatiques, que l'on place ensuite dans un grand alambic de la contenance de 500 litres environ; on fait arriver à la partie inférieure un courant de vapeur d'eau dont on règle la marche à l'aide d'un robinet et on reçoit les produits dans le récipient florentin.

En pharmacie, la plupart des huiles essentielles s'obtiennent, comme le néroli, de la manière suivante :

Flours récentes d'oranger	1
Eau	3

On place les fleurs dans un bain-marie de toile métallique que l'on plonge dans la cucurbitte d'un alambic contenant de l'eau en ébullition; on adapte promptement le chapiteau et le serpentín, puis on distille tant qu'il passe de l'huile volatile. On reçoit les produits dans le récipient florentin.

Lorsque l'opération est terminée, on enlève l'essence qui surnage l'eau aromatique; on la filtre si elle est trouble; on la conserve dans un flacon bien bouché, à l'abri de la lumière.

On retire de la même manière les huiles essentielles contenues dans les végétaux suivants :

1° Dans les Labiées, les feuilles, les fleurs et les sommités fleuries :

Basilic.	Mélisse.	Romarin.
Hysope.	Menthe poivrée.	Sarriette.
Lavande.	Menthe crépue.	Sauge.
Marjolaine.	Origan.	Serpolet.
Marrube.	Pouliot.	Thym.

2° Dans les fleurs de la famille des Synanthérées;

Absinthés.	Camomille.	Semen-contra.
Aunée.	Cresson de Para.	Tanaisie.
Aurones.	Maroute.	
Balsamite.	Matricaire.	

3° Dans les fruits des Ombellifères :

Ache.	Anis.	Cumin.
Ammi.	Carvi.	Fenouil.
Aneth.	Coriandre.	

4° Dans le zeste du fruit des Hespéridées :

Bergamote.	Cédrat.	Limettes.
Bigarade.	Citron.	Oranges.

Enfin, les essences d'amandes amères, de laurier-cerise, de cu-

bêbe, de genièvre, de rose, de rue, de sabine, de valériane, et celles des plantes analogues, s'obtiennent d'une manière semblable.

Pendant la préparation des huiles volatiles de rose, d'anis, de fenouil, de badiane, qui sont solides à la température ordinaire, il faut avoir soin de tenir le serpentin tiède pour éviter qu'une partie de l'essence ne s'y solidifie et n'y reste adhérente.

Pour les essences plus légères que l'eau, ce qui est le cas général, on les recueille dans une petite carafe munie latéralement d'un tube qui permet à l'eau de s'écouler, tandis que l'essence



FIG. 68.
Réceptif Florentin.

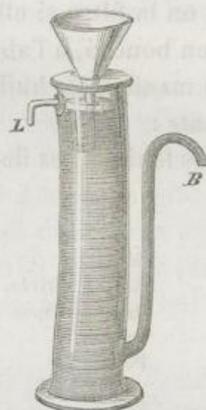


FIG. 69.
Appareil Méro.

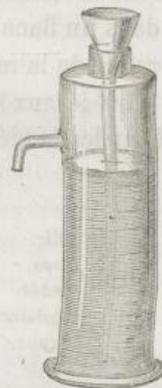


FIG. 70.
Pipette Amblard.

reste dans le col de l'appareil (fig. 68). Il y a avantage à se servir de l'appareil de Desmarests modifié par Méro (fig. 69); l'eau et l'essence tombent dans un petit entonnoir dont le bec se recourbe de bas en haut : tandis que la première s'écoule comme à l'ordinaire, la seconde tombe goutte à goutte par un tout petit tube latéral L dans un récipient. Il ne reste plus qu'à régler convenablement les deux écoulements; à cet effet, il est bon de se servir, pour l'écoulement de l'eau, d'un tube B en métal, afin d'élever ou d'abaisser à volonté son niveau supérieur.

S'agit-il seulement de recueillir de très petites quantités de produit, on pourra se servir, comme le conseille Amblard, d'une pipette dans laquelle toute l'essence se trouvera rassemblée à la

fin de l'opération; en fermant avec le doigt l'extrémité supérieure de cette pipette, on recueillera l'essence qu'elle contient jusqu'à la dernière goutte (fig. 70).

Lorsque les essences sont plus lourdes que l'eau, elles viennent se rassembler au fond du récipient florentin. Il faut alors se servir d'une sorte d'éprouvette (fig. 70) portant vers sa partie supérieure un tube latéral pour l'écoulement de l'eau.

L'opération est conduite comme dans l'exemple ci-après.

HUILE VOLATILE DE CANNELLE.

Cannelle de Ceylan grossièrement pulvérisée.....	1
Eau.....	4

On fait macérer pendant deux jours dans l'eau la cannelle pulvérisée et on distille d'abord à la manière ordinaire. Lorsque l'on a obtenu une partie de produit, on décante l'eau aromatique, on la reverse dans la cucurbite au moyen de la tubulure qui s'y trouve adaptée; on recommence à distiller la même quantité d'eau que l'on reverse dans la cucurbite, et l'opération est ainsi continuée jusqu'à ce que la couche huileuse contenue dans l'éprouvette n'augmente plus d'épaisseur.

On laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on décante l'eau qui surnage et on isole l'huile volatile, que l'on renferme dans un flacon bien bouché.

On prépare de la même manière les huiles volatiles de :

Bois de Rhodes.
Girofle.

Santal.
Sassafras.

Dans les anciens formulaires on prescrivait d'additionner la cannelle de sel marin, en vue d'élever le point d'ébullition de l'eau; mais cette addition est en réalité peu avantageuse, car une solution saturée de sel ne bout qu'à 107°. D'après Soubeiran, le sel a positivement nui à l'extraction de l'essence de cubèbe; et pour la cannelle l'avantage est insignifiant.

L'expression est seulement usitée pour extraire l'huile essentielle contenue dans la partie externe du fruit des Hespéridées. On râpe la partie jaune de ces fruits, on met la pulpe qui en résulte dans un sac de erin et on soumet à la presse. Le liquide se sépare

bientôt en deux couches distinctes : la supérieure est formée par l'huile volatile, que l'on enlève à l'aide d'une pipette et que l'on filtre.

On a vu plus haut que ces huiles essentielles sont également préparées par distillation. Si ces dernières sont plus pures et moins colorées, elles sont par contre moins suaves que celles qui sont obtenues par expression.

Au lieu d'opérer par expression, on peut avoir recours à certains dissolvants qui s'emparent des huiles volatiles en laissant de côté les autres matériaux : tels sont l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone.

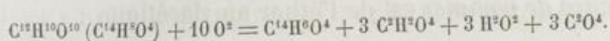
Les principes odorants de la jonquille, du jasmin, de la tubéreuse, de l'héliotrope, sont si peu abondants, ou si fugaces et si altérables, qu'il est impossible de les isoler par distillation. En 1835, Robiquet y est parvenu en pressant ces fleurs dans une allonge et en les épuisant avec de l'éther par la méthode de déplacement. Par une évaporation ménagée, il reste comme résidu une très petite quantité d'huile volatile extrêmement odorante, rappelant l'odeur de la plante dont elle provient.

Millon a proposé de remplacer l'éther par le sulfure de carbone purifié ; mais ce dernier liquide, malgré les purifications qu'on lui fait subir, donne en général des produits dont la suavité est toujours plus ou moins altérée, et c'est sans doute pour cette raison que le procédé de Millon ne s'est pas généralisé.

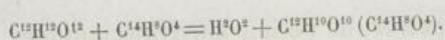
Depuis les travaux classiques de M. Berthelot, les recherches synthétiques se sont tellement multipliées, qu'il n'y a rien d'étonnant à ce que l'on soit parvenu à fabriquer des essences artificielles, même de toutes pièces, c'est-à-dire en partant des éléments.

Le problème est abordable lorsque l'essence est constituée par un principe défini dont la fonction chimique est parfaitement connue.

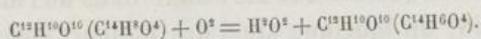
Voici de l'essence de *reine des prés* ou *aldéhyde salicylique*, retirée pour la première fois en 1831 par Pagenstecher en distillant de *Pulmaire* : on l'obtiendra en chauffant dans une cornue un mélange de salicine, de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu :



La salicine est une combinaison de glucose et d'alcool salicylique :

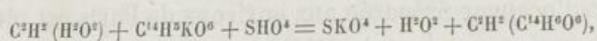


Sous l'influence oxydante du mélange, elle perd d'abord deux équivalents d'hydrogène pour se transformer en *hélicine* :

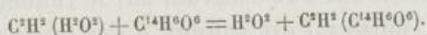


L'hélicine, par une oxydation ultérieure, est décomposée, les éléments du glucose sont brûlés par l'oxygène et l'aldéhyde salicylique est mise en liberté.

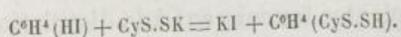
L'essence de *Wintergreen* ou de *Gaultheria procumbens* est de l'éther méthylsalicylique. On la produit synthétiquement par l'un des modes de formation applicables aux éthers, par exemple en traitant un mélange d'alcool méthylique et de salicylate de potassium par de l'acide sulfurique :



réaction équivalente à la suivante :

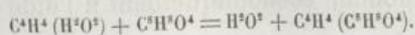


Même synthèse pour l'essence de *moutarde*, qui est un éther allylsulfocyanique; on l'obtient en traitant cette fois l'éther allyliodhydrique ou *propylène iodé* par le sulfocyanure de potassium :

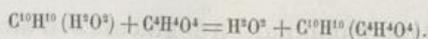


Les odeurs des fruits, poires, pommes, ananas, etc., sont dues, suivant Hoffmann, à la présence d'une petite quantité de principes étherés dérivant de la combinaison des acides gras avec l'alcool ordinaire ou ses homologues. Exemples :

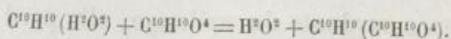
L'essence d'ananas est de l'éther butyrique que l'on obtient en combinant l'alcool ordinaire avec l'acide butyrique en présence de l'acide sulfurique :



L'essence de pommes est de l'éther amylicétique :



L'essence de poires, de l'éther amyvalérianique :



Dans l'industrie, on dissout ces éthers dans de l'alcool ou dans de l'eau-de-vie ; on fabrique ainsi des liqueurs qui sont usitées dans la parfumerie et dans la confiserie. On s'en sert aussi frauduleusement pour donner de l'arome aux eaux-de-vie de qualité inférieure.

Tels sont les différents moyens usités pour préparer les huiles essentielles, soit directement, soit artificiellement.

Le rendement des végétaux en essence varie considérablement suivant la provenance, la maturation, l'année chaude ou pluvieuse, etc. Le climat, le sol, l'exposition influent également sur la quantité et sur la qualité du produit. C'est ainsi que l'essence de fleurs d'oranger préparée aux environs de Paris est plus suave que celle qui nous vient du Midi ; que l'essence de menthe anglaise est plus estimée que celle de nos pays.

Les auteurs sont loin de s'accorder sur le rendement moyen, ce qui se conçoit, puisqu'il est soumis à des fluctuations indépendantes de l'opérateur. Voici cependant quelques chiffres tirés des tableaux dressés par Reybaud, Chardin et Massignon, ayant pour but de faire voir dans quelle énorme proportion varient les quantités d'essence contenues dans les végétaux.

100 kilog. de plantes fournissent à la distillation, en grammes :

Pétales de rose	4	Menthe.....	100 à 170
Rue	40	Tanaïsie.....	300
Fleurs d'oranger de Paris....	50 à 60	Amandes amères	400 à 800
— — de Provence.	300	Cannelle.....	750
Absinthe grande.....	120	Anis.....	1,100
Mélisse.....	100 à 150	Girofle.....	10,790

Beaucoup de plantes à odeur agréable ne renferment pas une quantité suffisante d'essence pour en fournir à la distillation, ni même pour en donner économiquement à l'aide des dissolvants

ordinaires. On tourne la difficulté par le procédé de *l'enfleurage*, qui consiste à saturer les matières grasses des parfums des plantes, soit à froid, soit à chaud; puis à agiter ces matières avec de l'alcool qui les précipite et qui dissout l'essence. Ce sont ces alcoolés qui constituent les *extraits des fleurs* ou *bouquets* employés dans la parfumerie.

Les essences absorbant lentement l'oxygène pour se résinifier doivent être conservées à l'abri de l'air et de la lumière. Néanmoins, malgré ces précautions, elles finissent toujours avec le temps par s'altérer plus ou moins. Elles ne sont pas complètement perdues pour cela; car, dans les officines, on peut les purifier en les soumettant à l'une des méthodes suivantes :

1° On les distille, au bain de sable, dans une cornue de verre. Il reste dans la cornue un peu d'essence colorée, mêlée à une quantité variable de matières résineuses;

2° On les distille avec de l'eau, procédé plus économique, car il donne un rendement plus considérable.

Les huiles essentielles sont très souvent falsifiées. On y ajoute frauduleusement des huiles fixes, de l'alcool, de l'essence de térébenthine, des essences de qualité inférieure, du blanc de baleine, de la gélatine, etc.

Les essences pures ne donnent pas de taches persistantes sur le papier, tandis que les huiles fixes laissent une *tache grasse* qui ne disparaît ni sous l'influence de la chaleur, ni par un lavage à l'alcool. Si l'on obtient une tache persistante, on distille le mélange avec de l'eau et l'huile fixe reste comme résidu dans la cornue. On peut encore ajouter une proportion convenable d'alcool, qui dissout les essences sans toucher sensiblement aux corps gras, à l'exception de l'huile de ricin.

Plusieurs procédés ont été donnés pour reconnaître l'alcool :

1° On agite le produit soupçonné dans un petit tube gradué, avec son volume d'eau, qui dissout l'alcool et diminue le volume primitivement occupé par l'essence;

2° On fait un second essai avec du chlorure de calcium sec ou de l'acétate de potassium; on chauffe quelques instants au bain-marie: le sel, en se combinant à l'alcool, vient former une couche dense à la partie inférieure du tube à expérience;

3° Righini conseille d'agiter l'essence avec son volume d'huile d'olives : l'alcool se sépare immédiatement ;

4° Lorsque les essais précédents donnent des résultats positifs, on procède à une distillation ménagée avec un peu d'eau ; on recueille ainsi l'alcool, que l'on peut sûrement reconnaître à l'aide des caractères qui ont été précédemment indiqués. Il suffit, par exemple, d'additionner le produit distillé de bicarbonate de potassium cristallisé pour isoler l'alcool à l'état de pureté, moyen toujours préférable à ceux qui ne permettent de caractériser l'alcool qu'indirectement, comme le procédé d'Oberdorffer, qui consiste à le transformer en acide acétique au moyen de la mousse de platine.

Pour reconnaître la fraude par l'essence de térébenthine, on conseille de verser quelques gouttes du mélange sur du papier et d'exposer le tout à l'air ; l'odeur de l'essence de térébenthine, qui est ordinairement la plus tenace, se fait sentir en dernier lieu.

Se basant sur ce fait que l'essence de térébenthine dissout les huiles fixes avec facilité, Méro a indiqué le moyen suivant pour déceler la fraude dans les huiles essentielles de marjolaine, de lavande, d'aspic, de sauge, d'absinthe et de menthe poivrée :

On met 3 grammes environ d'huile d'œillette dans un petit tube gradué, on y ajoute une égale quantité d'essence à essayer ; puis on agite le mélange, qui devient d'un blanc laiteux si l'essence est pure, tandis qu'il reste transparent s'il y a de l'essence de térébenthine.

Ce procédé, qui est excellent avec les essences précitées, même lorsque l'essence de térébenthine a été ajoutée aux plantes avant la distillation, n'est pas d'une application générale. Il n'est pas apte, par exemple, à faire retrouver la fraude dans les huiles volatiles de thym et de romarin. Lorsqu'il est applicable, il permet de reconnaître 10 p. 100, et même moitié moins, d'essence de térébenthine. Il est évident, du reste, que les fraudeurs n'ont aucun intérêt à descendre au-dessous de ces limites.

M. Gréville a proposé de se servir d'un papier imprégné d'acétate de plomb, auquel on fait prendre une teinte brun foncé en l'exposant aux vapeurs du sulphydrate d'ammoniaque. On y verse une ou deux gouttes de l'essence à essayer et on chauffe légère-

ment : pour peu que le liquide primitif renferme de l'essence de térébenthine, il y a décoloration complète de la tache, le sulfure se transformant par oxydation en sulfate de plomb. Malheureusement les essences d'ambre, de lavande, de menthe, même parfaitement pures, donnent lieu au même phénomène, de telle sorte que cette réaction n'est pas générale.

CHAPITRE III

ESSENCE D'ANIS ET SÉRIE ANISIQUE. — ESSENCE DE GIROFLE. — ESSENCE
D'AMANDES AMÈRES. — ESSENCE DE ROSE.

I. Essence d'anis et série anisique.

L'essence d'anis se prépare par distillation au moyen des fruits d'anis (*Pimpinella anisum*), à la manière des huiles volatiles légères, comme l'essence de fleurs d'oranger, par exemple. Il faut seulement avoir la précaution de tenir tiède le serpent, afin que le produit ne s'y fige pas.

1 kilogramme d'anis produit en moyenne 25 grammes d'essence, dont les trois quarts au moins sont formés par un produit défini, cristallisable, à odeur d'anis, l'*anisol*. Le reste est constitué par un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine. C'est ce mélange qui a été examiné en 1820 par Th. de Saussure, sous le nom d'huile d'anis *commune*.

En soumettant l'essence brute à la presse entre des doubles de papier Joseph, ce savant a obtenu une masse blanche, grenue, susceptible d'être réduite en poudre : c'est l'huile d'anis *concrète*.

L'huile d'anis commune se fige vers 17°; elle a pour densité 0,857. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, absorbe jusqu'à 10 fois son volume d'ammoniaque à la température ordinaire. L'essence concrète est plus lourde que l'eau, se liquéfie en été; exposée en couche mince à l'air, à l'état de liquide, elle absorbe en deux ans jusqu'à 156 fois son volume d'oxygène, en dégageant 26 fois son volume d'acide carbonique; ainsi oxydée, elle

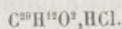
ne se concrète plus par le froid et est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

Telles sont les observations de Th. de Saussure. On voit qu'elles ne nous apprennent rien sur la nature de l'essence, si ce n'est qu'elle est formée par le mélange de deux corps, l'un liquide, l'autre solide et très fusible.

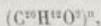
Cette étude a été reprise en 1841 par M. Cahours, qui a démontré que l'essence d'anis est formée d'un carbure d'hydrogène de la formule $C^{20}H^{16}$ et d'un composé oxygéné, l'anéthol que l'on, rencontre dans d'autres Ombellifères, comme le fenouil.

Pour isoler l'anéthol, on comprime l'essence brute entre des doubles de papier buvard, jusqu'à ce que le papier cesse d'être taché; on fait subir au résidu deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 85° . On obtient ainsi des lamelles cristallisées douées de beaucoup d'éclat, d'une odeur plus faible, mais plus agréable que celle du produit primitif, très friables, surtout à basse température, entrant en fusion à 18° et en ébullition à 222° .

L'anéthol se combine à l'acide chlorhydrique en donnant un composé cristallisable,



Soumis à l'action des acides phosphorique et sulfurique, du chlorure de zinc et de plusieurs chlorures acides, il se transforme en *anisoïne*,



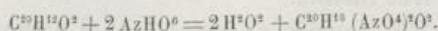
produit polymère, fusible au-dessus de 100° , cristallisable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther.

Le chlore, le brome donnent des produits de substitution. M. Cahours a isolé les produits trisubstitués, auxquels il donna les noms de *chloranisol* et de *bromanisol*. Tandis que le premier de ces corps est liquide, le second est solide, en cristaux volumineux qui présentent beaucoup d'éclat, inodores, insolubles dans l'eau, s'altérant déjà à la température de 100° .

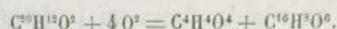
Mais, de toutes les réactions qui s'appliquent à l'anéthol, la plus remarquable sans contredit est celle de l'acide azotique, parce

qu'elle donne lieu à des composés définis qui permettent de fixer en partie la constitution de ce singulier composé.

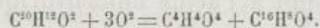
Traité par l'acide azotique à 1,42, l'anéthol est vivement attaqué avec dégagement de vapeurs rutilantes et formation d'un composé binitré :



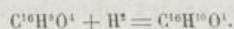
Avec un acide moins concentré, la molécule s'oxyde régulièrement et se dédouble en deux acides qui appartiennent, l'un à la série grasse, l'acide acétique, l'autre à la série anisique, l'acide anisique :



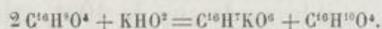
Enfin, lorsque l'acide azotique est très étendu, l'oxydation est moins profonde, et on obtient seulement, avec l'acide acétique, l'aldéhyde anisique :



L'aldéhyde anisique, soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, se transforme en alcool anisique :



Ce corps, pivot fondamental de la série, s'obtient encore en traitant l'aldéhyde anisique par une solution alcoolique de potasse, conformément à l'équation suivante :

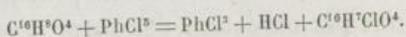


L'alcool anisique cristallise en belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 23°, distillant sans altération vers 250°. Sa saveur est brûlante, son odeur rappelle celle de l'anis. Sous l'influence du noir de platine et de l'acide azotique étendu, il s'oxyde aisément en formant d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide anisique.

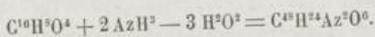
L'aldéhyde anisique est liquide, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique, rappelant celle du foin. Elle bout à 253-255°; elle est peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans

l'alcool et dans l'éther. Elle jouit de la propriété commune aux aldéhydes de former un composé cristallisable avec les bisulfites alcalins.

Le perchlorure de phosphore l'attaque en dégageant de l'acide chlorhydrique avec formation de chlorure d'anisyle ;



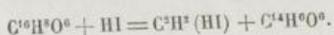
Abandonnée dans un flacon bouché avec quatre ou cinq fois son volume d'ammoniaque, elle donne naissance à des cristaux brillants qui constituent l'*anishydramide*, corps analogue à l'hydrobenzamide :



Enfin, au contact de l'air, elle absorbe lentement l'oxygène et se transforme en acide anisique.

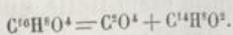
L'acide anisique, à l'état de pureté, est solide, incolore, inodore, cristallisable en longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat. Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose par refroidissement à l'état cristallisé ; il est, par contre, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Enfin il est volatil sans décomposition et se combine aux bases pour former des sels cristallisables.

Traité par l'acide iodhydrique, il se transforme en éther méthylodhydrique et en *acide paraoxybenzoïque*, corps isomère avec l'acide salicylique :



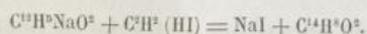
L'acide anisique est donc un éther-acide, l'acide méthylparaoxybenzoïque, isomérique avec l'éther méthylsalicylique ou essence de *Gaultheria procumbens*.

Lorsqu'on le chauffe dans une cornue avec un excès de baryte ou de chaux, il se dédouble en un nouveau corps qui a reçu le nom d'*anisole*, et en acide carbonique :



L'expérience a démontré que l'anisole n'est autre chose que

l'éther méthylphénique, car on peut l'obtenir en traitant le phénate de sodium par l'éther méthyliodhydrique :



En résumé, l'essence d'anis renferme un principe cristallisable, l'anéthol, qui donne par oxydation des corps à seize équivalents de carbone constituant la série anisique.

Cette série comprend surtout trois termes fondamentaux qui sont :

L'alcool anisique.....	C ¹⁶ H ¹⁶ O ⁴ .
L'aldéhyde —	C ¹⁶ H ¹⁴ O ⁴ .
L'acide —	C ¹⁶ H ¹² O ⁶ .

L'acide anisique, à son tour, soumis à l'influence des alcalis, perd une molécule d'acide carbonique et donne l'anisol, qui est de l'éther méthylphénique.

L'essence d'anis naturelle, étant d'un prix élevé, est souvent falsifiée dans le commerce. On y ajoute de l'alcool; mais comme il faut que le mélange reste solide à la température ordinaire, on ajoute encore du savon et de la gélatine.

Pour déceler cette fraude, on traite l'essence par l'eau pour dissoudre le savon et la gélatine. L'eau filtrée mousse par agitation, précipite abondamment par les sels de chaux et de plomb; la gélatine est précipitée par une solution aqueuse de tanin. Enfin, l'alcool peut être isolé par une distillation ménagée.

II. Essence de girofle.

Le giroffier, *Caryophyllus aromaticus* (Myrtacées) est un arbre originaire des îles Moluques, cultivé maintenant à Bourbon, à Cayenne et dans d'autres colonies.

Il est très riche en huile essentielle que l'on retire surtout du girofle du commerce; celui-ci, qui porte vulgairement le nom de clou de girofle, est la fleur du giroffier cueillie avant que la corolle

se soit détachée, alors que les pétales, encore soudés, forment une petite tête ronde au-dessus du calice.

Le girofle a été analysé au commencement du siècle par Trommsdorff, mais ce chimiste n'a pas fait connaître la nature de son huile essentielle. Lodibert y a ensuite découvert un principe cristallisable, sans saveur et sans odeur, qui a reçu le nom de *caryophylline*.

L'essence de girofle s'obtient comme l'essence de cannelle, c'est-à-dire en cohobant trois ou quatre fois le produit distillé. Le bon girofle en fournit un peu plus de la dixième partie de son poids, selon Bonastre.

L'essence de girofle est liquide, parfaitement incolore lorsqu'elle est récemment préparée, mais elle jaunit facilement à l'air et à la lumière. Sa densité est assez considérable, car elle est égale à 1,06 environ. A basse température elle abandonne une petite quantité de cristaux.

Elle a une odeur forte, aromatique, une saveur âcre, chaude et piquante. Elle est complètement soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable. Elle est très sensible à l'action des acides sulfurique et azotique, qui l'attaquent immédiatement en la colorant en rouge. Enfin, elle est acide au papier de tournesol et donne des combinaisons cristallisées avec les alcalis, même avec l'ammoniaque.

Sa nature est complexe, car elle ne renferme pas moins de quatre substances : l'acide eugénique ou eugénol, qui en forme la masse principale, l'eugénine, la *caryophylline* et un *carbure d'hydrogène*.

Le carbure, isomère avec le térébenthène, est très réfringent, d'une densité de 0,918 à la température de 18°, bouillant à 142°. D'après Ettling, il ne donne pas de combinaison cristallisable avec l'acide chlorhydrique.

La *caryophylline*, qui existe surtout dans le girofle des Moluques, s'extrait à froid des girofles au moyen de l'alcool concentré ou même en épuisant les fleurs avec de l'éther et en agitant celui-ci avec de l'eau.

Elle forme des aiguilles soyeuses, incolores, inodores, peu solubles dans l'alcool froid, solubles à chaud dans les alcalis caus-

tiques. L'acide sulfurique la dissout également, mais en prenant une coloration rouge. D'après Dumas elle possède la composition du camphre des Laurinées.

L'eugénine n'existe dans la fleur qu'en très petite quantité. Elle se dépose parfois dans l'eau distillée de girofle sous forme de paillettes nacrées, sans saveur, d'une légère odeur de girofle, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique lui communique une couleur rouge sang. Elle est probablement isomérique avec le principe suivant.

L'acide eugénique est rangé par M. Berthelot dans la classe des phénols diatomiques sous le nom d'eugénol.

Pour l'isoler, on ajoute à l'essence brute une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, de manière à obtenir une masse cristalline de consistance butyreuse que l'on soumet à la distillation après l'avoir étendue d'eau. La vapeur d'eau entraîne le carbure, qui vient se rassembler en couche mince à la surface du produit distillé. Le résidu, qui se prend par le refroidissement en masse cristalline, est de l'eugénate de potassium ou de sodium dont on sépare l'eugénol à l'aide d'un acide minéral ou mieux au moyen de l'acide carbonique.

Purifié par distillation, l'eugénol se présente sous forme d'un liquide incolore, oléagineux, d'une densité de 1,077 à 0. Il rougit le tournesol, possède une saveur brûlante et une forte odeur de girofle. Il bout à 247°,5 et répond à la formule $C^{10}H^{12}O^4$.

Au contact de l'air il s'altère rapidement, se résinifie; aussi convient-il de le distiller dans un courant d'acide carbonique.

Il se combine aux alcalis à la manière du phénol; comme ce dernier, il absorbe l'acide carbonique en présence du sodium pour former un acide qui est à son générateur ce que l'acide salicylique est au phénol.

Sa combinaison potassique, traitée par l'acide iodhydrique, fournit un éther méthylique analogue à l'éther méthylphénique ou anisol. Le dérivé éthylique, qui se prépare avec l'éther bromhydrique, est un liquide qui peut se polymériser en se transformant en cristaux fusibles à 125°.

L'eugénol fournit une petite quantité de vanilline par oxydation au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline.

line. Distillé avec de l'acide iodhydrique, il donne par réduction de l'iodure de méthyle et une résine rouge; fondu avec de la potasse caustique, il fournit de l'acide acétique et de l'acide protocatéchi que.

L'essence de girofle, qui se prépare surtout en Hollande, est très souvent falsifiée. On y ajoute de l'alcool, de la teinture de girofle, des huiles fixes, de l'essence de térébenthine.

Rien de plus facile que de reconnaître l'alcool, puisqu'il suffit de saturer l'essence par de la potasse et de distiller au-dessous de 100°. La même opération peut mettre sur la voie d'une falsification par l'essence de térébenthine.

S'il s'agit d'une huile fixe, on traite par l'eau, qui précipite l'essence, tandis que l'huile vient se rassembler à la surface. On peut aussi se servir d'alcool à 80°, qui dissout l'essence et laisse l'huile fixe comme un résidu.

III. Essence d'amandes amères.

(Aldéhyde benzoïque.)

Tourteau récent d'amandes amères.....	40 kilog.
Eau.....	30 —

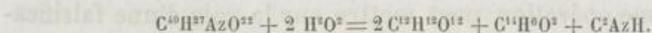
On réduit le tourteau en poudre, puis on le délaye dans l'eau froide de manière à obtenir un liquide bien homogène. On introduit le tout dans un alambic, on monte l'appareil et on ne commence la distillation qu'après 24 heures. On distille alors au moyen d'un courant de vapeur d'eau que l'on fait arriver au fond de la cucurbite au moyen d'un tube communiquant avec une chaudière contenant de l'eau en ébullition. Lorsque le produit distillé cesse d'être très odorant, on arrête l'opération.

On sépare l'huile volatile de l'eau aromatique; on verse celle-ci dans la cucurbite d'un petit alambic et on procède à une nouvelle distillation: au début, il se sépare une certaine quantité d'huile volatile que l'on recueille et que l'on mélange avec le produit obtenu en premier lieu.

Pettenkofer a modifié ce procédé de la manière suivante: On concasse les amandes et on les soumet à l'action de la presse pour les priver de l'huile fixe qu'elles contiennent. Les gâteaux obtenus

sont broyés à l'eau bouillante, sauf $\frac{1}{8}$ environ que l'on ajoute ensuite au mélange refroidi. On laisse le tout en contact pendant 12 heures avant de procéder à la distillation. Il reste encore assez d'émulsine pour décomposer toute l'amygdaline.

Quoi qu'il en soit, une macération préalable est toujours nécessaire pour obtenir ce dernier résultat, qui se traduit par la formation de glucose, d'essence d'amandes amères et d'acide cyanhydrique aux dépens de l'amygdaline, sous la double influence de l'eau et de l'émulsine :



La présence d'une quantité d'eau suffisante est également nécessaire, car l'expérience démontre que la réaction est entravée dans une solution aqueuse saturée d'essence. Enfin, il ne faut pas oublier que cette dernière est assez soluble dans l'eau ; aussi la redistillation de l'eau aromatique, conseillée par Boutron et Robiquet, donne-t-elle toujours un produit plus abondant.

Il résulte de ce qui précède que l'essence d'amandes amères brute ne peut être pure et qu'elle renferme nécessairement une notable quantité d'acide cyanhydrique, ce qui la rend très vénéneuse.

On a proposé de la purifier par distillation fractionnée en se basant sur la grande différence qui existe entre les points d'ébullition de l'acide cyanhydrique (26°,5) et de l'essence (179°,5) ; ou bien de la redistiller, après l'avoir laissée en contact avec de l'oxyde mercurique délayé dans un peu d'eau ; ou enfin de la traiter par de l'hydrate de chaux, puis de la distiller sur une solution concentrée de perchlorure de fer.

Pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, le meilleur moyen consiste à l'agiter avec une solution concentrée de bisulfite de soude, à laver la combinaison cristalline qui en résulte avec un peu d'eau froide, avant de la décomposer par une lessive de soude caustique ; l'essence se sépare et on la rectifie après l'avoir mise en digestion avec du chlorure de calcium fondu.

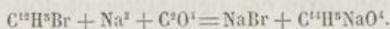
L'essence d'amandes amères est alors constituée par un seul corps bien défini, le *benzylal* ou *aldéhyde benzoïque* :



On a préparé le benzylal par synthèse au moyen du toluène. On transforme ce carbure en toluène bichloré que l'on traite ensuite par de l'oxyde mercurique :



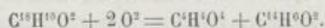
On pourrait même le former par synthèse totale en partant des éléments : on chauffe l'acétylène, ce qui donne la benzine ; on fait réagir sur la benzine monobromée un courant d'acide carbonique en présence du sodium, ce qui fournit du benzoate de sodium :



On transforme ce sel alcalin en benzoate de chaux que l'on distille avec du formiate de chaux, selon la méthode de Piria :



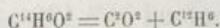
En oxydant avec précaution l'alcool cinnamique par l'acide azotique, on obtient également de l'aldéhyde benzoïque :



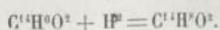
L'essence d'amandes pure est un liquide incolore, non vénéneux, d'une saveur brûlante, d'une densité de 1,05, bouillant à 179°,5.

Elle se dissout dans 30 parties d'eau ; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

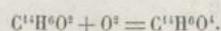
Elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on la fait passer dans un tube chauffé au rouge et contenant de la pierre ponce, elle se dédouble en oxyde de carbone et en benzine :



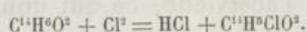
En présence de l'hydrogène naissant, dans de l'acide chlorhydrique étendu additionné de sodium, par exemple, elle absorbe l'hydrogène et se transforme en alcool benzylique :



A air libre elle absorbe lentement l'oxygène et se convertit en acide benzoïque :

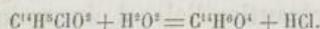


Sous l'influence du chlore sec, elle donne un produit de substitution, avec formation d'acide chlorhydrique :

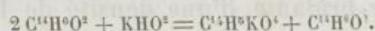


On connaît des combinaisons analogues avec le brome, l'iode, le cyanogène.

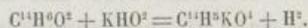
Le chlorure de benzoyle est peu stable et doit être considéré, non comme une combinaison de chlore avec un radical hypothétique, mais comme résultant de l'union de l'acide benzoïque avec l'acide chlorhydrique, moins les éléments de l'eau; de fait, sous l'influence de ce dernier liquide on reproduit les deux générateurs :



Lorsque l'on fait réagir sur l'aldéhyde benzoïque une dissolution alcoolique de potasse caustique, elle se change en benzoate et en alcool benzylique :



Avec une solution aqueuse on obtient seulement un benzoate alcalin :



Le cyanure de potassium, dissous dans l'alcool, jouit de la curieuse propriété de la polymériser et de la transformer en *benzoïne*, corps cristallisable qui ne fond qu'à 120°.

Abandonnée pendant quelques jours avec de l'ammoniaque aqueuse, elle forme de l'*hydrobenzamide*; avec de l'ammoniaque alcoolique, de l'*amarine*. Enfin, le perchlorure de phosphore la transforme en chlorobenzol, et l'acide sulfhydrique en hydrure de sulfobenzyle.

L'essence d'amandes amères est souvent falsifiée, soit avec de l'alcool, soit avec de la nitrobenzine ou essence de mirbane.

L'alcool se reconnaît aisément par les moyens ordinaires.

Pour déceler la nitrobenzine, on chauffe graduellement dans un tube à essai deux ou trois grammes d'essence avec un peu de potasse caustique solide : le mélange prend seulement une couleur jaune, si l'essence est pure, et une coloration rouge brun s'il y a de la nitrobenzine (Bourgoin).

Pour doser quantitativement la nitrobenzine, j'ai conseillé la marche suivante : on ajoute à un poids déterminé d'essence, 15 grammes par exemple, une solution concentrée de bisulfite de soude ; on agite, puis on ajoute de l'éther et on agite de nouveau ; l'éther décanté laisse à l'évaporation la nitrobenzine, que l'on pèse dans une petite capsule tarée.

Rien de plus simple maintenant que de s'assurer de la nature de ce résidu. On en met quelques gouttes dans une petite cornue avec de la limaille de fer et de l'acide acétique ; on distille, on sature le produit distillé avec un peu de chaux éteinte et on ajoute dans le liquide filtré une solution étendue d'hypochlorite de soude : la nitrobenzine, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se convertit en aniline qui prend une coloration bleue caractéristique dès qu'elle est en contact avec l'hypochlorite.

IV. Essence de roses.

L'essence de Roses s'extrait des pétales de roses pâles, *R. Centifolia*, *Moschata*, *Sempervirens*, etc.

Pour l'obtenir, on distille des fleurs fraîches, 10 kilogrammes par exemple, avec de l'eau, de manière à recueillir 20 à 25 kilogrammes d'eau de rose ; on redistille cette dernière et on reçoit le produit dans un flacon à col étroit : il se sépare dans ce dernier une petite couche huileuse qui n'est autre chose que l'essence de roses.

Sa composition est encore peu connue. On sait seulement qu'elle est formée d'un principe solide et d'une huile oxygénée.

Le principe solide est un carbure d'hydrogène qui paraît appar-

tenir à la série des carbures éthyléniques. Il fond vers 35° ; il est très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther et le chloroforme, insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque.

L'étude du principe oxygéné est encore à faire.

L'essence de roses se présente sous forme d'une masse butyreuse composée de feuillettes transparents, cristallins. Son point de fusion est variable suivant la provenance : recueillie en Angleterre ou dans le nord de la France, elle fond au voisinage de 30° et elle contient environ la moitié de son poids de carbure d'hydrogène ; préparée dans le Midi, elle fond vers $21-23^{\circ}$, tandis que celle qui nous vient de Turquie, laquelle ne contient guère que 7 à 8 p. 100 de stéaroptène, fond entre 16° et 18° .

L'essence de roses est d'un prix très élevé ; aussi est-elle souvent falsifiée.

La fraude la plus commune consiste dans l'addition d'essence de *Pélargonium* ou de *Géranium*, appelée encore essence de *rose d'Afrique*, essence de bois de Rhodes, que l'on ajoute avant ou après la distillation.

Pour reconnaître la fraude, on examine le point de fusion dans un très petit tube à essai ou mieux dans un petit flacon ; l'essence pure doit se solidifier en dix minutes dans un bain d'eau maintenu à la température de 15° .

A la chaleur de la main, la masse solide et transparente se liquéfie lentement en présentant jusqu'à la fin des paillettes cristallisées. Est-elle additionnée d'essence de géranium, dès qu'elle commence à se liquéfier elle s'empâte, présente l'aspect d'une bouillie épaisse, et non celui d'une substance cristalline. Il y a également absence d'apparence cristalline lorsque la fraude est due à de l'acide stéarique.

Guibourt a préconisé, pour arriver au même but, des essais par l'acide sulfurique concentré, la vapeur d'iode et la vapeur nitreuse, réactifs qui n'altèrent pas sensiblement l'essence de rose dans son odeur et dans sa couleur, mais qui donnent, selon lui, des colorations brunes avec les essences de géranium et de bois de Rhodes.

CHAPITRE IV

ALCOOLATS

Les *alcoolats* sont des médicaments que l'on prépare en distillant l'alcool sur une ou plusieurs substances médicamenteuses. Ils sont dits *simples* dans le premier cas, *composés* dans le second.

Autrefois ces préparations, qui étaient plus usitées et beaucoup plus nombreuses qu'aujourd'hui, portaient les noms les plus divers : *Esprits, Baumes, Eaux, Essences, Quintessences, Gouttes, Élixirs, etc.*, noms qui ont été également appliqués aux teintures alcooliques. Ces dénominations, ordinairement inexactes, sont au moins inutiles. Le mot *alcoolat* suffit et doit être seul employé.

Pour les obtenir, on se sert d'alcool pur, mais à différents degrés de concentration. Comme pour les alcoolés, le codex de 1866 prescrit les trois degrés suivants :

90° — 80° — 60°.

L'alcool très concentré ne sert guère que pour l'eau de Cologne, et l'alcool faible pour l'eau vulnérable spiritueuse; l'alcool à 80° entre dans la préparation de tous les alcoolats simples et dans celle de la plupart des alcoolats composés. Il ne faut pas oublier qu'il bout à une température d'autant plus basse qu'il est plus concentré, et que, d'autre part, les huiles volatiles ont un point d'ébullition élevé; aussi, dans beaucoup d'alcoolats simples, comme dans ceux de Romarin, de Menthe, de Lavande, et en gé-

néral de toutes les Labiées, prescrit-on l'addition de l'eau distillée correspondante, afin de favoriser le passage des essences à la distillation et d'obtenir des produits plus chargés.

Les substances médicamenteuses sont employées à l'état frais, parce qu'elles sont alors plus aromatiques. On y fait entrer cependant quelques matières sèches, notamment les produits exotiques.

Rien n'est plus varié que la nature des matériaux qui forment la base des alcoolats. On y fait entrer des feuilles, des fleurs, des fruits, des écorces, des racines, des substances résineuses, des sels et même des substances animales. Baumé a fait observer avec raison qu'il convient de supprimer toutes celles qui ne peuvent rien fournir à la distillation. Toutefois il faut remarquer que telle substance inerte par elle-même peut donner naissance, à la suite d'une double décomposition, à un produit volatil. Dans l'alcoolat aromatique de Sylvius, par exemple, le carbonate de potassium, corps fixe, donne, en réagissant sur le sel ammoniac, du carbonate d'ammoniaque qui passe à la distillation.

Les règles à suivre pour préparer les alcoolats sont très simples.

D'abord, les substances doivent être convenablement divisées, à l'exception toutefois des fruits charnus et des plantes à tissu délicat, comme les fleurs; ensuite, il faut toujours procéder par une macération préalable qui peut être prolongée pendant une semaine, mais qui est en moyenne de quatre jours; enfin, la distillation doit être faite au bain-marie, pour éviter toute odeur empyreumatique.

Tantôt on retire toute la partie spiritueuse, comme dans les alcoolats d'anis, d'orange, de cannelle, etc.; tantôt seulement les $\frac{5}{6}$ de l'alcool prescrit, pour les alcoolats des Labiées, par exemple; ou même seulement les $\frac{2}{3}$, comme l'indique le Codex dans l'alcoolat vulnéraire.

En vue d'avoir des médicaments plus chargés, on a proposé la cohobation, c'est-à-dire de redistiller le produit sur de nouvelles plantes; mais cette modification n'a pas été adoptée.

Lachambre (de Dieppe) préconise un autre moyen: après avoir retiré les quatre cinquièmes de l'alcool, il ajoute de l'eau au résidu; il distille de manière à obtenir un hydrolat laiteux qu'il

ajoute par petites parties au produit obtenu en premier lieu, tant que la transparence n'est pas troublée.

Pour les plantes à odeur fugace, comme le seringa, le jasmin, la tubéreuse, l'héliotrope, qui ne cèdent presque rien à la distillation, on a imaginé des méthodes spéciales pour amener la dissolution des principes odorants dans l'alcool.

On amoncelle des fleurs que l'on sépare par couches au moyen d'étoffes de laine imprégnées d'huile d'olive ou de lin; on comprime légèrement la masse. Toutes les vingt-quatre heures on renouvelle les fleurs, jusqu'à ce que l'huile soit suffisamment chargée; on lave alors les étoffes avec de l'alcool et on soumet celui-ci à la distillation.

Guibourt préfère exposer le produit à l'action d'un mélange réfrigérant; l'huile se solidifie, se précipite au fond du flacon, tandis que l'alcool qui surnage est simplement décanté. On a aussi proposé de se servir d'étoffes imprégnées d'un mucilage de gomme, puis de traiter par de l'alcool le mucilage chargé d'huile essentielle; celle-ci se dissout dans le menstrue, tandis que celle-là se précipite.

Les Indiens, pour obtenir des essences, des huiles odorantes ou des préparations analogues aux alcoolats, disposent sur un lit de fleurs des semences de *tel* ou de *sésame*; ils alternent ainsi les couches et recouvrent le tout d'une toile qui permet de comprimer la masse. Ils renouvellent les fleurs en conservant les mêmes semences qui finissent par se gonfler; lorsqu'elles sont suffisamment chargées, ils en expriment l'huile aromatique, qui peut être employée en nature ou traitée par l'alcool.

D'après leur mode même de préparation, les alcoolats sont incolores et transparents; leur odeur est plus ou moins agréable, moins prononcée toutefois que celle des hydrolats correspondants.

Bien que préparés au bain-marie, ils ne présentent pas de suite la suavité qu'ils acquièrent plus tard. Pour les vieillir en quelque sorte, on a proposé l'application du froid, mais il est encore préférable de les conserver pendant quelque temps avant de les utiliser.

Les alcoolats sont peu chargés de principes médicamenteux. Ils renferment surtout des huiles essentielles; parfois des acides

organiques, comme l'acide formique dans l'eau de Magnanimité ; ou encore des matières salines, comme le carbonate d'ammoniac dans l'esprit de Sylvius.

Ce sont des préparations qui se conservent bien, à la condition toutefois de les renfermer dans des flacons bien bouchés, à l'abri de la lumière, afin d'éviter d'une part l'acétification de l'alcool, de l'autre l'altération des huiles essentielles.

Les alcoolats simples les plus usités sont ceux d'Orange, de Romarin, de Cannelle et d'Anis.

Parmi les alcoolats composés, citons : l'alcoolat Vulnéraire ou eau Vulnéraire spiritueuse ; l'alcoolat de Cochléaria ou Esprit de Cochléaria, le baume de Fioraventi ; l'alcoolat de Mélisse, vulgairement *Eau de Mélisse des Carmes* ; l'alcoolat aromatique ammoniacal et l'eau de Cologne.

I. Alcoolats simples

ALCOOLAT D'ÉCORCES D'ORANGE.

Esprit d'orange

Zestes frais d'orange.....	1000 grammes
Alcool à 80°.....	6000 —

Après deux jours de macération on distille au bain-marie, de manière à retirer toute la partie spiritueuse.

ALCOOLAT DE ROMARIN

Esprit de Romarin

Feuilles récentes de romarin.....	1000 grammes
Alcool à 80°.....	3000 —
Eau distillée de romarin.....	1000 —

On fait macérer pendant quatre jours et on distille au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait obtenu :

Alcoolat de romarin.....	2500 grammes
--------------------------	--------------

On prépare de la même manière les alcoolats ou esprits de :

Basilic	Menthe crépue
Hysope	Menthe poivrée

ALCOOLATS COMPOSÉS.

429

Lavande	Pouliot
Marjolaine	Sauge
Mélisse	Thym, etc.

Ainsi que ceux de toutes les autres Labiées et des plantes aromatiques analogues.

ALCOOLAT DE CANNELLE
Esprit de cannelle.

Cannelle de Ceylan.....	1000 grammes
Alcool à 80°.....	8000 —

On réduit la cannelle en poudre grossière ; on la fait macérer dans l'alcool pendant quatre jours, puis on distille au bain-marie, de manière à retirer toute la partie spiritueuse.

On opère de la même manière avec les produits suivants :

Angélique	Bois de Rhodes	Macis
Acore	Genièvre	Muscades
Badiane	Girofle	Sassafras

ALCOOLAT D'ANIS
Esprit d'anis

Seminoïdes d'anis....	1000 grammes
Alcool à 80°.....	8000 —

Après deux jours de macération, on distille au bain-marie et on retire presque la totalité de l'alcool employé.

On prépare semblablement les alcoolats ou esprits de :

Carvi	Fenouil
Coriandre	Piment

et des autres fruits des Ombellifères.

L'alcoolat d'anis composé se prépare avec parties égales de fruits d'anis et d'angélique (Lond.)

II. Alcoolats composés

ALCOOLAT DE COCHLÉARIA
Esprit ardent de Cochléaria

Feuilles fraîches de Cochléaria.....	3000 grammes
Racines fraîches de Raifort.....	1000 —
Alcool à 80°.....	3500 —

On pile le cochléaria avec le raifort coupé en tranches minces; on met le tout avec l'alcool dans un bain-marie; après deux jours de macération, on recueille par distillation :

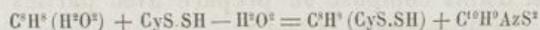
Alcoolat de Cochléaria..... 3000 grammes.

Ce médicament est caractérisé par la présence d'huiles volatiles sulfurées. Chose curieuse, ces huiles ne préexistent pas dans les végétaux antiscorbutiques, mais se développent seulement au contact de l'eau. De là la nécessité de se servir de plantes fraîches, de les contuser convenablement et de faire une macération préalable avant de distiller. En négligeant ces précautions, on s'expose à obtenir un médicament à peu près inerte.

Il se dépose parfois, dans l'alcoolat de cochléaria, un stéaroptène inodore, à saveur brûlante, répandant sous l'action de la chaleur une forte odeur de raifort. Baumé y a observé un dépôt de soufre et Lepage, plus récemment, a fait la même remarque. Mais ce fait ne nous éclaire en rien sur la véritable nature de huiles essentielles.

Le cochléaria, *Cochlearia officinalis*, fournit, lorsqu'on le pile, une petite quantité d'essence sulfurée qui a été étudiée par W. Hoffmann.

D'après ce savant, elle est différente de l'essence de moutarde, avec laquelle elle a été confondue. Elle bout à 161-163°, donne avec l'ammoniaque de beaux cristaux d'une thiosinamine qui fond à 134°, soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après son analyse, aussi que celle de son dérivé ammoniacal, elle représente l'essence de moutarde de la série butylique :



Comme il existe quatre alcools butyliques isomères, il fallait établir par expérience auquel de ces corps correspond l'essence de cochléaria.

Ce n'est pas à l'alcool isobutylique, car la thiosinamine isobutylique fond à 97°:

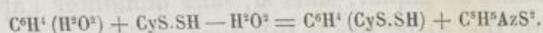
La butylamine normale, dérivée de l'alcool butylique normal de Liében et rossi, donne une thiosinamine fusible à 79.

L'alcool butylique tertiaire ou *triméthylcarbinol* ne peut être transformé en amine, ni à l'aide d'un cyanate, ni par l'action de l'ammoniaque alcoolique.

Mais la synthèse devient possible lorsqu'on prend pour point de départ l'alcool butylique secondaire. L'iodure de cet alcool est préparé à l'aide de l'érythrite, d'après le procédé de Luynes, puis transformé en butylamine secondaire.

L'essence de moutarde butylique secondaire, qui dérive de cette dernière, bout vers 160°, donne une thiosinamine qui fond vers 133° et possède enfin l'odeur de l'essence de cochléaria; celle-ci est donc bien l'essence de moutarde de l'alcool butylique secondaire.

Quant à l'essence de Raifort, on admet qu'elle est identique avec l'essence de moutarde, qui est, comme on sait, l'éther allylsulfocyanique :



C'est ce qui explique pourquoi Lepage a pu, non sans raison, proposer la racine de Raifort comme succédané de la moutarde noire.

ALCOOLAT DE FIORAVENTI

Térébenthine du Mélèze.....	500 grammes
Résine élemi, Tacamaque, succin, styrax, Galbanum, Myrrhe, B. de laurier aa.....	100 —
Aloès. — Racines de Galanga, de Gingembre et de Zédoaire. — Cannelle de Ceylan. — Girofle. — Muscades. — Feuilles de Dictame de Crête aa.	50 —
Alcool à 80°.....	3000 —

On réduit en poudre grossière les racines, ainsi que la cannelle, les giroffes, les muscades et les baies de laurier; on laisse macérer ces substances dans l'alcool pendant quatre jours; on ajoute ensuite le succin pulvérisé, les résines, les gommés-résines, le styrax et la térébenthine; après deux jours de contact on distille au bain-marie, jusqu'à ce que l'on ait obtenu :

Alcoolat de Fioraventi..... 2500 grammes.

Fioraventi, l'inventeur de ce remède, effectuait l'opération dans

une cornue. Après avoir retiré toute la partie spiritueuse, il augmentait le feu, ce qui lui donnait alors un liquide huileux, citrin, constituant son *baume huileux*; puis, élevant encore la température, il obtenait une huile brune formant son *baume noir*. Ces deux derniers produits sont maintenant inusités.

En réduisant l'opération à sa première partie, comme l'indique le Codex, il reste encore l'inconvénient du nettoyage de l'alambic, notamment du bain-marie, dans lequel restent comme résidu des matières résineuses fort adhérentes dont on ne peut guère se débarrasser qu'en recourant à l'étamage du vase. Pour éviter ces désagréments, Mayet a proposé de coller dans le bain-marie une feuille de papier, mais ce moyen n'est pas toujours très efficace. Si on colle deux feuilles de papier au lieu d'une, on s'expose à entraver la distillation, même lorsque l'eau de l'alambic est en pleine ébullition, effet dû évidemment au peu de conductibilité de la double feuille de papier. Mais si, sans démonter l'appareil, on introduit une tige de fer par la tubulure supérieure du chapiteau, de manière à détacher un lambeau de papier, la distillation s'accomplit alors avec sa régularité ordinaire.

EAU DE COLOGNE

Huiles volatiles de Bergamote.....	} aa	100	grammes
— de citron.....			
— de cédrat.....	} aa	50	—
— de lavande.....			
— de fleurs d'oranger.....			
— de romarin.....			
— de cannelle.....	25	—	
Alcoolat de romarin.....	1000	—	
— de mélisse composé.....	1500	—	
Alcool à 90°.....	12000	—	

On fait dissoudre les huiles essentielles dans l'alcool, on ajoute les deux alcoolats et on laisse en contact pendant 8 jours. On distille au bain-marie, jusqu'à ce que l'on ait recueilli les quatre cinquièmes du mélange employé.

Dans beaucoup de formulaires, on supprime la distillation et on dissout simplement les essences dans l'alcool; mais, outre que la préparation est plus ou moins colorée, elle est toujours beaucoup moins suave.

Depuis J.-M. Farina, on peut dire que les formules qui ont été données de cette préparation ont varié à l'infini, ce qui, en somme, a peu d'importance, puisque cet alcoolat n'est guère usité que pour la toilette.