

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

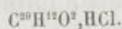
ne se concrète plus par le froid et est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

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.

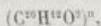
Cette étude a été reprise en 1841 par M. Cahours, qui a démontré que l'essence d'anis est formée d'un carbure d'hydrogène de la formule $C^{20}H^{16}$ et d'un composé oxygéné, l'anéthol que l'on, rencontre dans d'autres Ombellifères, comme le fenouil.

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*,



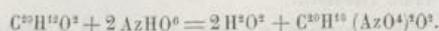
produit polymère, fusible au-dessus de 100° , cristallisable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther.

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° .

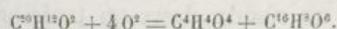
Mais, de toutes les réactions qui s'appliquent à l'anéthol, la plus remarquable sans contredit est celle de l'acide azotique, parce

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

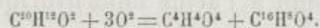
Traité par l'acide azotique à 1,42, l'anéthol est vivement attaqué avec dégagement de vapeurs rutilantes et formation d'un composé binitré :



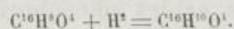
Avec un acide moins concentré, la molécule s'oxyde régulièrement et se dédouble en deux acides qui appartiennent, l'un à la série grasse, l'acide acétique, l'autre à la série anisique, l'acide anisique :



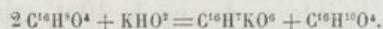
Enfin, lorsque l'acide azotique est très étendu, l'oxydation est moins profonde, et on obtient seulement, avec l'acide acétique, l'aldéhyde anisique :



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 :

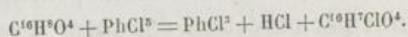


L'alcool anisique cristallise en belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 23°, distillant sans altération vers 250°. Sa saveur est brûlante, son odeur rappelle celle de l'anis. Sous l'influence du noir de platine et de l'acide azotique étendu, il s'oxyde aisément en formant d'abord de l'aldéhyde,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

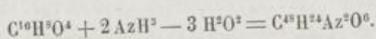
L'aldéhyde anisique est liquide, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique, rappelant celle du foin. Elle bout à 253-255°; elle est peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans

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 ;



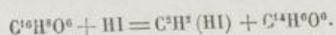
Abandonnée dans un flacon bouché avec quatre ou cinq fois son volume d'ammoniaque, elle donne naissance à des cristaux brillants qui constituent l'*anishydramide*, corps analogue à l'hydrobenzamide :



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

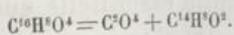
L'acide anisique, à l'état de pureté, est solide, incolore, inodore, cristallisable en longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat. Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose par refroidissement à l'état cristallisé ; il est, par contre, très soluble 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 :



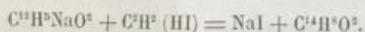
L'acide anisique est donc un éther-acide, l'acide méthylparaoxybenzoïque, isomérique avec l'éther méthylsalicylique ou essence de *Gaultheria procumbens*.

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..... | $C^{16}H^{10}O^4$. |
| L'aldéhyde — | $C^{16}H^8O^4$. |
| L'acide — | $C^{16}H^6O^6$. |

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 protocatéchique.

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 — |

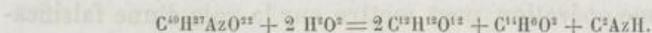
On réduit le tourteau en poudre, puis on le délaye dans l'eau froide de manière à obtenir un liquide bien homogène. On introduit le tout dans un alambic, on monte l'appareil et on ne commence la distillation qu'après 24 heures. On distille alors au moyen d'un courant de vapeur d'eau que l'on fait arriver 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 :



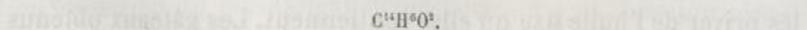
La présence d'une quantité d'eau suffisante est également nécessaire, car l'expérience démontre que la réaction est entravée dans une solution aqueuse saturée d'essence. Enfin, il ne faut pas oublier que cette dernière est assez soluble dans l'eau ; aussi la redistillation de l'eau aromatique, conseillée 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.

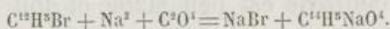
L'essence d'amandes amères est alors constituée par un seul corps bien défini, le *benzylal* ou *aldéhyde benzoïque* :



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 :



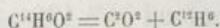
En oxydant avec précaution l'alcool cinnamique par l'acide azotique, on obtient également de l'aldéhyde benzoïque :



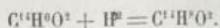
L'essence d'amandes pure est un liquide incolore, non vénéneux, d'une saveur brûlante, d'une densité de 1,05, bouillant à 179°,5.

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

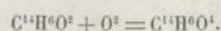
Elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on la fait passer dans un tube chauffé au rouge et contenant de la pierre ponce, elle se dédouble en oxyde de carbone et en benzine :



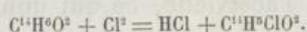
En présence de l'hydrogène naissant, dans de l'acide chlorhydrique étendu additionné de sodium, par exemple, elle absorbe l'hydrogène et se transforme en alcool benzylique :



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

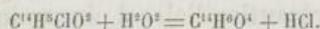


Sous l'influence du chlore sec, elle donne un produit de substitution, avec formation d'acide chlorhydrique :

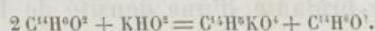


On connaît des combinaisons analogues avec le brome, l'iode, le cyanogène.

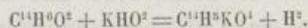
Le chlorure de benzoyle est peu stable et doit être considéré, non comme une combinaison de chlore avec un radical hypothétique, mais comme résultant de l'union de l'acide benzoïque avec l'acide chlorhydrique, moins les éléments de l'eau; de fait, sous l'influence de ce dernier liquide on reproduit les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