



Section de l'Ingénieur

-G.-F. JAUBERT

PARFUMS COMESTIBLES

GAUTHIER-VILLARS

MASSON ET C^{ie}

ENCYCLOPEDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

Section du Biologiste

MM.	MM.	MM.
Arloing (S.).	Desmoulins (A.).	Letulle.
Arsouval (d').	Dubreuilh (W.).	L'Hôte.
Artault.	Dutil.	Loubié (H.).
Auvard.	Duval (Mathias).	Loverdo (J. de).
Azoulay.	Ehlers.	Magnan.
Baillet (Gilbert).	Etard.	Malpeaux.
Rar.	Fabre-Domergue.	Martin (A.-J.).
Barré (G.).	Faisans.	Martin (Od Ion).
Bartolienny.	Féré.	Maurange (G.).
Bauhy.	Florand.	Mayrier.
Baudouin (M.).	Filhol (H.).	Mégnin (P.).
Bazy.	Foex.	Merkten.
Beauregard (H.).	François-Franck (Ch)	Meunier (Stanislas)
Beille.	Galippe.	Meunier (Victor).
Bérard (L.).	Gasser.	Meyer (Dr).
Bergé.	Gautier (Armand).	Monod.
Bergonié.	Gérard-Marchant.	Moussous.
Bérillon.	Gilbert.	Napras.
Berne (G.).	Girard (A.-Ch.).	Nocard.
Berthault.	Giraudeau.	Noguès.
Blanc (Louis).	Girod (P.).	Olivier (Ad.).
Bodin (E.).	Gley.	Olivier (L.).
Bonnaire.	Gombault.	Ollier.
Bonnier (P.).	Grancher.	Orschansky.
Brault.	Gréhan (N.).	Peraire.
Brissaud.	Hallion.	Perrier (Edm.).
Broca.	Hanot.	Pettit.
Brocq.	Hartmann (H.).	Peyrot.
Bron.	Henneguy.	Poix.
Brun (H. de).	Hénocque.	Polin. ?
Budin.	Houdaille.	Pouchet (G.).
Carmon.	Jacquet (Lucien).	Pozzi.
Castex.	Joffroy.	Prillieux.
Catrin.	Kayser.	Ravaz.
Cazal (du).	Köhler.	Reclus.
Cazenève.	Labat.	Rénon (L.).
Chantemesse.	Labit.	Reuterer.
Charin.	Lalesque.	Roché (G.).
Charvet.	Lambling.	Roger (H.).
Chatin (J.).	Lamy.	Roux.
Collet (J.).	Landouzy.	Roule (L.).
Cornevin.	Langlois (P.).	Ruault.
Courtet.	Lannelongue.	Schlossing fils.
Cozette.	Lapersonne (de).	Ségias.
Cristiani.	Larbalétrier.	Sérieux.
Critzman.	Laulanié.	Tissier (Dr).
Cuénot (L.).	Lavarenne (de).	Thoulet (J.).
Dallemagne.	Laveran.	Trouessart.
Dastre.	Lavergne (Dr).	Trousseau.
Dehérain.	Layet.	Vallon.
Delobel.	Le Dantec.	Vanverts (J.).
Delorme.	Legry.	Weill-Mantou (J.).
Demmier.	Lemoine (G.).	Weiss (G.).
Demélin.	Lermoyez.	Winter (J.).
Dénucé.	Lesage.	Wurtz.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

JAUBERT — Les Parfums comestibles

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; L. Isler, Secrétaire
général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 256 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LES

PARFUMS COMESTIBLES

PAR

GEORGE F. JAUBERT

Directeur de la *Revue générale
de Chimie pure et appliquée*

Docteur ès Sciences

Ancien préparateur de Chimie à l'École Polytechnique

PARIS

GAUTHIER-VILLARS,

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

*OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPÉDIE*

- I. L'Industrie du goudron de houille.**
- II. L'industrie des matières colorantes azoïques.**
- III. Matières odorantes artificielles.**
- IV. Produits aromatiques, artificiels et naturels.**
- V. Les Parfums comestibles.**
- VI. La Garance et l'Indigo.**

PRÉFACE

Ce volume sur les *Parfums comestibles*, quoique formant un tout bien délimité, est une suite naturelle de deux autres Aide-Mémoire parus dans cette Encyclopédie :

Les matières odorantes artificielles et *Les Produits aromatiques*.

Ce petit livre contient des données aussi complètes que possible sur les nombreuses matières odorantes qui trouvent de jour en jour un emploi plus étendu dans les industries si importantes de la confiserie, de la pâtisserie et de la distillerie.

La vanille artificielle ou vanilline, a pris, dans cette branche de l'activité humaine, une place tout à fait prépondérante ; aussi a-t-elle été étudiée en détail dans ce volume, avec toutes les indications se rapportant à la littérature chimique la concernant, littérature qui devient toujours plus considérable.

Il a été donné, en outre, un extrait de la plupart des brevets concernant cette substance ; de même pour l'héliotropine ou héliotrope artificielle, ainsi que pour les matières premières utilisées pour la préparation de ces deux produits : l'eugénol et l'isoeugénol, et le safrol et l'isosafrol.

Ce volume contient encore des indications précises sur certaines matières odorantes qui, sans être, à proprement parler, des parfums comestibles, ont trouvé néanmoins un grand emploi en pharmacie, comme le thymol, la créosote, le gaiacol, l'apiol, etc.

Toutes les abréviations usitées dans ce volume sont celles employées par M. Beilstein, dans son *Lehrbuch der organischen Chemie* (3^e édition).

G. F. JAUBERT.

LES
PARFUMS COMESTIBLES

CHAPITRE PREMIER

ESSENCE DE POMMES,
FAUSSE ESSENCE D'AMANDES AMÈRES,
ESSENCES DE FRUITS,
ESSENCE DE MOUTARDE, ETC.

I. ESSENCE DE POMMES REINETTES

Chlorure de phénylnitroéthylène :



Ce dérivé s'obtient facilement en faisant passer un courant de chlore dans une solution chloroformique sèche de phénylnitroéthylène.



Par évaporation du solvant, il reste une huile épaisse à odeur pénétrante, rappelant à s'y méprendre, après dilution dans l'alcool, celle des

pommes reinettes et des roses rouges (*Rosa rubiginosa*).

Au bout de quelques heures, l'huile fait prise et donne de beaux cristaux sétacés, très solubles dans l'éther et le chloroforme. Ces cristaux sont fusibles à 30°.

Ce parfum de pommes reinettes se trouve dans le parfum des fleurs de l'*Agrimonia eupatorium* et dans toutes les parties, fleurs, feuilles et branches de l'*Agrimonia odorata*.

Le chlorure de phénylnitroéthylène rappelle un peu, en solution très diluée, l'odeur de l'essence de roses (*Rosa rubiginosa*). Son parfum est de beaucoup plus fin et recherché que celui du valérianate d'amyle (essence de pommes artificielle).

II. FAUSSE ESSENCE D'AMANDES

NITROBENZÈNE



Essence de mirbane. — Le nitrobenzène a été découvert en 1834, par Mitscherlich, en

nitrant le benzène ou l'acide benzoïque par l'acide nitrique. Quelques temps plus tard, Laroque et Collas, à Paris, entreprirent sa fabrication industrielle pour l'usage des parfumeurs et le mirent en vente sous le nom d'*essence de mirbane*. Enfin en 1847, Mansfield de Londres se réserva, par brevet, la fabrication du nitrobenzène au moyen du benzène retiré du goudron de houille.

Préparation. — On nitre directement le benzène au moyen d'un mélange d'acide sulfurique à 66° B^é et d'acide nitrique à 45° B^é, en ayant soin de bien refroidir et d'agiter continuellement. Cette opération se fait dans de grands cylindres en fonte de fer (rarement dans des récipients en grès) munis d'agitateurs de même métal. Les cylindres contiennent, en général, de 200 à 400 litres de manière à pouvoir opérer sur 80 à 100 kilogrammes de benzène à la fois.

Voici les proportions à employer :

Pour 100 kilogrammes de benzène pur, on prend 115 kilogrammes d'acide nitrique concentré et 160 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B^é. On ajoute lentement le mélange des acides en refroidissant de l'extérieur par un courant d'eau. L'opération dure huit à dix heures ; vers la fin, on laisse la température monter jusqu'à 80-90° C.

On soutire alors les acides en excès, puis on distille avec la vapeur d'eau le mélange de benzène et de nitrobenzène qui reste dans l'appareil.

Rendement. — 150 kilogrammes en partant de 100 kilogrammes de benzène (théorie : 157 kilogrammes).

Avec des benzènes moins purs, le rendement descend à 145 kilogrammes.

Propriétés. — Le nitrobenzène est un liquide faiblement coloré en jaune quand il est pur et fraîchement rectifié, il est fortement réfringent et possède un parfum qui rappelle celui de l'essence d'amandes amères. Il bout à 206-207° et se congèle à 3° en donnant de longues aiguilles. Son poids spécifique est de 1,2080 à 15°. Il est très peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide nitrique concentré, etc. Le nitrobenzène lui-même est un excellent dissolvant pour beaucoup de substances organiques. Le nitrobenzène est très volatil avec des vapeurs d'eau, 1 partie de nitrobenzène passe entièrement avec 6 parties de vapeur d'eau à une atmosphère de pression.

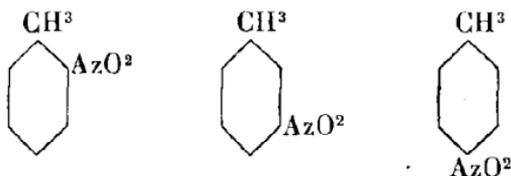
Action physiologique. — L'action physiologique du nitrobenzène a été étudiée par Grandhomme. D'après lui, les vapeurs du nitrobenzène agissent beaucoup plus rapidement que le ni-

trobenzène liquide, ce dernier ne produisant l'intoxication que six à vingt-quatre heures après avoir été ingéré. Sur 47 cas d'intoxication par le nitrobenzène relatés dans la littérature, 14 ont été mortels.

Le nitrobenzène se transforme, par réduction dans l'organisme, en aniline.

NITROTOLUÈNES, CH^3 . C^6H^4 . AzO^2

Essence de pseudomirbane. — Peut exister sous trois modifications isomères :



Orthonitrotoluène Métanitrotoluène Paranitrotoluène

L'orthonitrotoluène est *liquide*, tandis que les deux autres modifications sont *solides* à la température ordinaire.

Dans l'action de l'acide nitrique sur le toluène, il se forme les trois isomères ci-dessus, mais dans des proportions fort différentes ; ainsi la modification méta prend naissance en très petite quantité tandis que les dérivés ortho et para dominant.

D'après Rosenstiehl, il se forme 64,8 % de p-nitrotoluène quand l'acide employé se rapproche de la concentration HAzO^3 , tandis qu'avec

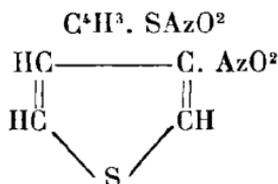
un acide de concentration faible, il se forme 66,7 % d'orthonitrotoluène.

Nölting et Forel ont observé qu'en nitrant le toluène seulement avec de l'acide nitrique, il se forme 66 % de para-nitrotoluène, tandis qu'en employant un mélange d'acides sulfurique et nitrique, on obtient 60 à 66 % d'orthonitrotoluène. C'est cette dernière combinaison (liquide) qui seule est employée en parfumerie sous le nom de *pseudomirbane*.

Préparation. — On emploie l'appareil en fonte dont on se sert pour la préparation du nitrobenzène. On mélange en refroidissant et en agitant : 100 kilogrammes de toluène, 100 kilogrammes d'acide nitrique à 44° B° et 150 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B°. Au bout de douze heures l'opération est terminée, elle est dite *réussie*, quand le nitrotoluène obtenu possède un poids spécifique de $D = 1,165$ soit 20° B°. Le rendement atteint 140 kilogrammes. On lave le produit brut avec de l'eau, puis avec un alcali et enfin on distille avec les vapeurs d'eau. On sépare les deux nitrotoluènes isomères par distillation fractionnée. Tout ce qui passe au-dessus de 230° est du paranitrotoluène presque pur qui cristallise par refroidissement. L'orthonitrotoluène liquide qui distille entre 222-223° constitue l'essence de *pseudomirbane*.

Les essences de mirbane *blanche* et *rouge* du commerce sont constituées par des mélanges en quantités variables d'ortho et de paranitrotoluène, souvent mélangés à des xylènes nitrés.

L'essence de mirbane rouge contient, en outre, une certaine quantité de *nitrothiophène*



Le nitrothiophène est un composé sulfuré qui cristallise en aiguilles fusibles à 44° et qui bout comme l'orthonitrotoluène, de 223-225° (corr.). Son odeur est *exactement* la même que celle du nitrobenzène, mais, à la lumière, il se colore peu à peu en rouge (essence de mirbane rouge). Il est insoluble à froid dans les alcalis, mais il s'y dissout à chaud en brun. Les savons à l'essence d'amandes amères parfumés au nitrobenzène brut (essence de mirbane rouge) se colorent avec le temps, et cette coloration provient de l'action des alcalis sur le nitrothiophène.

L'essence de mirbane est exclusivement employée en parfumerie pour falsifier l'essence d'amandes amères artificielle qui sert comme parfum comestible (aldéhyde benzoïque).

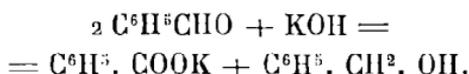
Voici comment on décèle, dans l'essence d'amandes amères, la présence d'essence de mirbane :

1° Le nitrobenzène traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ne donne aucune coloration.

L'aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères artificielle), dans les mêmes conditions, donne par contre une couleur cramoisie avec un pourtour jaunâtre (cette réaction se fait sur un verre de montre ou sur un disque de porcelaine).

2° On peut, par combustion avec du potassium et formation de cyanure puis de bleu de Prusse, décèler la présence d'azote dans le nitrobenzène.

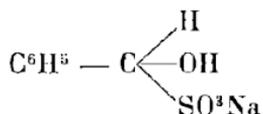
3° L'essence d'amandes amères traitée par une solution alcoolique de potasse, est transformée en benzoate de potasse et alcool benzylique (Cannizzaro) :



Cette même réaction appliquée à l'essence de mirbane donne une résine insoluble dans l'alcool et l'éther.

4° Si, dans un flacon bouché à l'émeri, on verse 5 centimètres cubes d'essence à essayer et 35 ou 40 centimètres cubes de solution de bisul-

fite de soude à 20 % de SO^2 , puis si l'on agite vivement et si l'on ajoute ensuite assez d'eau pour amener le volume à 50 centimètres cubes, on voit l'essence de mirbane se réunir à la surface tandis que l'aldéhyde benzoïque est entré en solution sous forme de combinaison bisulfite :



On peut alors extraire par le benzène l'essence de mirbane surnageante.

5° Lorsqu'on agite 1 gramme de l'essence à essayer avec 0^{cc},50 de potasse caustique pure et solide, l'essence prend, d'après Bourgoïn, une coloration jaunâtre qui vire rapidement au rougeâtre, puis au vert s'il y a de l'essence de mirbane.

6° L'essence de mirbane donne, par réduction, de l'aniline facile à caractériser par ses réactions colorées sûres et commodes.

Comme nous le voyons, le nitrobenzène de même que le nitrotoluène possède des réactions très caractéristiques, qui le font reconnaître et distinguer de l'essence d'amandes amères. Les odorats *exercés* font cette distinction d'emblée, l'odeur du nitrobenzène pur ressemblant beaucoup à celle de l'essence d'amandes amères,

mais aussi à celle de l'essence de canelle de Ceylan (aldéhyde cinnamique). Le nitrobenzène et le nitrotoluène possèdent à l'encontre de l'essence d'amandes amères une saveur tout d'abord sucrée puis brûlante et styptique.

Les essences de mirbane de basse qualité contiennent fort souvent une assez forte proportion de benzène qui a échappé à la nitration. Schimmel et C^{ie} (*Bericht*, 1891) ont analysé une essence de mirbane contenant 8 % d'hydrocarbures non nitrés.

III. ESSENCES ARTIFICIELLES DE FRUITS

Limités par le cadre de cet ouvrage, nous nous contenterons de donner simplement la composition de quelques essences de fruits les plus employées en pâtisserie, confiserie et distillerie.

Essence d'ananas. — L'essence d'ananas du commerce est préparée en mélangeant :

Alcool	100 ^{cm} ³
Chloroforme	1
Aldéhyde acétique.	1
Butyrate d'éthyle	5
Butyrate d'amyle	10
Glycérine	3

Essence d'abricot. — L'essence d'abricots est aussi un mélange. On la prépare comme suit :

Alcool	100 ^{cm} ³
Chloroforme	1
Butyrate d'éthyle	10
Valérianate d'éthyle	5
Enanthylate d'éthyle	1
Salicylate de méthyle	2
Butyrate d'amyle	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique	1
Glycérine	4

Essence de cerise.

Alcool	100 ^{cm} ³
Acétate d'éthyle	5
Benzoate d'éthyle	5
Enanthylate d'éthyle	1
Solution alcoolique d'acide ben- zoïque saturée à froid	1
Glycérine	3

Essence de citron.

Alcool	100 ^{cm} ³
Chloroforme	1
Nitrate d'éthyle	1
Aldéhyde acétique	2
Acétate d'éthyle	10
Valérianate d'amyle	10
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique	10
Solution alcoolique saturée à froid d'acide succinique	1
Glycérine	5

Essence de fraise.

Alcool	100 ^{cm} 3
Nitrate d'éthyle.	1
Acétate d'éthyle.	2
Formiate d'éthyle	1
Butyrate d'éthyle	5
Salicylate de méthyle.	1
Acétate d'amyle.	3
Butyrate d'amyle	2
Glycérine	2

Essence de framboise.

Alcool	100 ^{cm} 3
Nitrate d'éthyle.	1
Aldéhyde acétique.	1
Acétate d'éthyle.	5
Formiate d'éthyle	1
Butyrate d'éthyle	1
Benzoate d'éthyle	1
Céanthyrate d'éthyle.	1
Sébate d'éthyle	1
Salicylate de méthyle.	1
Acétate de méthyle	1
Butyrate d'amyle	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique.	5
Solution alcoolique saturée à froid d'acide succinique	1
Glycérine	4

Essence de griote.

Alcool	100 ^{cm} 3
Acétate d'éthyle.	10
Benzoate d'éthyle	5
Céanthyrate d'éthyle.	2
Solution alcoolique saturée à froid d'acide oxalique	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide benzoïque	2

Essence de groseille.

Alcool	100 ^{cm} 3
Aldéhyde acétique.	1
Acétate d'éthyle.	5
Benzoate d'éthyle	1
(Enanthylate d'éthyle.	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique.	5
Solution alcoolique saturée à froid d'acide succinique	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide benzoïque	1

Essence de melon.

Alcool	100 ^{cm} 3
Aldéhyde acétique.	2
Formiate d'éthyle	1
Butyrate d'éthyle	4
Valérianate d'éthyle	5
Sébate d'éthyle	10
Glycérine	3

Essence d'orange.

Alcool	100 ^{cm} 3
Chloroforme.	2
Aldéhyde acétique.	2
Acétate d'éthyle.	5
Formiate d'éthyle	1
Butyrate d'éthyle	1
Benzoate d'éthyle	1
Salicylate de méthyle.	1
Acétate d'amyle.	10
Essence d'orange	10
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique	1
Glycérine	10

Essence de poire.

Alcool	100 ^{cm} 3
Acétate d'éthyle.	5
Acétate d'amyle.	10
Glycérine	10

Essence de pêche.

Alcool	100 ^{cm} 3
Aldéhyde acétique.	2
Acétate d'éthyle	5
Formiate d'éthyle	5
Butyrate d'éthyle	5
Valérianate d'éthyle	5
Cénanthylate d'éthyle.	5
Sébate d'éthyle	1
Salicylate de méthyle.	2
Glycérine	5

Essence de pomme.

Alcool	100 ^{cm} 3
Chloroforme	1
Nitrate d'éthyle.	1
Aldéhyde acétique.	2
Acétate d'éthyle	1
Valérianate d'amyle	10
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique.	1
Glycérine	4

Essence de prune.

Alcool	100 ^{cm} 3
Aldéhyde acétique.	5
Acétate d'éthyle	5
Formiate d'éthyle	1
Butyrate d'éthyle	2
Cénanthylate d'éthyle.	4
Glycérine	8

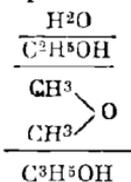
Essence de raisin.

Alcool	100 ^{cm³}
Chloroforme	2
Aldéhyde acétique.	2
Formiate d'éthyle	2
Enanthylate d'éthyle	10
Salicylate de méthyle.	1
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique.	5
Solution alcoolique saturée à froid d'acide succinique	3
Glycérine	10

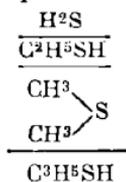
IV. ESSENCE DE MOUTARDE
ET MATIÈRES ODORANTES SULFURÉES
EN GÉNÉRAL

L'introduction d'un atome de soufre dans la molécule d'une substance inodore transforme, en général, cette dernière en matière odorante possédant presque toujours un parfum désagréable. Il en est de même de la substitution du soufre à l'oxygène.

Corps inodores



Corps odorants



De même, le groupe isosulfocyanique, CAz=S, peut aussi être classé au nombre des *odoro-*

gènes puissants. Introduit dans le radical allylique, il donne l'isosulfocyanate d'allyle,

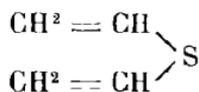


ou essence de moutarde noire.

Les matières odorantes sulfurées naturelles sont peu nombreuses, possèdent presque toujours une saveur âcre, forte et désagréable; il en est de même de leur parfum.

Les combinaisons sulfurées ont été décelées dans un grand nombre d'espèces végétales. Ainsi, dans les essences de moutarde blanche et noire, dans l'essence d'ail, dans l'essence de radis, de raifort, de cresson, dans les essences de cochléaria, de capucine, d'ail des ours, de réséda (racine), d'asa fœtida, etc.

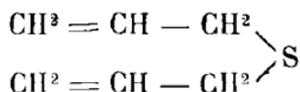
Sulfure de vinyle (*Essence d'ail des ours*).



— Ce sulfure est le principal constituant de l'essence d'ail des ours (*Allium ursinum*). On l'obtient en distillant la plante avec de l'eau, et rectifiant après dessiccation sur du chlorure de calcium ⁽¹⁾. Le sulfure de vinyle présente une odeur forte, il distille à 101° et possède une densité de 0,9125.

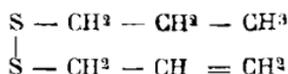
(1) SEMMLER. — A. 241, 134.

Sulfure d'allyle (*Essence d'ail*). — Le sulfure d'allyle serait, d'après Wertheim, le principal constituant de l'essence d'ail (*Allium sativum*).

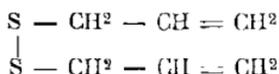


D'après Schimmel et Cie¹ (1), l'essence d'ail a pour densité 1,057 à 15°, elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, difficilement dans l'eau. Le sulfure d'allyle bout à 138°,6. D'après Semmler (2), voici quelle serait la composition de l'essence d'ail :

6 0/0 de bisulfure de propyle et d'allyle :



60 0/0 de bisulfure de diallyle :



20 0/0 des corps sulfurés répondant aux formules :



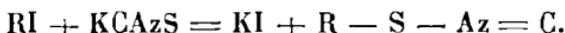
L'essence d'ail ne renferme donc ni sulfure d'allyle, ainsi que le croyait Wertheim, ni un sesquiterpène bouillant à 253°. Les dérivés

(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bericht*, octobre 1890.

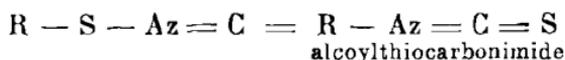
(2) ARCH. PHARM., 231, 434.

Ces dérivés sulfurés sont préparés artificiellement par divers procédés :

1° L'un des plus simples est de faire réagir l'iodure alcoylique sur du sulfocyanure de potassium :



En distillant cette dernière substance, elle se transpose de la façon suivante :



2° Hofmann a obtenu ces dérivés par l'action du sulfure de carbone sur les amines grasses ou aromatiques :



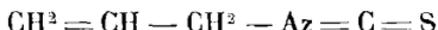
3° Par le procédé de Michael et Palmer :



Propriétés. — Les thiocarbonimides alcoylées sont des liquides volatils sans décomposition et possédant une odeur piquante. Ils irritent la peau et amènent une rubéfaction énergique (sinapismes, papier Rigollot). Les sénévols sont peu ou pas du tout solubles dans l'eau.

Denomination	Formule	Mode de préparation	Propriétés	Littérature
Méthylsénévol.	$\text{CH}_3 - \text{AzCS}$	Voir <i>Alcoylthiocarbonymides</i> , p. 24 et 25.	Odeur piquante rappelant celle du raifort.	Hofmann, B. I, 172. Nasini, G. 17, 70.
Éthylsénévol.	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{AzCS}$	$5\text{C}^2\text{H}_5\text{AzCO} + \text{P}_2\text{S}_5 = \text{C}^2\text{H}_5\text{AzCS} + \text{P}_2\text{O}_5$	Odeur piquante amenant le larmoiement.	Beilstein, [3], I, 1282.
Propylsénévol.	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{AzCS}$		Odeur piquante	Beilstein, [3], I, 1282.
Isopropylsénévol.	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{AzCS}$		Odeur piquante.	Beilstein, [3], I, 1282.
Butylsénévol secondaire. Essence de cathalaria.	$\text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH} - \text{AzCS}$	Au moyen de l'amine correspondante.	Odeur aromatique très prononcée.	Hofmann, B. 2, 102; B. 7, 512.
Butylsénévol tertiaire.	$\text{CH}_3 > \text{CH}_2 - \text{CAzS}$ $\text{CH}_3 >$		Odeur aromatique agréable.	Beilstein, [3], I, 1282.

ALLYLTHIOCARBONIMIDE
ISOSULFOCYANATE D'ALLYLE. ALLYLSÉNÉVOL



L'isosulfofocyanate d'allyle est le principal constituant de l'essence de moutarde noire (*sinapis nigra*); il existe aussi dans le raifort (1) certaines espèces d'aulx, dans la racine de réséda (*reseda odorata*), etc.

L'isosulfofocyanate d'allyle n'existe pas à l'état libre dans les graines de moutarde, mais sous forme d'un glucocide faussement dénommé *myronate de potassium*.

Extraction (2). -- Les semences de moutarde noires broyées ou mises en contact avec de l'eau froide ou à peine tiède, dégagent une odeur irritante que Lefèvre, le premier (1660), a reconnue être due à une huile essentielle. Thibierge, en 1819, montra que l'essence renfermait du soufre; Boutron et Robiquet, puis Fauré en 1831, reconnurent que l'essence ne préexistait pas dans les semences de moutarde.

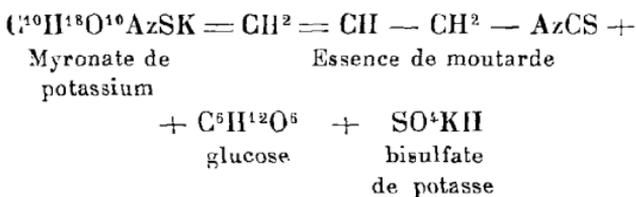
Peu après, Boutrou et Frémy caractérisèrent dans les graines, la présence d'une matière albuminoïde, la *myrocine*, et Bussy isola le glucocide qui, sous l'influence de cette dernière

(1) HUBATKA. — A. 47, 153.

(2) HALLER et HELD. — *Dictionnaire de Wurtz*. Article « Essences », t. III, p. 526.

donne naissance à l'essence de moutarde et qu'il appela improprement *myronate de potasse*.

Williams (1), en 1845, établit que l'essence de moutarde se composait de sulfocyanate d'allyle et Ludwig et Lange reconnurent, en 1861, dans les produits de décomposition du myronate de potasse sous l'influence de la myrocine, du sulfate de potasse, du glucose et du sulfocyanate d'allyle. Le dédoublement peut se représenter par la formule suivante :



L'essence de moutarde du commerce renferme toujours des quantités notables de cyanure d'allyle.

Oeser (2) a fait observer, le premier, que l'essence de moutarde, dont la composition répondait à celle d'un sulfocyanate d'allyle, différait cependant, par un certain nombre de ses propriétés, des éthers sulfocyaniques proprement dits. Oeser a démontré que l'essence de moutarde n'est pas un éther sulfocyanique vrai,

(1) WILLIAMS. — A. 5, 297.

(2) OESER. — A. 134, 7.

mais rentre dans la catégorie des éthers isosulfocyaniques ou *alcoylthiocarbonimides* répondant à la formule :



que l'on désigne plus couramment sous le nom de *sénévols*. L'essence de moutarde naturelle est donc constituée par de l'allylthiocarbonimide mélangée à de très petites quantités de cyanure d'allyle.

Schimmel et Cie⁽¹⁾ y admettent, en outre, la présence de traces de sulfure de carbone.

Elle est liquide, incolore, jaunissant peu à peu à l'air, très réfringente ; elle possède une odeur forte, irritante, provoquant le larmoiement.

$$D_{16}^{\circ} = 1,018 \text{ à } 1,029$$

$$\text{Éb.} = 149^{\circ},6 \text{ à } 150^{\circ},7$$

Elle se dissout dans 50 parties d'eau ; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

L'essence naturelle est souvent falsifiée par addition d'alcool, de sulfure de carbone, de pétrole, d'huile de ricin, d'essences de girofle, de romarin, etc.

La densité et le point d'ébullition donnent des indications certaines de ces falsifications. En outre, l'essence pure doit se dissoudre sans

(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bericht*, octobre 1894.

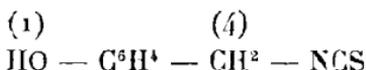
coloration appréciable dans 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et froid ; la présence d'autres huiles essentielles ou fixes donne une coloration brune ou rouge.

Préparation synthétique. — L'essence de moutarde a été obtenue synthétiquement par plusieurs procédés ; aussi toute l'essence de moutarde du commerce est aujourd'hui de l'essence artificielle. On la prépare par l'un des procédés indiqués p. 25.

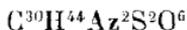
L'essence de moutarde artificielle renferme fréquemment de petites quantités de sulfure d'allyle dont l'odeur fétide apparaît si l'on fait évaporer à l'air libre, sur une feuille de papier à filtrer, une ou deux gouttes de l'essence suspecte.

OXYBENZYLTHIOCARBONIMIDE

Essence de moutarde blanche



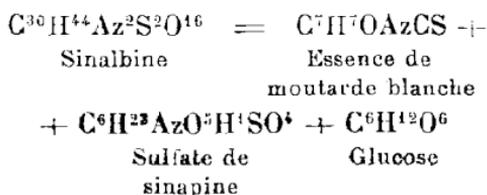
Will et Laubenheimer (1) ont extrait, des semences dégraissées de moutarde blanche (*sinapis alba*), un glucocide qu'ils ont appelé *sinalbéne* possédant la composition :



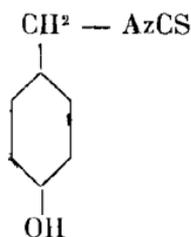
Le glucocide traité par une solution aqueuse

(1) WILL et LAUBENHEIMER. — A. 199, 150.

de myrocéine donne un précipité floconneux qu'on épuise à l'alcool ; les solutions alcooliques étendues d'eau sont traitées par l'éther qui dissout le *sénévol* ou essence de moutarde blanche et dont la formation peut être représentée par l'équation :



D'après les recherches de Salkowski (1), l'essence de moutarde blanche n'est autre chose que la p-oxybenzylthiocarbonimide :



On peut l'obtenir synthétiquement en faisant réagir la para-oxybenzylamine sur le sulfure de carbone, puis traitant le produit obtenu par le bichlorure de mercure.

(1) SALKOWSKI. — B. 22, 2137.

L'essence de moutarde blanche est un liquide presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

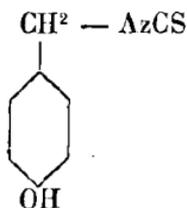
Sa solution alcoolique ne colore pas le perchlore de fer, mais, après ébullition avec de la soude ou de l'ammoniaque, on constate la formation de sulfocysteate alcalin.

Cette essence est indistillable, car la chaleur la décompose.

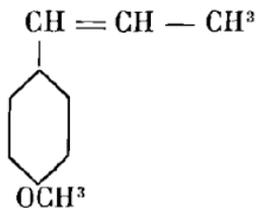
L'essence de moutarde blanche possède une odeur et une saveur extrêmement fortes et provoque sur l'épiderme des phlyctènes, mais à un degré bien moindre que l'essence de moutarde noire.

D'après Salkowski, l'essence de moutarde blanche possède, à froid, une odeur rappelant un peu celle de l'anis, et à chaud, celle de l'essence de moutarde ordinaire.

Ceci n'a rien de surprenant, vu l'analogie de l'essence de moutarde blanche avec l'anéthol :



Essence de moutarde
blanche



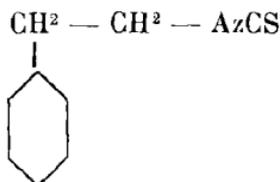
Essence d'anis
ordinaire

ÉTHYLPHÉNYLTHIOCARBONIMIDE

Essence de réséda (racines)

C'est le principal constituant de l'essence de racines de réséda (*reseda odorata*).

Bertram et Walbaum (1) ont déterminé sa constitution qui peut être représentée par le schéma :



L'essence de racines de réséda possède une forte odeur de raifort.

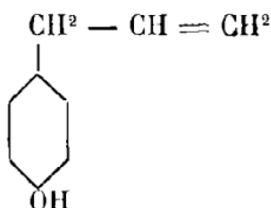
(1) BERTRAM et WALBAUM. — J. pr., [2] 50, 555.

CHAPITRE II

ESSENCES D'ESTRAGON, D'ANIS, DE THYM,
DE SERPOLLET, DE GIROFLE,
DE PERSIL, ETC.

I. ESSENCE D'ESTRAGON

CHAVICOL



Syn. : 1²-propénylphénol-(4). — Se trouve accompagné de quelques terpènes dans les produits de la distillation des feuilles de bétel (1) (*Chavica Betl*).

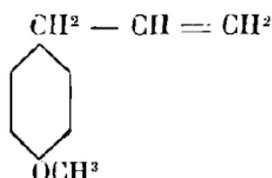
Liquide encore à -25° , bouillant à 226° .

Densité à $13^\circ = 1,041$.

Une solution aqueuse de chavicol se colore fortement en bleu par addition d'une goutte de Fe^2Cl^6 . Par oxydation de l'éther méthylique du chavicol, il se forme de l'acide anisique,

(1) EYKMAN. — B. 22, 2739.

MÉTHYLCHAVICOL



Syn. *Estragol*. — Le méthylchavicol ou estragol est le principal constituant de l'essence d'estragon obtenue par distillation de l'herbe sèche de l'*Artemisia dracunculus*. Eykmann (1) l'a préparé en partant du chavicol et a montré sa formation en anéthol sous l'action de la potasse alcoolique.

Grimaux (2) a signalé la présence de l'estragol dans l'essence d'estragon. L'estragol de Grimaux n'est pas autre chose que du méthylchavicol, car il se transforme en anéthol par une ébullition de vingt-quatre heures avec de la potasse alcoolique.

Schimmel et Cie (3) avaient déjà démontré avant Grimaux (4) la présence de méthylchavicol dans l'essence d'estragon et d'écorce d'anis. Ils avaient montré, en même temps, que le pro-

(1) EYKMANN. — B. 22. 2739.

(2) GRIMAUX. — Bl. [3] 11. 34.

(3) SCHIMMEL et Cie, *Bericht*, Avril 1894, p. 28.

SCHIMMEL et Cie, *Bericht*, Avril 1892, p. 17 et 24.

(4) GRIMAUX. — C. r., 117, 1189.

duit retiré de ces deux essences était identique au produit de Eykmann (1) obtenu par méthylation du chavicol.

Schimmel et Cie (2) ont étudié dernièrement une essence retirée des feuilles de *Persea gratissima* de l'Orto botanico de Gênes. Deux kilogrammes de ces feuilles leur ont donné 10 grammes d'une essence.

Densité = 0,9607.

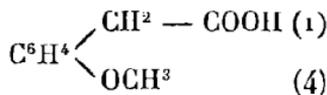
Pouvoir rotat. : + 1°,50 soit $N_{180,2} = 1.5164$.

Cette essence possède l'odeur d'estragon, mais ne contient pas d'anéthol. Par oxydation, elle donne de l'acide anisique.

Schimmel et Cie estiment que l'essence de *Persea gratissima* est constituée par du méthylchavicol presque pur.

Le méthylchavicol existe encore dans l'essence que l'on distille des écorces d'anis (3)

Le méthylchavicol forme encore les 60 % de l'essence de basilic de la Réunion. Schimmel et Cie s'en sont assurés en transformant ce méthylchavicol en acide homoanisique.



(1) EYKMANN. — B. 22, 2743.

(2) Bericht, octobre 1894, p. 71.

(3) SCHIMMEL et Cie. — Bericht, octobre 1894, p. 72.

La quantité de méthylchavicol a été dosée par la méthode de Zeisel (dosage des groupes OCII^3 en transformant en OH et CH^3).

L'essence de basilic de Miltitz en Saxe ne contient que 25 % de méthylchavicol.

Dupont et Guerlain ⁽¹⁾ ont montré, eux aussi, la présence d'estragol (méthylchavicol) dans l'essence de basilic française, mais en petite quantité et accompagnée d'une grande quantité de linalcool.

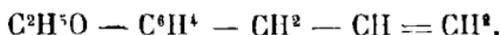
Voici les constantes physiques attribuées au méthylchavicol par MM. Grimaux et Eykmann ⁽²⁾.

Désignation	Point d'ébullition	Densité	Dispersion
Méthylchavicol (Eykmann)	226°	0,967 à 26°	Voir Eykmann
Estragol (Grimaux)	215-216°	0,946 à 7°	23. 862

Le méthylchavicol ou estragol est le principal constituant de l'essence d'estragon obtenue par distillation de l'herbe sèche de l'*Artemisia dracunculus*.

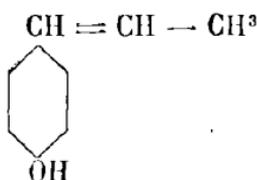
(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bulletin*, avril-mai 1897, p. 9.
Arch. Pharm., 253, p. 176.

(2) EYKMANN. — **B. 23. 862.**

Éthylchavicol :

Liquide bouillant à 232° et possédant une densité de 0,955 à 150° (1).

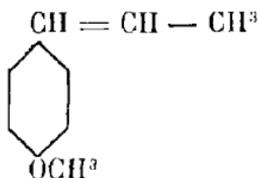
PARANOL



Syn. : 1'-propénylphénol-(3). Est l'isomère du chavicol; on l'obtient en chauffant pendant vingt-quatre heures 10 parties d'anéthol avec 8 parties de potasse caustique de 200 à 230° (2). Le paranol se présente sous forme de feuillets fusibles à 93° et distillant sans décomposition à 250°.

II. ESSENCE D'ANIS

ANÉTHOL



(1) EYKMAN. — B. 23, 862.

(2) HALLENBOURG. — A. sup. 8, 88.

Syn. : 1°-propénylméthoxyphénol. — L'anéthol, que l'on peut considérer comme l'iso-méthylchavicol ou isoestragol, est le principal constituant de l'essence d'anis.

D'après Schimmel et C^{ie}, l'essence d'anis doit son parfum, exclusivement à l'anéthol qu'elle contient et, quand ce dernier est pur, son odeur est plus fine et d'un dixième plus forte.

Aussi ce produit est-il livré au commerce par la maison Schimmel, depuis le mois d'octobre 1893, en guise d'essence d'anis dont on le distingue nettement par son point de fusion qui est plus élevé : 21 — 22° (1).

L'essence d'anis existe dans toutes les parties du *Pimpinella anisum* L, de la famille des Umbellifères, mais les fruits, improprement appelés semence, en fournissent la plus grande proportion. Elle s'extrait par distillation dans un courant de vapeur d'eau, sans broyage préalable des fruits, ce qui amènerait une résinification rapide de l'huile essentielle (2).

Le rendement est de 2,4 à 3,5 %₀ des fruits desséchés. Schimmel et C^{ie} (3) indiquent les rendements moyens suivants :

(1) HALLER et HELD. — *Dict. de Wurtz*, II (Supp., p. 492).

(2) Beilstein (II, p. 850) recommande le broyage préalable.

(3) SCHIMMEL et C^{ie}. — *Bericht*, octobre 1893.

Rendement des fruits desséchés

Origine de la semence	Rendement en 0/0
Anis de Bologne	3,5
Anis de la Pouille	2,7 à 3
Anis de Syrie.	2 à 6
Anis de Salonique	2,2
Anis de la Russie orientale.	2,4
Anis de la Moravie.	2,4 à 3,2
Anis de Thuringe	2,4
Anis de Russie	2,4 à 3,2
Anis d'Espagne	3,0
Anis du Chili.	1,9 à 2,6
Anis du Mexique	1,9 à 2,1

D'après Haller et Held (1), l'essence d'anis est incolore ou jaune pâle, liquide à la température ordinaire se solidifie entre + 57 et + 15°, suivant sa provenance, et fond entre + 68 et + 18°.

Elle perd la propriété de se solidifier (formation d'isomère) lorsqu'elle est chauffée pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition, ou lorsqu'elle est de préparation ancienne.

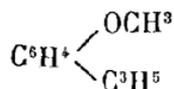
L'essence, récemment préparée, a une densité de 0,98 à 0,995 ; celle de l'essence ancienne est de 1,0285.

(1) HALLER et HELD. — *Dictionnaire de Wurtz*, II (suppl., p. 491).

L'essence d'anis Mitcham et Hitchin, de bonne qualité, a une densité de 0,976 à 0,984 à 15°,5. Elle bout de 222 à 228°, d'après M. Williams. Elle se dissout dans 5 parties d'alcool à 90° et dans 3,5 parties d'éther de pétrole; une plus grande quantité de ce dernier dissolvant provoque une précipitation partielle de l'essence. La réaction est neutre, mais elle se résinifie rapidement au contact de l'air.

Elle est sans action sur la lumière polarisée, ou, tout au plus, très faiblement dextrogyre. Son point de solidification exact serait de 15°, d'après M. Ummey (1).

L'essence d'anis, ainsi qu'il a été dit, se compose en majeure partie (environ $\frac{4}{5}$), d'un stéaroptène solide, C¹⁰H¹²O, appelé *anéthol* (2), par Gerhardt, et dont la constitution est représentée par la formule :



En dehors de l'anéthol, l'essence d'anis renferme de 5 à 10 % d'un terpène encore peu étudié, et que certains auteurs prétendent même être, non un hydrocarbure, mais un anéthol

(1) Ch. Ztg., 13, 60.

(2) A. LADENBURG et E. LEVERKUS. — A., 141, 1867, 260.

liquide (Husemann). Outre les réactions chimiques de l'essence d'anis déjà signalées dans le cours de cet ouvrage, citons encore les suivantes :

L'iode est absorbé par l'essence d'anis, sans réaction particulièrement vive, dans la proportion de 186 à 274 d'iode p. $\%$ d'essence : le produit obtenu a l'apparence résineuse.

L'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, colore l'essence d'anis en rose chair, coloration analogue à celle du sulfure de manganèse. L'acide sulfurique en excès la dissout en se colorant en rouge.

L'acide chromique, l'oxyde, en la transformant en acides anisique et acétique.

Le sodium se dissout dans une solution étherée d'essence d'anis, en donnant un liquide clair qui, au bout d'un certain temps, laisse déposer des flocons jaunâtres.

D'après M. O. Hesse, une dissolution alcoolique bouillante de 5 parties de quinine et 1 partie d'essence d'anis, laisse déposer, par refroidissement, des cristaux répondant à la composition :



Ce composé ne possède plus l'odeur d'anis à la température ordinaire, mais l'odeur reparait quand on le chauffe à 100-110°. Les cristaux

ainsi obtenus sont blancs, soyeux, fondent au-dessus de 100°, mais se liquéfient au sein de l'eau au-dessous de cette température. L'acide chlorhydrique les décompose (1).

L'essence d'anis est fréquemment falsifiée par de l'essence de badiane ou essence d'anis étoilé ; dans ce cas, l'acide chlorhydrique en solution alcoolique la colore en jaune brunâtre ou en brun. De plus, une solution de 10 gouttes d'essence dans 4 ou 5 centimètres cubes d'éther, traitée par du sodium (0^{gr},15) donne, avec l'essence d'anis pure, une solution limpide et incolore, tandis qu'en présence d'essence de badiane, il se forme un dépôt jaune, et le liquide, surnageant, est coloré de même.

D'après MM. Schimmel, comme nous l'avons déjà dit, l'essence d'anis doit son parfum, exclusivement à l'anéthol qu'elle contient, et, quand ce dernier est pur, son odeur est plus fine et d'un dixième plus forte que celle de l'essence même.

Il arrive, d'autre part, aussi que les résidus d'essence d'anis, provenant de l'extraction de l'anéthol, sont livrés au commerce comme essence. MM. Schimmel (2) recommandent le procédé suivant pour déceler cette falsification. On introduit l'essence dans de l'eau glacée, et on

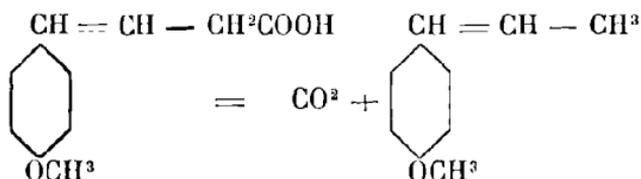
(1) A. 123, 382.

(2) Bericht, octobre 1894, 7.

amorce la cristallisation avec une trace d'essence concrète. Le tout doit se prendre en une bouillie cristalline, ne se liquéfiant pas au-dessous de 15°.

Sous le nom d'*essence d'écorce d'anis*, la maison Schimmel signale un produit extrait d'écorces d'origine inconnue qui en renfermeraient 3,5 %, et dans la composition duquel entrerait du p-méthoxyallybenzène (*propénylbenzène-oxyméthane*) et de l'anéthol (*Bericht*, oct. 1893).

Préparation synthétique. — 1° L'anéthol a été obtenu par Perkin (1) en distillant l'acide paraméthoxyphénylcrotonique.



2° Par distillation (transposition) du méthylchavicol de Eykmann (2).

3° Par transposition de l'estragol au moyen de potasse alcoolique (3).

Propriété. — L'anéthol est un corps solide

(1) PERKIN. — *J.* 1877, 382.

(2) EYKMANN. — *B.* 23, 85g.

(3) GRIMAUZ. — *Bl.* [3] 11, p 35.

à la température ordinaire, il fond à 21°,6 et bout à 232°.

Température	Densité (1)
14°,9	0,99132
21, 6	0,98556
34, 4	0,97595
77, 3	0,94041

L'anéthol est optiquement inactif, il est peu soluble dans l'eau, mais miscible en quantité quelconque à l'alcool ou l'éther.

Schimmel et C^{ie} (2) ont étudié la solubilité de l'anéthol dans l'alcool dilué et publient les résultats suivants :

Solubilité de l'anéthol dans un litre d'alcool

Température	Vol. 0/0 d'alcool	Quantité d'anéthol dissous en grammes
20°	20	0,12
20	25	0,20
20	30	0,32
20	40	0,85
20	50	2,30

L'anéthol trouve un emploi considérable dans

(1) R. SCHIFF. — **A. 223**, p. 261.

(2) SCHIMMEL et C^{ie}. — *Bericht*, octobre 1895, p. 5.

la fabrication des parfums comestibles, dans la préparation d'un grand nombre de boissons, comme l'anisette, etc.

Son emploi est énorme à en juger par la vente d'anis de Russie qui, en 1896 ⁽¹⁾, a atteint le chiffre colossal de 65 000 quintaux métriques.

Les marchés d'anis conclus à Krasnoïé, le 11 septembre 1895, n'ont pas été de moins de 30 000 quintaux.

L'exportation de l'anis de Russie va en augmentant, Bazaroff et Monteverde l'estiment à 504 000 roubles.

Année	Exportation	Valeur
1882	69 000 poud ⁽²⁾	169 000 roubles
1891	176 000 "	504 000 "

La récolte dépend du reste presque uniquement des conditions météorologiques.

Dans une bonne année, une *déciatne* ⁽³⁾ donne jusqu'à 100 pouds de graine d'anis, tandis que si l'année est pluvieuse, surtout au moment de la floraison, le rendement par déciatne tombe à 25 et même 20 pouds ⁽⁴⁾.

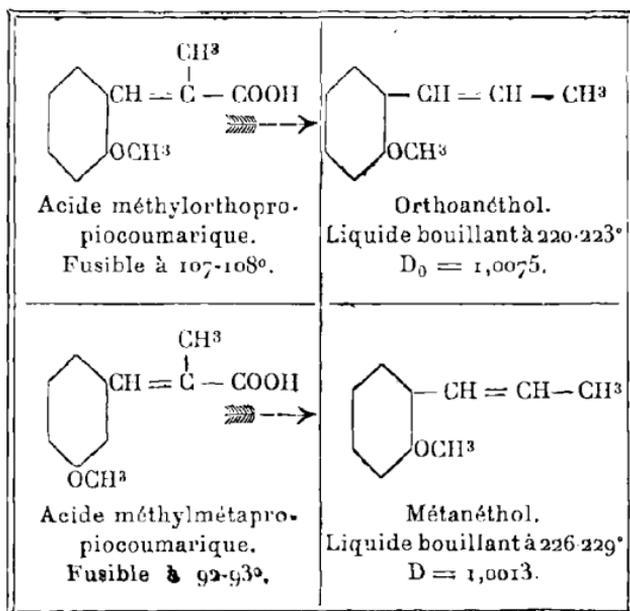
(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bericht*, octobre 1896, p. 6.

(2) 1 Poud = 16^{kg},375.

(3) 109^{ares},125.

(4) SCHIMMEL et Cie. — *Bericht*, octobre 1896, p. 7.

Ch. Moureu (1) a préparé au moyen de la méthode de Perkin les deux isomères *ortho* et *méta* de l'anéthol, par condensation des aldéhydes salicylique et métaoxybenzoïque avec l'anhydride propionique.



L'orthoanéthol possède un parfum caractéristique rappelant celui du vératrol, tandis que le dérivé méta sent fortement la résine d'élémi (2).

L'anéthol est un corps qui se polymérise avec la plus grande facilité en donnant tout une

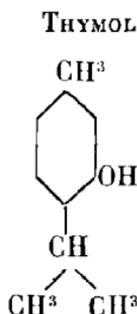
(1) MOUREU. — *Bl.* [3] 15, 1021.

(2) SCHIMMEL et C^{ie}. — *Bericht*, octobre 1896, p. 7.

série de corps de la formule $(C^{10}H^{12}O)^n$ (1) connus sous les noms de *Photoanéthol* (Verda), *Anisoïne* (Cahours), *Métanéthol* (Gerhardt), *Isanéthol* (Kraut et Schlun).

L'anéthol se polymérise avec une si grande facilité, qu'un simple chauffage un peu prolongé lui fait perdre toute faculté de cristalliser (2).

III. ESSENCE DE THYM



(Syn. : *para-isopropylmétacrésol*, acide thymique, isopropylméthylphénol, *para-méthoéthylméthylphénol*).

Le thymol forme avec le carvacrol, la majeure partie de l'essence de thym (*thymus vulgaris*) à côté du thymène $C^{10}H^{16}$ et du cymène $C^{10}H^{14}$.

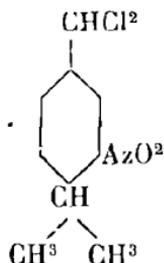
(1) BEILSTEIN. — [3], II, p. 851.

(2) GRIMAUX. — Bl. [3], 15, p. 778.

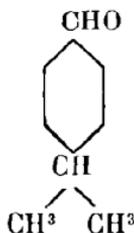
On le trouve encore dans les semences du *Carum ujowan* (Roxburgh), dans le *Monarda punctata* et dans le *Thymus serpyllum*.

On obtient l'essence de thym en distillant l'herbe fraîche avec de l'eau. Pour séparer le thymol, on agite tout d'abord l'essence avec une solution de soude étendue qui enlève le thymol, puis en traitant la solution alcaline par un acide qui met le phénol en liberté.

Thymol synthétique. — On l'obtient encore en partant du chlorure de nitrocymylène



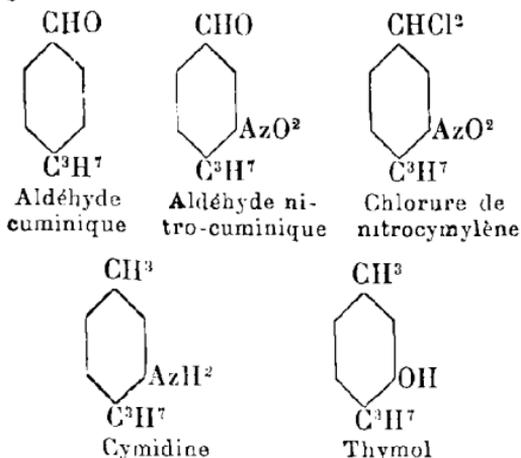
Cette substance s'obtient facilement au moyen de l'aldéhyde cuminique :



qui se trouve en abondance dans l'essence de

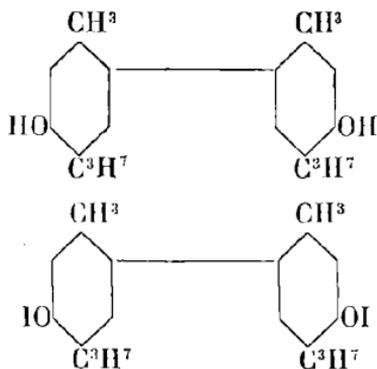
cumin (*cuminum cyminum*). On le nitre et on traite cet aldéhyde nitré, par le perchlorure de phosphore. Il se forme un dérivé bichloré que l'on sépare au moyen de l'eau, de l'oxychlorure engendré dans la réaction.

Le dérivé nitrochloré est traité à froid par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. On transforme ainsi AzO^2 en AzH^2 et l'on enlève en même temps les deux atomes de chlore; on se trouve donc en présence de la cymidine. Celle-ci diazotée à la façon ordinaire en solution sulfurique et versée dans de l'acide sulfurique étendu (20 %) et bouillant donne le thymol synthétique



On fait cristalliser le thymol dans l'acide acétique cristallisable. Il se présente sous forme de cristaux incolores hexagonaux ou monocliniques

Il est facile d'établir la constitution de ce corps, En effet, traité par la poudre de zinc et la potasse alcoolique, il régénère un dithymol $C^{20}H^{28}O^2$; contrairement au thymol, celui-ci ne donne pas de dérivé nitrosé, on en conclut que l'union des deux restes de molécules s'est faite à l'endroit même où se forme le dérivé nitrosé, et comme on connaît la position du groupement nitrosé dans le nitrosothymol, où elle est en position para relativement à l'hydroxyle, le point d'attache des deux noyaux phénoliques est donc en position para par rapport à l'oxydyle. D'autre part, comme l'iode s'élimine avec la plus grande facilité, on admet qu'il est à l'état d'éther hypoïodeux; cela conduit à adopter pour le dithymol et le dithymoliodé (aristol) ces deux formules :



Chauffé, l'aristol dégage des vapeurs d'iode; il est employé comme antiseptique.

Kremers a démontré (*Pharm. Rundschau*, XII, 1895, 207) (Schimmel, *Bericht*, oct. 1895, 45) que les diverses sortes de monardes (*Monarda punctata* et *Monarda fistulosa*) donnent du thymol et du carvacrol.

L'huile essentielle de *Monarda punctata* serait essentiellement composée de thymol, tandis que celle de *Monarda fistulosa* ne contiendrait comme phénol que du carvacrol.

Schimmel et C^{ie} (*Bericht*, oct. 1894, 57) ont fait l'analyse d'une essence de thym de provenance française, ils y ont trouvé du pinène, du bornéol et du linalol.

Le thymol est un antiseptique 10 fois plus énergique que l'acide phénique (Buchholz); il a, sur ce dernier, le grand avantage de ne pas être un poison et de posséder une odeur agréable.

On vend aussi, sous le nom d'essence de thym, un mélange de *cymène* C¹⁰H¹⁴ et de *thymène* C¹⁰H¹⁶.

Ce produit qui n'est autre chose que les premières portions de la rectification de l'essence d'*origan* ne peut être utilisé que pour la fabrication de savons de basse qualité.

Les applications du thymol en thérapeutique augmentent journellement, aussi la valeur de ce produit baisse-t-elle en proportion :

Prix de vente du thymol en marcs (1)

Années	Prix du kilog.	Années	Prix du kilog.
1883	40	1889	30
1884	30	1890	25
1885	44	1891	24
1886	36	1892	23
1887	36	1893	20
1888	34	1894	18

Réaction du thymol. — Cristaux hexagonaux. F. 50-51°,5. Éb. 231°,8, possédant une forte odeur de thym.

Fe²Cl⁵ ne donne pas de réaction colorée. L'acide nitreux en solution sulfurique donne une thymolchrome soluble dans le chloroforme en rouge. On détermine qualitativement le thymol en ajoutant, à une solution aqueuse de thymol, un demi-volume d'acide acétique glacial, puis 1 volume d'acide sulfurique concentré. Il se produit alors une coloration violet rouge.

Dosage du thymol. — Kremers a publié en commun avec M. O. Schreiner, dans la *Pharmaceutical Review*, 14 (1896), 221, un procédé pour doser quantitativement le thymol et le carvacrol dans les essences. C'est une modification de la méthode préconisée par MM. Messinger et

(1) SCHIMMEL et C^{ie}. — *Bericht*, avril 1894.

Vortmann (1) et elle est basée sur ce fait que le thymol étant précipité en solution alcaline par l'iode à l'état de combinaison iodée rouge, on peut titrer ensuite dans le liquide, après l'avoir acidulé, l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude.

Chaque molécule de thymol exige pour sa précipitation quatre molécules d'iode.

Le mode opératoire est un peu différent pour le carvacrol ou le thymol. Le voici pour ce dernier composé :

On pèse 5 centimètres cubes de l'essence à doser dans une burette munie d'un bouchon de verre et divisée en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, et on étend l'essence d'un égal volume d'éther de pétrole. On ajoute une lessive de soude à 5 %, on agite fortement et on laisse reposer. Quand la séparation des deux couches est complète, on fait passer la lessive de soude dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes et on recommence les épuisements à la soude aussi longtemps qu'on observe une diminution du volume de l'essence employée.

On complète alors la solution alcaline de thymol à 100 centimètres cubes ou même, si cela était nécessaire, à 200 centimètres cubes avec la même solution de soude à 5 %.

On prend 10 centimètres cubes de cette solu-

(1) B. 23, 2753.

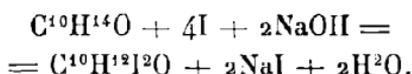
tion, on la met dans un ballon de 500 centimètres cubes et on y ajoute une solution d'iode normale décime en léger excès. Le thymol se précipite aussitôt sous forme d'une combinaison iodée rouge brune. Pour s'assurer que la quantité d'iode employée est suffisante, on prélève quelques gouttes de liquide dans un tube à essai et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Si l'iode est en excès, le liquide a la couleur brune de l'iode, dans le cas contraire, il prend un aspect laiteux provenant du thymol précipité. On acidule alors tout le contenu du ballon avec de l'acide chlorhydrique dilué, et on complète avec de l'eau à 500 centimètres cubes. Dans 100 centimètres cubes du liquide, séparé par filtration du précipité, on titre l'iode en excès avec une solution normale décime d'hyposulfite de soude.

Pour faire les calculs, on multiplie par 5 le nombre de centimètres cubes d'iode employés on en défalque le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite de soude également employés et on a ainsi la quantité d'iode entrée en réaction.

Chaque centimètre cube de la solution normale décime correspond à 0^{gr},003741 de thymol.

Connaissant la quantité de thymol qui se trouve dans la solution alcaline, on en déduit facilement la teneur en thymol de l'essence primitive.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

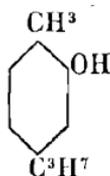


Dans le dosage du carvacrol, il faut opérer un peu différemment, car l'iodure de carvacrol se précipite à l'état laiteux. Après l'addition d'iode il faut agiter énergiquement et filtrer; puis on opère pour le reste exactement comme dans le cas du thymol. Les calculs sont les mêmes.

Cette méthode fut employée par MM. Melzner et Kremers (1) pour doser les phénols de l'essence de *Monarda fistulosa* L.; ils y constatèrent, sur quatre échantillons, une teneur en carvacrol de 64,4 à 72 0/0. Dans une essence de *Monarda punctata*, Schumann et Kremers (2) trouvèrent 61,68 et 61,4 0/0 de thymol.

IV. ESSENCES D'ORIGAN, DE SERPOLLET

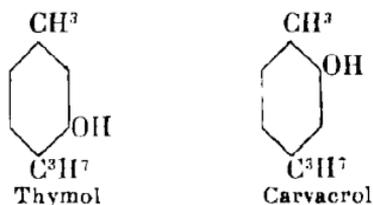
CARVACROL



(1) *Pharm. Review*, **14** (1896), 198.

(2) *Ibid*, 223.

Syn. : 1-4-Méthyl méthoéthylphénol, *Cymophénol*. — Le carvacrol est un isomère du thymol, c'est un paraméthylisopropylphénol, le groupe OH étant voisin du méthyle au lieu de l'être du groupe isopropyle.

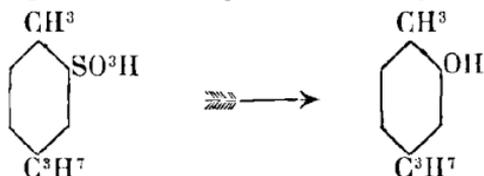


Extraction. — On le trouve dans l'origan (*Origanum hirtum*) la sarriette (*Satureia hortensis* et *S. montana*) et en petite quantité dans le serpolet à côté du thymol; il était considéré, jusque dans ces derniers temps, comme un méthylpropylphénol, mais sa production à partir du camphre et du cymène qui renferment, non des groupes propyles mais des groupes isopropyles, conduit à le considérer comme un méthylisopropylphénol.

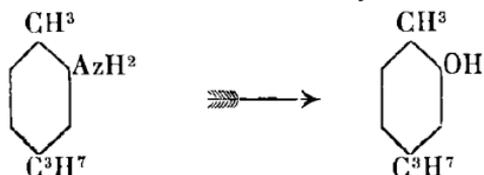
On traite l'essence d'origan par une solution de soude caustique à 10 %, puis on agite cette solution alcaline avec de l'éther qui s'empare du carvacrol. On distille l'éther, puis on rectifie l'huile qui reste en prenant la portion qui passe de 230-240°.

Préparation synthétique. — 1° Par fusion

potassique de l'acide cymène sulfonique

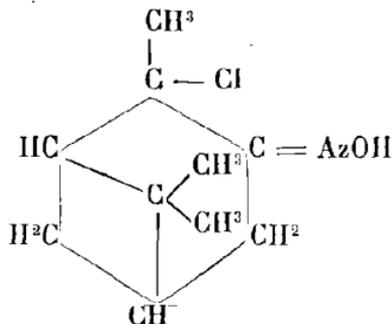


2° Par diazotation de l'aminocymène :

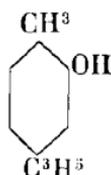


3° Par ébullition prolongée de 3 parties de camphre et de 1 partie d'iode; 4° Au moyen du bromocamphre et du chlorure de zinc; 5° En chauffant le carvol (huile essentielle de cumel) avec de l'acide phosphorique, de la potasse caustique, de l'oxychlorure de phosphore, du chlorure de zinc, etc.; 6° Le carvacrol a été préparé aussi au moyen d'un terpène : le pinène.

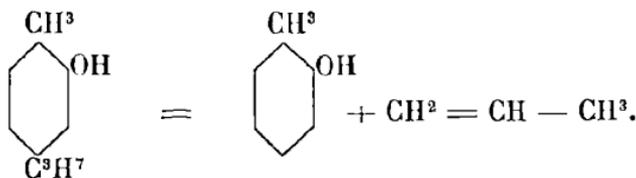
Ce dernier sous l'action du nitrite d'éthyle en solution chlorhydrique donne un nitrosochlorure $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzOCl}$, répondant à la formule :



L'ébullition avec la potasse alcoolique le transforme en nitrosopinène qui est un dérivé isonitrosé, car l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique lui enlève de l'hydroxylamine en donnant naissance à du carvacrol (1).



Le carvacrol est liquide à la température ordinaire, fond à 0° et bout à 236,5-237°. Le carvacrol chauffé avec de l'anhydride phosphorique donne de l'orthocrésol et du propène



Réactions du carvacrol. — L'huile épurée fond à 0°, bout à 236,5-237°. $D_{15}^{\circ} = 0,9856$, bout à 119° sous 16 millimètres de mercure. Donne du cymène et du thiocarvacrol sous l'action de P^2S^5 ; Fe^3Cl^6 donne du dicarvacrol. En solution alcoolique, Fe^2Cl^6 donne une coloration verte, PCl^5 donne du cymène chloré.

(1) *Béhal*, II, 536.

Schimmel et C^{ie} indiquent (*Bericht*, oct. 1895, p. 72) l'emploi des dérivés nitrosés, amidés, etc., pour différencier le thymol du carvacrol : (Wallach et Neumann, **B. 28**, 1660).

Produits	Carvacrol	Thymol
Nitroso C ¹⁰ H ¹² < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{AzO} \end{matrix}$	153	162-164
Amino C ¹⁰ H ¹² < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$	134	173-174
Chlorhydrate du dérivé aminé	214-215	255
Dérivé triacétylé		
C ¹⁰ H ² < $\begin{matrix} \text{O-CO-CH}^3 \\ \text{Az}(\text{COCH}^3)^2 \end{matrix}$	75-76	91
Dérivé monoacétylé		
C ¹⁰ H ¹² < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{AzH.COCH}^3 \end{matrix}$	176-177	174-175
Ether méthylique du dérivé monoacétylé C ¹⁰ H ¹² < $\begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{AzH.COCH}^3 \end{matrix}$	140	139
Chlorhydrate du dérivé mono-amino-acétylé	229	250
Dérivé monobromé	460	

V. ÉTHERS OXYDES MIXTES DES POLYPHÉNOLS

GAIACOL

Syn. : *Éther monométhylque de la pyrocatechine.*



62 ÉTHERS OXYDES MIXTES DES POLYPHÉNOLS

Le gaiacol tire son nom de la résine de gayac, d'où il a été extrait à l'origine par Sobrero (A. 48, 19). On le retire actuellement de la créosote (Béhal et Choay) ou on le prépare artificiellement par l'action du chlorure de méthyle sur la pyrocatechine (Béhal et Choay, Bl. (3), 9, 142).

Le gaiacol est solide, il fond à 31-32° et bout à 205°,1. Il possède une odeur aromatique agréable et très accentuée; il est soluble dans 60 fois son poids d'eau à la température ordinaire.

Additionné en solution aqueuse d'une très petite quantité de perchlorure de fer, il donne une couleur bleu pur; une addition ultérieure de sel ferrique donne une coloration verte qui passe rapidement à l'acajou (Béhal, *Chimie org.*, II, 283).

CRÉOSOTES

Essence de cuir de Russie. Essence de goudron de bouleau. — Les créosotes constituent une ensemble de phénols et d'éthers monométhyliques et diphénols, provenant de la distillation du bois de bouleau, de chêne, de hêtre et de pin.

On les prépare en distillant d'abord les goudrons qui proviennent de la fabrication de l'acide acétique; le produit obtenu s'appelle

huile lourde. Cette huile lourde est agitée avec une solution aqueuse d'un carbonate alcalin pour la priver des acides libres qu'elle retient (acides acétique, butyrique, propionique), puis la portion huile décantée est agitée avec une solution aqueuse et étendue de soude caustique. Tout ce qui est phénol passe dans la liqueur aqueuse. Après avoir agité celle-ci avec du benzène pour enlever quelques produits neutres, on la traite par de l'acide chlorhydrique; les phénols se séparent, on les décante. On épuise la liqueur aqueuse par le benzène qui enlève les phénols dissous dans l'eau. On distille la solution benzénique et le résidu est réuni à l'ensemble des créosotes.

Le liquide ainsi obtenu bout depuis 180 jusqu'à 380° et au delà; néanmoins, la majeure partie distille de 190 à 220° (Béhal, *Chim. organique*, II, 281).

Les *créosotes officinales* (1) sont, règle générale, formées par les produits passant de 200 à 220°.

Les créosotes, comme nous venons de le dire, sont constituées par un mélange très complexe de monophénols et d'éthers monométhyliques de diphénols.

(1) BÉHAL, — *Conférence Friedel*, fasc. IV.

Voici les produits que M. Béhal a caractérisés :

Phénol ordinaire	: C^6H^5OH .
Les trois crétylols	: $CH^3.C^6H^4.OH(1.2)(1.3)(1.4)$.
L'orthoéthylphénol	: $C^2H^5.C^6H^4.OH(1.2)$.
Les métaxylénols	: $CH^3.CH^3.C^6H^3.OH(1.3.4)(1.3.5)$.
Le gaiacol	: $OH.C^6H^4.OCH^3(1.2)$.
Le créosol	: $CH^3.OH.C^6H^3.OCH^3(1.4.3)$.
L'homocréosol	: $C^2H^5.OH.C^6H^4.OCH^3(1.4.3)$.

Il existe, en outre, de petites quantités de matières accessoires (thiophénols, etc.).

L'essence de cuir de Russie (*Oleum Rusci*, essence rectifiée de goudron de bouleau) est le produit brut de la distillation pyrogénée du bouleau blanc (*Betula alba* L., ordre des cupulifères) rectifié par distillation avec de la vapeur d'eau. Elle se présente sous forme d'un liquide jaunâtre. $D =$ environ 0,956, contenant à peu près 40 % de phénols bouillants entre 180-250° (gaiacol, créosol, homocréosol, xylénol).

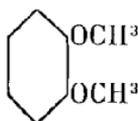
La portion insoluble dans les alcalis est formée par des terpènes passant à distillation entre 170-288° C. (*Bericht*, avril 1891, p. 6; *Archiv. der Pharmacie*, 1890, p. 713). C'est dans cette partie, insoluble dans les alcalis, que se trouve la matière odorante qui communique son odeur spéciale au cuir de Russie. Elle n'est donc pas constituée par une matière phénolique (1).

(1) J. DUPONT et J. GUERLAIN. — *Communication particulière*.

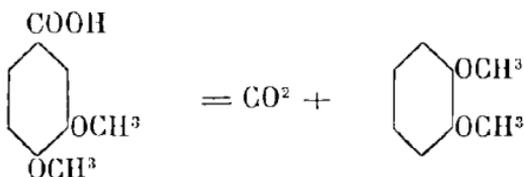
Cette essence de cuir de Russie trouve un grand emploi dans l'industrie de la peausserie et en thérapeutique, dans le traitement de l'eczéma (Sawer, II, 379).

VÉRATROL

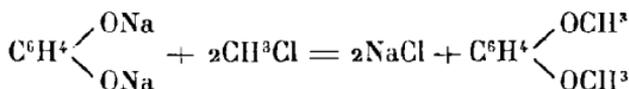
Syn. : Éther diméthylque de la pyrocatéchine, diméthoxyphène,



Le vératrol s'obtient dans la distillation sèche de l'acide vératrique (d'où son nom) :

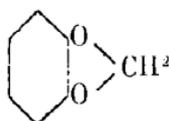


On le prépare synthétiquement en méthylant, au moyen de la soude et du chlorure de méthyle, soit la pyrocatéchine, soit le gaiacol :

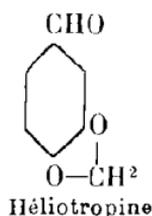
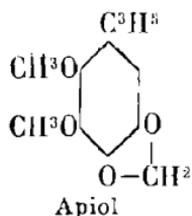
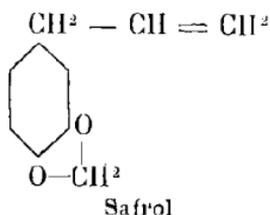


Le vératrol fond à 15° et bout à 205°. Il possède une odeur agréable de pivoine et ne donne pas de réaction avec le perchlorure de fer

MÉTHYLÈNE PYROCATÉCHINE

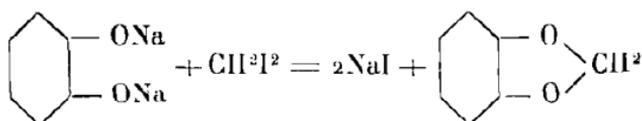


Il faut ranger à côté du vétratol l'éther méthylénique de la pyrocatechine. Ce groupement $\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} \rangle CH^2$ est un odorogène puissant introduit dans certains corps comme l'aldéhyde benzoïque ou le propénylbenzène, il les transforme en matières odorantes intenses : le safrol, l'apiol et l'héliotropine :



Moureu a préparé l'éther méthylénique de la pyrocatechine en faisant réagir l'iodure de mé-

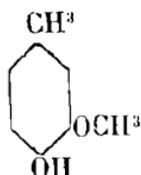
thylène sur la pyrocatechine disodée :



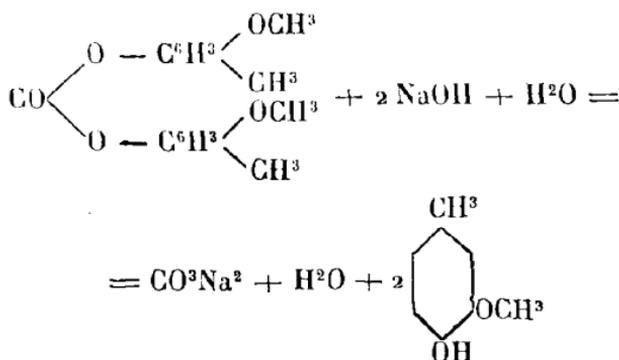
C'est un liquide à odeur agréable, bouillant à 172-173°. $D_0 = 1,202$.

CRÉOSOL

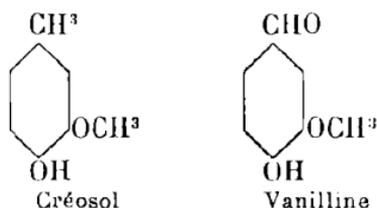
Syn. : *Méthylgaiacol* :



Le créosol entre dans la composition de la créosote, on l'obtient par saponification de son carbonate qui fond à 143°.



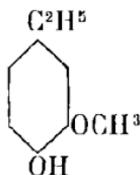
Le créosol bout à 221-222° sous 765 millimètres. Il possède une odeur rappelant celle de la vanille, ce qui n'a rien d'étonnant vu l'analogie de constitution :



Il a pour densité 1,112. Ses sels alcalino-terreux et terreux sont peu solubles dans l'eau.

HOMOCRÉOSOL

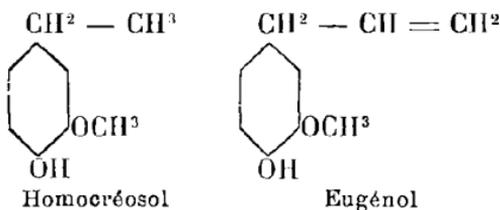
Syn. : *Éthylgaiacol* :



L'homocréosol existe également dans la créosote et s'obtient par saponification de son carbonate.

Ce carbonate, fusible à 108°,5, est très peu soluble dans l'éther, ce qui permet de l'obtenir facilement à l'état de pureté.

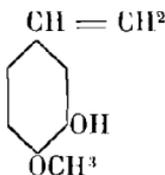
L'homocréosol bout à 229-230° et possède une odeur de girofle, grâce à sa grande analogie avec l'eugénol :



L'homocréosol a pour densité 1,0959 — Béhal a obtenu, par oxydation de son éther méthylique, la méthylvanilline.

HESPÉRÉTOL

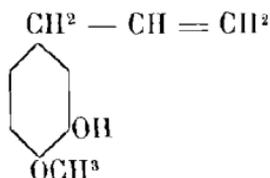
Syn. : *Méthoxyéthylphénol.*



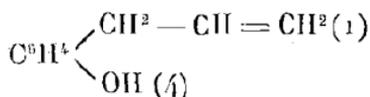
Le diphénoI correspondant n'est pas connu, mais l'éther méthylique répondant à la constitution ci-dessus s'obtient dans la distillation sèche de l'acide isoférulique (hespérétinique). Il est cristallisé, fond à 57°, est facilement soluble dans l'alcool et l'éther et très difficilement dans l'eau.

CHAVIBÉTEL

Syn. : *Bételphénol* ou 1²-propénylméthoxyl-(4)-phénol-(3).



Cet isomère de l'eugénol (1) se trouve dans l'essence de bétel à côté du chavicol ou para-allyl-phénol :

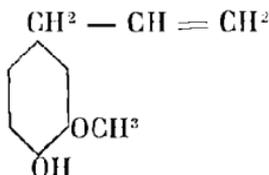


L'essence de bétel est obtenue elle-même par distillation des feuilles du *Piper Betle* Linné (ordre des pipéracées).

ESSENCE DE CLOUS DE GIROFLE

EUGÉNOL

Syn. : 1²-Propényl-méthoxyphénol-3.4 ou paraoxy-m-méthoxy-allylbenzène.



(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bericht*, avril 1890, p. 96, Octobre 1891, p. 5. — *J. pr.* 1889, p. 349.

Extraction. — L'eugénol est l'éther monométhylé d'un diphenol ortho à fonction carbure éthylénique.

Il constitue la plus grande partie (75-90 %) de l'essence de girofle à côté d'un carbure $C^{10}H^{16}$. On le trouve encore en petite quantité dans l'essence de cannelle, de *Myrtus pimenta*, de cannelle blanche, d'*Illicium religiosum* de sassafras, de camphre.

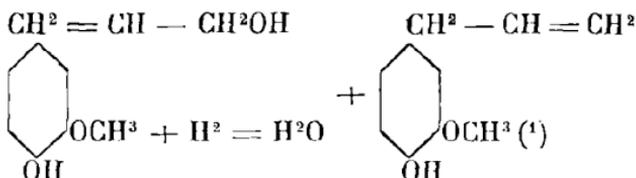
La distillation sèche de l'olivyle, principe cristallisé de la résine d'olivier sauvage en fournit aussi une certaine quantité.

Préparation. — L'essence de girofle (obtenue par distillation en présence d'eau des fruits encore verts du *Caryophyllus aromaticus*; rendement 20 %) est traitée comme suit :

On dissout dans 10 litres d'eau 1 kilogramme de potasse caustique et 3 kilogrammes d'essence de girofle. Les huiles et hydrocarbures indissous sont séparés et la masse du sel potassique de l'eugénol traitée après filtration avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On sépare alors l'eugénol, on lave plusieurs fois à l'eau, puis le rectifie. On recueille la portion passant de 240-260°. L'eugénol pur se dissout dans KOH, à 1 % (Eugénol pur Schimmel, *Bericht*, avril 1896-79. Eugénol incolore, *Bericht*, avril 1894-63).

Préparation synthétique. — Par réduction

de l'alcool coniférylique au moyen de l'amalgame de sodium.

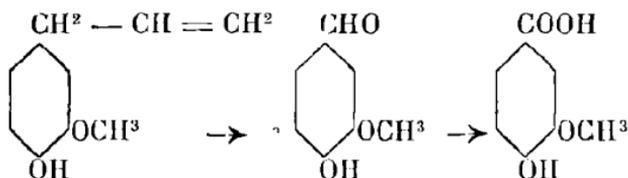


Propriétés de l'eugénol. — L'eugénol est un liquide presque incolore (Schimmel), bouillant à 253-254° (non pas à 240°,5 comme l'indique Beilstein).

$$\begin{array}{l} D_0 = 1,0779 \\ 14^\circ = 1,0703 \\ 18^\circ,5 = 1,0630 \end{array}$$

L'eugénol se décompose un peu à la distillation. Il est très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais bien une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Par oxydation, l'eugénol donne d'abord de la vanilline (de Laire, 1876) puis de l'acide vanillique (Erlenmeyer).

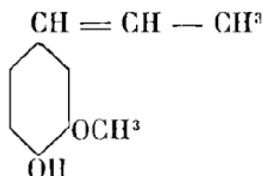


(1) TIEMANN, B. 9, 418.

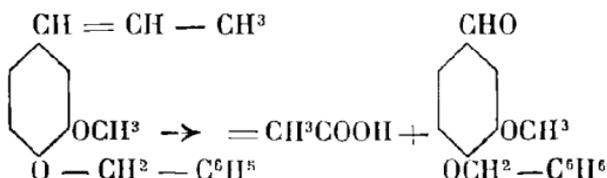
Isoeugénol. — Syn. : 1'-Propénylméthoxyphénol-3.4.

L'eugénol possédant une liaison éthylnique montre le même phénomène de transposition que l'on rencontre chez l'estragol et le safrol.

Si l'on chauffe l'eugénol avec une solution alcaline aqueuse ou mieux alcoolique (méthylique, éthylique, amylique) il se transforme en un isomère qui en diffère par la place de la fonction éthylnique. Cet isomère que l'on désigne sous le nom d'isoeugénol a pour formule :

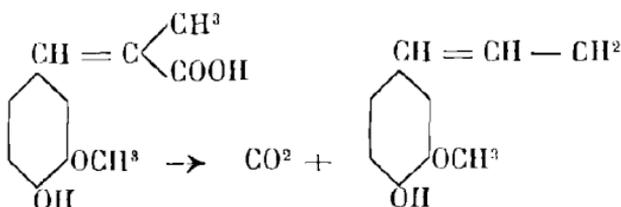


L'eugénol bout à 260°,9 et offre cette propriété très importante au point de vue technique (préparation de la vanilline) que ses dérivés acétylés, benzylés, etc., s'oxydent beaucoup plus facilement sous l'influence du permanganate de potasse pour donner des corps à fonction aldéhydique. Ainsi le benzyl-iso-eugénol donne la benzylvanilline :



74 ÉTHERS OXYDES MIXTES DES POLYPHÉNOLS

L'isoeugénol a encore été préparé par Tiemann et Kraaz en distillant l'acide homoférulique avec de la chaux

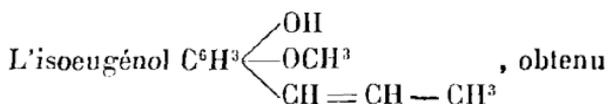


La meilleure préparation de l'isoeugénol se fait par transposition de l'eugénol.

Tiemann indique les proportions suivantes : 5 parties d'eugénol, 13 de potasse caustique et 18 d'alcool amylique. On chauffe pendant seize à vingt heures à la température de 140°.

D'après Einhorn et Frey, on obtient encore l'isoeugénol par fusion directe de 1 partie d'eugénol avec 4 partie de potasse caustique à 220°.

D.R.P. n° 57808 (Cl. 53), 30 octobre 1890. — *Procédé de préparation de l'isoeugénol*, par Firma Haarmann et Reimer à Holzminden.



pour la première fois par la décomposition de l'acide homoférulique par Haarmann et Kraaz, n'a pas encore été obtenu d'une façon pratique, à

l'aide de l'eugénol, en employant la réaction qui transforme le safrol en isosafrol.

On peut cependant, arriver à ce résultat en chauffant l'eugénol, à une température élevée et sous pression, avec une solution de potasse caustique dans l'eau, l'alcool méthylique ou éthylique (130-140°); dans ces différentes conditions, la transformation est toujours accompagnée de la production de résines. On arrive, au contraire, à de très bons résultats en chauffant l'eugénol avec une solution saturée de potasse dans un alcool bouillant au-dessus de 95°, comme l'alcool butylique, amylique, etc. On chauffe alors à la pression ordinaire pendant seize à vingt-quatre heures (eugénol 50 grammes, KOH 1250 grammes, alcool amylique 2500 grammes). L'opération terminée, on chasse l'alcool par la vapeur d'eau, on précipite par un acide (SO^4H^2 ou HCl), on lave à l'eau et on distille. L'isoeugénol ainsi préparé bout à 258-262°.

Br. fr. n° 213892, 4 juin 1891. — Procédé pour la préparation de l'isoeugénol et du polyisoeugénol, par Kolbe.

Le procédé de Eykman, Ciamician et Silber pour transformer le safrol en isosafrol (safrol 100 grammes, potasse 250 grammes, alcool 500 centimètres cubes), ne donne aucun résultat pour l'eugénol, ainsi que Haarmann et Reimer

l'ont constaté. On peut pourtant obtenir cette transformation sans recourir à l'autoclave ou à l'alcool amylique comme solvant ; il suffit d'augmenter la potasse ou de diminuer l'alcool, car la transformation est simplement fonction de la température.

Un mélange de : eugénol 100 grammes, potasse 270 grammes, alcool 500 centimètres cubes, chauffé pendant vingt-quatre heures à l'ébullition, donne déjà de très bons résultats.

Les meilleurs procédés pour obtenir la transformation sont les suivants :

1° On mélange : eugénol 150 grammes, KOH 500 grammes, alcool 7^{lit},5, on distille environ 6^{lit},5. Le résidu se sépare en deux couches ; l'inférieure, fortement alcaline, peut être enlevée sans inconvénient. On chauffe à l'ébullition pendant dix heures ; le point d'ébullition du mélange est de 105-125°. On étend d'eau, chasse l'alcool et précipite par un acide. L'isoeugénol ainsi préparé bout à 258-269°. La soude seule ne donne aucun résultat, on peut employer un mélange par partie égale de KOH et NaOH.

2° On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant six à trente heures, un mélange de : isoeugénol 100 grammes, KOH 300 grammes, eau 100 à 400 grammes. La température la plus favorable est de 115-150°. Il se forme deux couches ; la supérieure contient seule l'isoeugénol.

3° On mélange : eugénol 100 grammes, KOH 300 grammes, eau 150 à 300 grammes. Il se forme deux couches ; la couche supérieure est décantée et chauffée seule ou mélangée avec de l'alcool, de la glycérine ou du xylène.

Cette méthode prouve que les grands excès d'alcalis sont inutiles.

Purification de l'isoeugénol. — On peut le purifier soit par distillation, soit par cristallisation de son sel de potassium, peu soluble, surtout en solution alcaline.

L'isoeugénol pur ressemble à l'anéthol ; il fond à 33° et bout à 264-265°. Il se polymérise facilement sous l'influence des acides minéraux ou des corps susceptibles de dégager HCl ou HBr (chlorures ou bromures d'acides, de métalloïdes, de Ca, Al, Mg, Fe).

Pour préparer le polyisoeugénol, il suffit de chauffer, à 150°, l'isoeugénol avec un peu d'eau-mère acide dont il a été précipité. C'est un corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 177°.

D.R.P. n° 76982 (Cl. 12), 5 avril 1892. — *Procédé de préparation de l'isoeugénol*, par le Dr Alfred Einhorn à Munich.

Ce procédé consiste à porter rapidement vers 200-230° un mélange de 1 partie d'eugénol avec

3-4 parties de potasse caustique et une petite quantité d'eau.

On reprend par l'eau, on neutralise par un acide et on extrait par l'éther. L'isoeugénol ainsi préparé distille entre 150-152° sous 20 millimètres et se prend en masse par refroidissement.

B. fr. n° 239197, 17 juin 1894. — *Procédé pour produire l'isoeugénol*, par Schleich.

Ce procédé consiste à traiter l'eugénol par la potasse en solution dans la glycérine. On chauffe pendant cinq à six heures au réfrigérant ascendant le mélange suivant : glycérine ($D_{20} = 1,150$ à 28°) 140 grammes, KOH 60 grammes, eugénate de potassium 70 grammes. Après refroidissement, on dilue, on précipite l'isoeugénol par CO_2 et on extrait par les méthodes habituelles. Ce produit ainsi préparé bout à 182-185° sous 80 millimètres.

L'isoeugénol est un liquide bouillant à 258-262° et se prenant en une masse cristalline à la température d'un mélange réfrigérant, $D_{15} = 1,0800$.

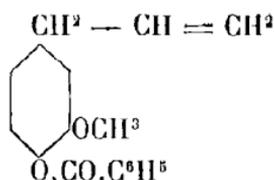
La solution alcoolique se colore en vert olive, sous l'action de Fe^2Cl^6 , et il donne le diisoeugénol, $C^{20}H^{24}OH$, sous l'influence condensante d'un acide minéral.

L'eugénol, grâce à sa grande réfringence, sert en microscopie (Schimmel, *Bericht*, 1896, 78),

ainsi que l'a démontré Thoms (*Naturforscher Gesell. Halle*, 1891, Pharm. Central Halle, Oct. 8, 1891).

Point d'ébullition	Eugénol	Isoeugénol
Éther méthylique	253-254	258-262
$\begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} / \text{OCH}^3 \\ - \text{OCH}^3 \\ \backslash \text{C}^3\text{H}^5 \end{cases} \end{array}$	244-245	263

Dosage de l'eugénol. — Cette méthode, chaudement recommandée par Schimmel et C^{ie}, donne des résultats exacts à moins de 1 % près. Elle est basée sur la transformation de l'eugénol en benzoyleugénol :



par benzoylation, au moyen de la méthode de Baumann Schotten.

On commence par dissoudre 5 grammes d'eugénol dans la quantité théorique de potasse aqueuse, puis on ajoute, à la solution claire, du chlorure de benzoyle en quantité théorique. On agite vivement; il se produit un grand dégagement de chaleur qui contribue à activer la réaction et, par refroidissement, le benzoyleu-

généol se sépare. On le recueille sur un filtre et, pour le purifier des terpènes et des résines, on le dissout au bain-marie, après lavage, dans 25 centimètres cubes d'alcool à 90°. — On laisse refroidir à 70°, et on filtre, sur un un filtre taré, le benzoylégénéol qui a cristallisé. On lave avec un peu d'alcool et on sèche à 100° dans un flacon pesé. L'alcool dissout une petite quantité de benzoylégénéol qui n'est pas supérieure à 0^{sr},55 pour 25 centimètres cubes.

Les calculs se font très rapidement au moyen des poids moléculaires :

Poids moléculaire de l'eugénoL . . .	164
" du benzoylégénéol . . .	268

Exemple I. — Échantillon d'eugénoL, préparé par saponification du benzoylégénéol :

$$D_{43^{\circ}}, 1,072.$$

Éb. = 253 à 254°; forme une solution claire avec de la potasse caustique à 1 %; 5 grammes de cet échantillon donnent 8^{sr},22 de benzoylégénéol, ce qui représente l'équation suivante :

$$\frac{8,22 \times 100 \times 164}{5 \times 268} = 100,60 \% \text{ d'eugénoL.}$$

Exemple II. — Échantillon d'eugénoL obtenu au moyen de la combinaison potassique cristallisée de l'essence de girofle, montrant la même pureté et le même point d'ébullition que l'échantillon de l'exemple I.

5 grammes donnent 8^{gr},20 de combinaison benzoylée, soit 100,35 % d'eugénol :

$$\frac{8,20 \times 100 \times 164}{5 \times 268} = 100,35.$$

Exemple III. — Échantillon préparé comme le numéro II, mais moins pur, forme une solution claire avec de la potasse caustique à 10 %.

5 grammes donnent 7^{gr},9 de benzoyléugénol, soit 96,6 % :

$$\frac{7,9 \times 100 \times 164}{5 \times 268} = 96,67 \%$$

Exemple IV. — Échantillon formé de 8 parties d'eugénol pur de l'exemple I, et de 2 parties de sesquiterpène provenant de l'essence de girofle.

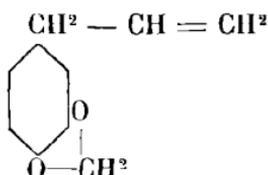
5 grammes donnent 6^{gr},45 de benzoyléugénol, soit 78,94 % :

$$\frac{6,45 \times 100 \times 164}{5 \times 268} = 78,94 \%$$

VI. ESSENCE DE SASSAFRAS

SAPROL, C¹⁰H¹⁰O²

Syn. *Shikimol*, éther méthylénique du propénylphénédiol-3-4.

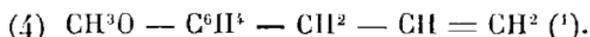


Le safrol qui forme 90 % de l'essence de sassafras, a été découvert, dans cette essence, par MM. Grimaux et Ruotte, en 1869. L'essence de sassafras elle-même, est obtenue par distillation, en présence d'eau des racines et de l'écorce du *Sassafras officinalis*, du *Laurus sassafras* et du *Sassafras variifolium*.

Le safrol se trouve, en outre, dans l'essence d'*Illicium religiosum*, et dans l'essence de camphre du Japon. L'essence de sassafras, obtenue par distillation des feuilles, ne contient pas de safrol.

Préparation. — 1° On obtient le safrol en distillant l'essence de sassafras et en recueillant ce qui passe vers 230°. L'essence contient, en outre, 10 % d'hydrocarbures (phellandrène et pinène, safrène de Grimaux), et un peu d'un phénol qui n'est autre que l'eugénol.

2° Le safrol est identique au *shikimol* de Eykmann, qui est le principal constituant de l'essence d'*Illicium religiosum* ou *faux anis étoilé* du Japon, arbre de l'ordre des magnoliacés, nommé *shikimina-ki*, le principal constituant de la véritable essence d'anis étoilé, *Illicium verum*, est l'anéthol :



L'hydrocarbure, nommé *shikimène* par Eykmann, et qui accompagne le shikimol, est identique au safrène de Grimaux et Ruotte.

3^o Schimmel et C^{ie} (1) ont encore découvert, en 1885, le safrol dans l'essence de camphre du Japon (*Cinnamomum camphora*).

Exportation du camphre

Japon		Formose
1 ^{er} janv.-31 déc.	1887: 48 164 piculs (2)	
"	1888 "	
"	1889 "	
"	1890 "	
"	1891 "	
"	1892 "	
"	1893 "	
1 ^{er} janv.-30 juin	1894 9 870	
"	1895 10 600	
"	1896 8 213	1 ^{er} janv.-16 juin 1896: 16 576 piculs

Ce moyen d'extraction est même le seul employé actuellement, quoique depuis la hausse des prix de l'essence de camphre du Japon, on revienne quelquefois encore à la fabrication, au moyen de l'essence de sassafras. L'industrie japonaise du camphre a subi un recul énorme depuis quelques années ; car, depuis l'annexion de Formose au Japon, l'industrie du camphre

(1) *Bericht*, avril 1896, p. 84.

(2) Un picul -- 133 pounds 1/2 de 4538r,59265.

s'est développée d'une façon remarquable sur cette dernière, tandis qu'elle périlite au Japon. On peut s'en rendre compte par les chiffres ci-dessus, indiquant l'exportation du camphre de Formose et du Japon.

La production de l'essence de camphre a été en diminuant dans les mêmes proportions, tandis que le camphre lui-même a subi une hausse considérable dont rend compte le tableau ci-dessous :

Années	Prix des 100 kg en mares (Hambourg)
Récolte de 1888. . . .	35
" 1889. . . .	41
" 1890. . . .	48
" 1891. . . .	42
" 1892. . . .	39
" 1893. . . .	34
" 1894. . . .	31
" 1895. . . .	37,50
" 1896. . . .	81,50

L'essence de camphre, distillant au-dessus de 212° , renferme du camphre ordinaire $C^{10}H^{16}O$, et du safrol, $C^{10}H^{10}O^2$.

Comme nous l'avons dit, la maison Schimmel, de Leipzig, extrait de l'essence de camphre de grandes quantités de safrol et livre au commerce, sous le nom d'*essence légère de camphre*,

les portions les plus légères de l'essence brute qui distillent vers 175°.

Cette essence dissout très bien les corps gras, les résines, le caoutchouc et sert dans l'industrie des vernis comme succédané de l'essence de térébenthine dont le prix de revient est supérieur : Schimmel et C^{ie} (1) ont démontré que le safrène de Grimaux ou shikimène de Eykman, ne sont qu'un mélange de phellandrène, C¹⁰H¹⁶, de pinène, C¹⁰H¹⁶, et donnent, pour l'essence de sassafras, l'analyse suivante :

Safrol		80	0/0
Phellandrène	C ¹⁰ H ¹⁶ }	10	
Pinène	C ¹⁰ H ¹⁶ }		
Camphre droit	C ¹⁰ H ¹⁶ O	6,8	
Eugénol	C ¹⁰ H ¹² O ²	0,5	
Sesquiterpène	C ¹⁵ H ²⁴ }	3	
Résine			
			100,3 0/0

Le safrol est souvent falsifié avec de l'*huile de bois*, particulièrement les safrols vendus sur le marché américain (Schimmel).

Le safrol pris à l'intérieur se retrouve en petite quantité dans l'urine à l'état d'acide pipéronylique, mais la plus grande partie est éliminée par les bronches, aussi a-t-on proposé l'emploi du safrol dans les maladies des organes des voies respiratoires.

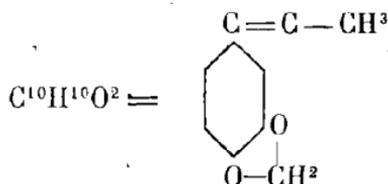
(1) *Bericht*, avril 1896, p. 74.

Le safrol est employé en grande quantité, et c'est là, pour ainsi dire, son seul emploi, pour parfumer les savons gras de qualité médiocre et servant aux usages domestiques.

VII. ISOSAFROL

Syn. : *Éther méthylénique du 1¹-propényl-phendiol-3-4.*

Éther méthylénique de la propényl-pyrocatéchine.



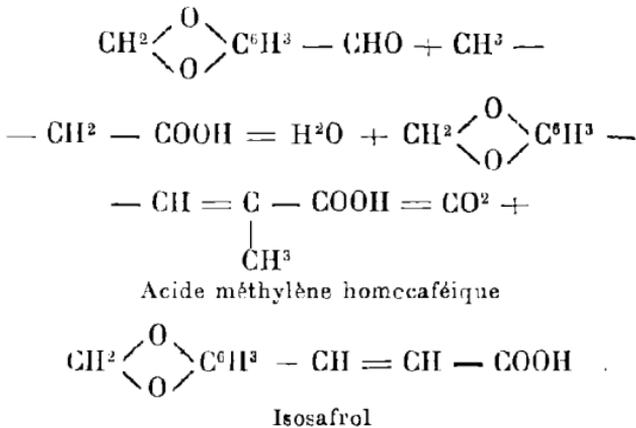
Le safrol, par ébullition avec des alcalis, subit une transposition identique à celle de l'eugénol, c'est-à-dire que la chaîne propénylique 1² se transpose en chaîne propénylique 1¹.

Préparation. — 1° On mélange 100 grammes de safrol, 500 centimètres cubes d'alcool à 94°, et 250 grammes de potasse caustique, on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition que l'on maintient 24 heures (Ciamician et Silber).

2° D'après Angeli, on chauffe à 200° un mélange de safrol avec 5 % de son poids d'éthylate de sodium sec. Au bout de quelques heures, la transposition est complète.

Théorie. — Ch. Moureu a réalisé la synthèse de l'isosaflrol par condensation du pipéronal avec le propanoate de sodium, et a donné ainsi une preuve expérimentale de sa constitution et des relations qu'il possède avec l'héliotropine (pipéronal).

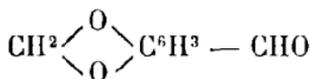
A cet effet, il chauffe, dans un appareil à reflux, pendant cinq heures, un mélange de pipéronal d'anhydride propanoïque (ou d'anhydride éthanoïque) et de propanoate de sodium. Il obtient ainsi un mélange d'acide méthylène homocaféique (méthènedioxyphénylméthylpropanoïque) et par élimination d'anhydride carbonique d'isosaflrol.



Propriétés. — L'isosaflrol est un liquide qui ne se solidifie pas à 18° au-dessous de 0°. Il bout à 246-248°. Il est miscible à l'alcool, à l'éther et au benzène.

L'acide chlorhydrique en solution alcoolique à 160° condense l'isosafrol de même que l'isoeugénol en donnant le diisosafrol. Par réduction avec le sodium en solution alcoolique, on obtient le dihydrosafrol et du m.-propylphénol.

L'isosafrol est beaucoup plus facilement oxydé par le permanganate de potasse que le safrol, on obtient dans ce cas les produits suivants :



Pipéronal (héliotropine)



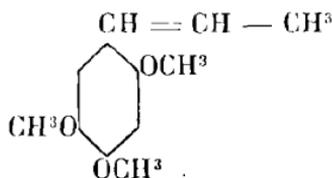
Acide pipéronylique

L'isosafrol trouve emploi dans la préparation industrielle du pipéronal (héliotrope artificielle) qui est employée dans la parfumerie et comme parfum comestible (crèmes, etc.).

VIII. PHÉNOLS TRIVALENTS

ASARONE

Syn.: 1. — *Propényl-triméthoxyphène-2.4.5.*⁽¹⁾

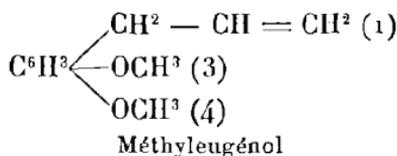


(1) **Beilstein**, II, 1026.

Ce produit est le principal constituant de l'essence d'*Asarum europæum*. Sa constitution n'est pas établie avec certitude.

On l'obtient en distillant la racine avec de l'eau. Il fond à 61° et bout à 295°.

Il est accompagné dans la racine d'asarum par le méthyleugénol



et par un terpène.

IX. PHÉNOLS QUADRIVALENTS

On connaît un certain nombre de tétraoxybenzènes. Tous ces corps sont sans emploi à cause de leur grande instabilité. En effet, comme ils contiennent au moins 2 groupes OH en para, ils se transforment avec la plus grande facilité en dérivés quinoniques sous l'influence des agents oxydants. Un seul dérivé se rattachant aux phénols quadrivalents, a quelque importance en thérapeutique, c'est l'*papiol*, principal constituant de l'essence de persil, dont les belles recherches de Ciamician et Silber ont établi la constitution. De Laire (1) et Tiemann

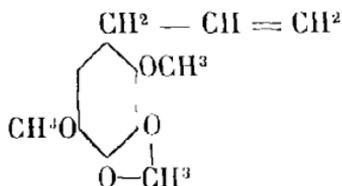
(1) B. 26, 2015, Beilstein, II, 1030.

ont trouvé, en outre, dans leurs recherches sur la racine d'iris de Florence et sur l'ionone, un éther monométhylique du tétraoxybenzène, 1.2.3.5; l'*irétol* produit à côté de l'acide iridique, dans le dédoublement de l'irigénine, sous l'influence de la soude caustique.

X. ESSENCE DE PERSIL

APIOL DE PERSIL

Syn. : *Camphre de persil*, *Diéther du propénylméthylène-phénététrol*.



L'apiol, comme on le voit par sa formule de constitution, se rapproche beaucoup du safrol.

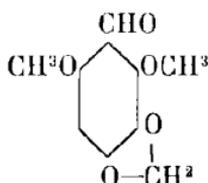
L'apiol est le principal constituant de l'essence de graine de persil. L'essence se prépare en distillant les graines avec de l'eau ⁽¹⁾. On peut aussi extraire ces graines avec de l'alcool ⁽²⁾, distiller ce dernier et traiter le résidu par de l'éther. L'apiol se dissout dans l'éther et cristallise par évaporation, en longues aiguilles incolores, possédant une odeur faible de persil.

(1) GERICHTEN. — B. 9, 1477. BLANCHET et SELL. — A. 6, 301.

(2) GERICHTEN (*loc. cit.*).

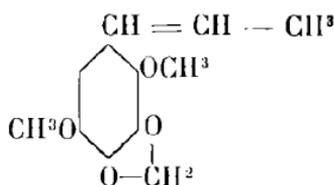
Cristaux fusibles à 30°, ayant une densité de 1,015, bouillant à 139° à 34^{mm} (1).

L'apiol est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge sang. Par oxydation avec l'acide chromique, la chaîne propylénique se transforme en radical aldéhydique, on obtient ainsi l'apiolaldéhyde.



L'apiol ne sert qu'en thérapeutique comme emménagogue (Joret et Homolle).

Isoapiol. — Syn. : Diéther du 1'-propénylméthylènenphènetétrol.



Cet isomère de l'apiol s'obtient en faisant bouillir pendant 10-15 heures au réfrigérant

(1) CIAMICIAN et SILBER. — **B.** 21, p. 13. — Litt. à consulter **Bellstein** [3], II, 1034.

ascendant un mélange de 21 grammes d'apiol, 250 centimètres cubes d'alcool absolu et 50 grammes de potasse caustique (1).

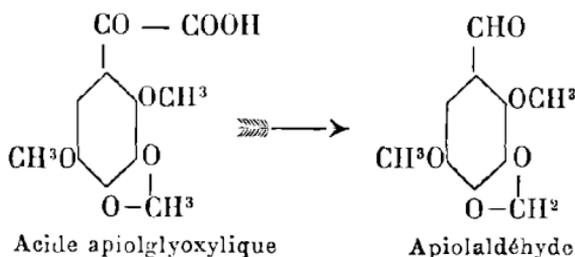
On verse alors dans un litre d'eau et filtre le précipité que l'on fait cristalliser dans de l'alcool dilué. Gros cristaux quadratiques fusibles à 55-56°.

Point d'ébullition : 303-304° sous 760^{mm}.

Point d'ébullition : 189° sous 33^{mm}.

L'apiol est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'éther, l'éther acétique, l'acétone, le benzène et l'alcool bouillant.

Par oxydation, on obtient d'abord un acide glyoxylique puis l'apiolaldéhyde :



APIOL D'ANETH

L'aneth des Indes, contient un isomère de l'apiol, C¹²H¹⁴O⁴, retiré du persil, il a été étudié

(1) CIAMICIAN et SILBER. — **B. 21**, 1621 ; GINSBERG. — **B. 21**, 1192 ; GERICHTEN. — **B. 9**, 1479. Litt. à consulter. — **Beilstein**, [3], II, 1034.

par Ciamician et Silber ⁽¹⁾. L'apiol d'aneth se présente sous la forme d'un liquide visqueux.

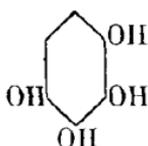
Point d'ébullition sous 760^{mm} = 285°.

Point d'ébullition sous 11^{mm} = 162°.

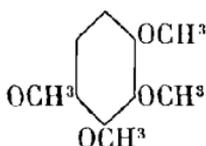
L'isapiol d'aneth, obtenu par l'action de la potasse alcoolique à chaud, cristallise en prismes incolores fusibles à 44° et bouillant avec faible décomposition à 296°.

L'apiol et l'iso-apiol d'aneth donnent tous deux un dérivé tribromé fusible à 115°.

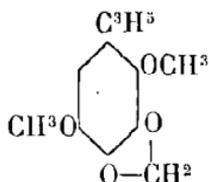
Par fusion potassique de l'acide apiolique obtenu par oxydation de la chaîne $\text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, on obtient un diméthylapionol qui, par méthylation, fournit le même tétraméthylapionol que celui retiré de l'essence de persil.



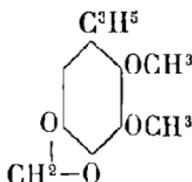
Apionol; phénététrol
1. 2. 3. 4.



Tétraméthylapionol



Apiol du persil

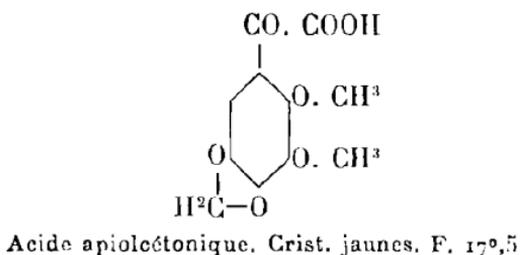
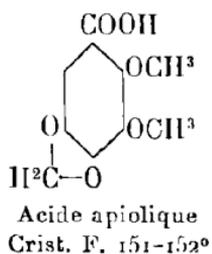
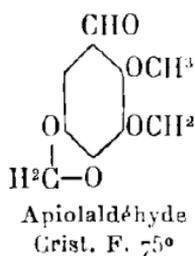


Apiol d'aneth

(1) CIAMICIAN et SILBER. — **B.** 29, 1799; SCHIMMEL et C^e. — *Bericht*, octobre 1896, p. 20.

On n'a pas encore déterminé avec certitude quelle est de ces deux formules, celle qui doit être attribuée à l'apiol du persil et à l'apiol d'aneth.

L'apiol d'aneth donne, par oxydation, les produits suivants :



CHAPITRE III

ESSENCES D'AMANDES AMÈRES, DE CANNELLE DE CUMIN, DE VANILLE, ETC.

I. ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

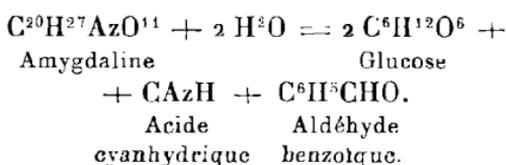
ALDÉHYDE BENZOÏQUE, $C^6H^5.CHO \equiv CHO$



Le principe odorant de l'essence d'amandes amères naturelle est l'aldéhyde benzoïque, préparé industriellement en quantités énormes pour la fabrication des couleurs d'aniline et pour la parfumerie (savons).

Les amandes amères contiennent environ la moitié (43-44 %) de leur poids d'huile, puis de la gomme, du tanin, une matière sucrée réduisant la liqueur de Fehling et une matière azotée qui seule nous intéresse : l'*amygdaline*. Cette substance sous l'action de l'*émulsine* ou *synap-*

tase, contenue elle aussi dans les amandes amères, est saponifiée de la façon suivante :



L'amygdaline est donc un glucoside résultant de l'union du glucose et de l'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères.

A côté de ce produit, se trouve, dans la plante, de l'émulsine. Sous l'influence de l'eau, l'émulsine agit sur l'amygdaline à la façon d'un ferment comme nous l'avons vu et la décompose en produisant du glucose, de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique.

L'essence d'amandes amères naturelle se forme aussitôt que l'on broie des amandes amères avec de l'eau *froide*. Si l'on se sert d'eau bouillante il ne se forme pas trace d'essence, le ferment, l'émulsine, étant détruit instantanément.

L'essence d'amandes amères se retrouve dans les feuilles de laurier-cerise et dans les noyaux de pêches.

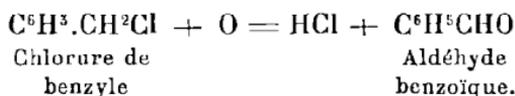
Liebig et Wöhler (*Liebig's Annalen*) ont été les premiers à démontrer la constitution de l'amygdaline.

Préparation de l'essence naturelle. — On commence par enlever les matières grasses, et

oléagineuses contenues dans les amandes amères par pressage (au moyen de presses hydrauliques), à une douce température. Puis on introduit 12 kilogrammes du tourteau obtenu dans 100-120 litres d'eau bouillante; au bout d'une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir puis on ajoute à froid le ferment, soit 1 kilogramme d'amandes amères broyées avec 6-7 litres d'eau froide. Au bout de 12 heures, on distille. On obtient un rendement de 1-5 à 2 % du poids de tourteaux employé (1).

Préparation de l'essence artificielle. — GRIMAUD et LAUTH (2) oxydent directement le chlorure de benzyle par le nitrate de plomb ou de cuivre en solution aqueuse. Cette méthode qui ne donne que 35-40 % de rendement est abandonnée industriellement.

Elle est basée sur la réaction suivante :



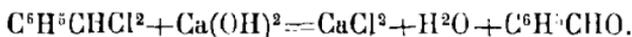
On se sert à l'heure actuelle de la transformation sous l'influence de l'eau ou de la chaux à 150°, du chlorure de benzylidène :



(1) A. 122, 77. — HALLER (*loc. cit.*).

(2) Bl. 7, 106.

ou :



Cette dernière réaction a été introduite dans la pratique par H. Caro.

Les essences d'amandes amères artificielles préparées par ces divers procédés contiennent, sans exception, du chlore.

On peut, par oxydation directe du toluène, au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, obtenir, il est vrai avec un mauvais rendement, une essence d'amandes amères exempte de chlore (Amandol).



L'essence d'amandes amères naturelle, contient toujours de l'acide cyanhydrique. On l'élimine par distillation fractionnée. L'essence débarrassée des dernières traces d'acide cyanhydrique s'oxyde rapidement à l'air, c'est pourquoi, à toutes les essences d'amandes amères artificielles, on ajoute toujours une petite quantité d'acide cyanhydrique ⁽¹⁾.

Propriétés. — L'essence d'amandes amères artificielle, est un liquide à odeur aromatique, elle se congèle à $-13^{\circ},5$ et fond à -26° , elle bout à $179^{\circ},1$ à 751 millimètres. Elle est soluble dans 300 parties d'eau.

(1) DUSART. — **Bl. 8**, 459.

L'essence d'amandes amères *artificielle* n'est pas toxique, elle se transforme dans l'organisme en acide hippurique qui est éliminé dans l'urine.

L'essence naturelle par contre est un poison violent grâce à l'acide cyanhydrique qu'elle renferme.

L'aldéhyde benzoïque se transforme sous la seule action de l'air, et plus facilement sous l'action des substances oxydantes, en acide benzoïque. On doit donc conserver l'essence d'amandes amères, de même que les aldéhydes en général (vanilline, aubépine, etc.) dans des flacons hermétiquement bouchés. On atteint ce résultat en plongeant dans l'eau le goulot des flacons.

L'aldéhyde benzoïque est transformé en alcool benzylique et en benzoate de potasse par l'action de la potasse :



L'aldéhyde benzoïque a donc une tendance très grande à se transformer en acide benzoïque. Cette réaction se passe même dans des flacons bien bouchés quand ils ne sont par entièrement remplis (1).

Schimmel et C^{ie} ont laissé, dans des flacons bouchés mais remplis à moitié, des solutions al-

(1) *Bericht*, avril 1895, p. 47.

cooliques d'aldéhyde benzoïque. En titrant au bout d'un certain temps l'acide benzoïque formé, on a trouvé les résultats suivants :

N° 1-Aldéhyde benzoïque pur = 12,8 0/0	} d'acide benzoïque
N° 2-Aldéhyde benzoïque avec 5 0/0 d'al- cool = 31,4 0/0	
N° 3-Aldéhyde benzoïque avec 10 0/0 d'al- cool = 1,3 0/0	

Il ressort clairement de ces expériences que le consommateur à avantage à ajouter 10 0/0 d'alcool à l'aldéhyde benzoïque dans le but de le conserver sans trop d'oxydation.

L'aldéhyde benzoïque s'emploie beaucoup dans la fabrication des orgeats, des pâtisseries et des savons, dits d'amandes amères, et particulièrement dans celle du savon de coco.

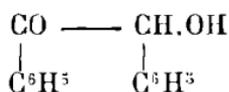
Or, il arrive que ce dernier, préparé à froid et avec de l'essence d'amandes amères (naturelle), prend souvent une coloration jaune.

MM. Schimmel et C^{ie} ont institué une série d'essais systématiques avec de l'essence exempte d'acide cyanhydrique et avec de l'essence en contenant.

Il résulte de ces essais qu'il est nécessaire de ne pas employer un excès d'alcali et de ne pas dépasser une certaine température.

La cause du jaunissement des savons parfumés à l'essence d'amandes amères contenant

de l'acide cyanhydrique est probablement la suivante : l'aldéhyde benzoïque se condense facilement sous l'influence de la chaleur et en présence d'acide cyanhydrique et d'alcali en benzoïne :



Cette condensation est accompagnée d'une coloration jaune.

L'essence d'amandes amères naturelle est encore retirée en grande quantité, sous le nom d'*essence de noyaux*, de noyaux d'abricots qui nous viennent de la Syrie, de la Macédoine, du Maroc et, en général, de l'Asie Mineure. On l'extrait également des noyaux de pêches, de cerises, et des feuilles du laurier-cerise.

L'essence d'amandes amères naturelle est, à l'heure actuelle, un article très rare, et sa consommation ne cesse d'augmenter malgré tous ses substitués artificiels.

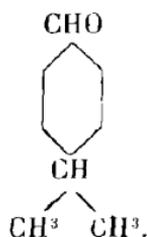
Son emploi est absolument indispensable pour parfumer les savons fins et les produits destinés à l'alimentation.

Pour les savons communs, l'aldéhyde benzoïque ordinaire suffit largement.

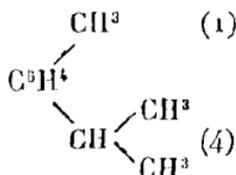
II. ESSENCE DE CUMIN

ALDÉHYDE CUMINIQUE

Syn.: 4.-Méthoéthyl-phènméthylal. — Cuminol.



L'aldéhyde cuminique est le principal constituant (77 %) de l'essence de cumin, fournie par les fruits du *Cuminum cyminum* de la famille des ombellifères (1). Cette essence contient, en outre, 33 % de cymène :



Le rendement en essence varie de 3 à 4 % suivant la provenance des fruits (2).

Frapp (1) a décelé sa présence dans l'essence de ciguë (*cicuta virosa*).

(1) GERHARDT et CAHOURS. — **A.** 38. 70.

(2) Voir, pour les résultats obtenus : SCHIMMEL et Cie. — *Bulletin*, octobre-novembre 1896, p. 16 (Table).

(3) FRAPP. — **A.** 108. 386.

Essence de cumin obtenue par Schimmel et C^{ie}

Provenance	Rendement en %
Cumin de Syrie	3 à 4
" Malte.	3,5
" Maroc	3
" Indes Orientales.	3 à 3,5

On l'obtient en agitant, avec du bisulfite de sodium, les parties de ces essences qui passent à la distillation vers 200°. La combinaison bisulfitique est exprimée, lavée à l'éther, puis décomposée par distillation avec du carbonate de soude en solution aqueuse (1).

L'aldéhyde cuminique est un liquide incolore, d'odeur aromatique rappelant celle de l'essence de cumin.

Point d'ébullition (2)	Pression en millimètres
237°	760 ^{mm}
134, 4	42, 22
126	19, 24
110, 2	13, 68
103, 5	10

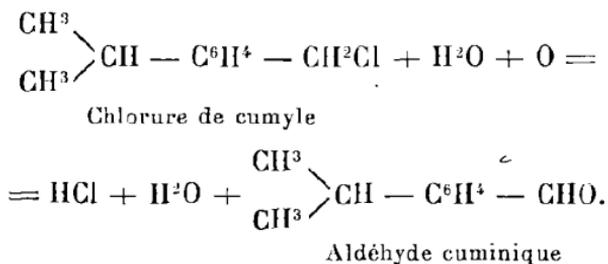
Errera (3) a préparé synthétiquement l'al-

(1) KRAUT. — **A. 94**, 317.

(2) KAHLBAUM. — *Temperatur und Druck*, p. 86.

(3) ERRERA. — **G. 14**, p. 278.

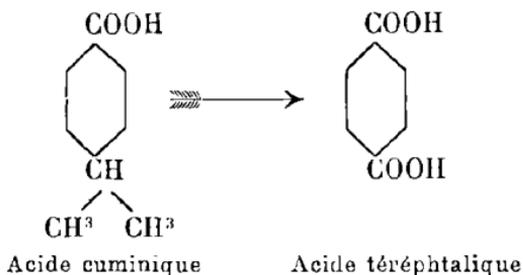
déhyde cuminique en traitant le chlorure de cumyle avec de l'eau et du nitrate de plomb.



$$\text{Densité à } \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 0^\circ = 0,9832 \\ 13^\circ,4 = 0,9727 \end{array} \right.$$

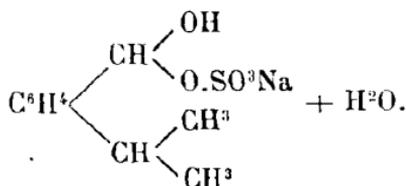
L'aldéhyde cuminique se dissout en rouge foncé dans l'acide sulfurique.

L'aldéhyde cuminique traité par l'acide nitrique, se transforme en acide cuminique, un moyen d'oxydation plus énergique (CrO^3) le convertit en acide téréphtalique.



L'aldéhyde cuminique versé sur de la potasse en fusion se transforme en cuminate de potassium, avec dégagement d'hydrogène.

Bertagnini (1) a étudié la combinaison bisulfite de l'aldéhyde cuminique, elle cristallise en aiguilles insolubles dans l'alcool froid, l'éther et les bisulfites, elle se dissout facilement dans l'eau et répond à la formule :

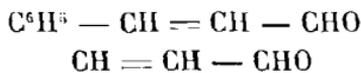


L'aldéhyde cuminique et l'essence de cumin de Rome n'a plus guère d'emploi en parfumerie. Il est recommandé de les conserver en flacons bien bouchés, l'air les transformant en acide cuminique par oxydation.

III. ESSENCE DE CANNELLE OU DE CASSIA

ALDÉHYDE CINNAMIQUE

Syn. *Phénépropénylal.*



Essence naturelle. — La composition de l'essence de cannelle naturelle varie suivant que

(1) BERTAGNINI. — A. 85, 275.

l'on examine le produit retiré des feuilles des racines ou de l'écorce.

L'essence de cannelle est surtout constituée par de l'aldéhyde cinnamique (80-90 %), elle contient du sucre, de la mannite. L'essence retirée des feuilles contient, en outre, de l'eugénol.

La distillation (au sein de l'eau salée) de l'écorce de cannelle de Ceylan ne donne que $\frac{1}{2}$ à 1 % d'essence.

On isole le produit odorant, l'aldéhyde cinnamique, en agitant l'essence avec une solution de bisulfite de soude, isolant la combinaison saline formée et la décomposant par un acide (acide sulfurique). L'essence de cannelle retirée de l'écorce contient : 60-85 % d'aldéhyde cinnamique et 4-8 % d'eugénol.

L'essence de cannelle retirée des feuilles contient de grandes quantités d'eugénol et seulement 0,1 % d'aldéhyde cinnamique.

Les feuilles de cassia donnent à la distillation environ $\frac{1}{2}$ % d'essence contenant de 90-95 % d'aldéhyde cinnamique.

L'essence de cannelle, de même que l'essence de cassia, sont souvent falsifiées par une addition de colophane. On décèle les falsifications en dosant la quantité d'aldéhyde cinnamique au moyen du bisulfite ou de la phénylhydrazine.

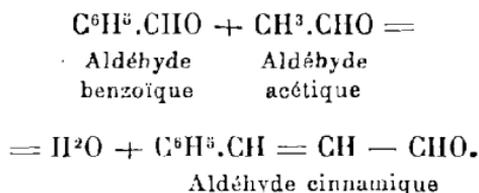
Essence artificielle. — L'essence de cannelle et de cassia artificielles sont préparées indus-

triellement, soit par la méthode de Peine, soit par celle de Bœhringer :

Peine (**B. 18**, p. 2117) opère comme suit :

On mélange 10 kilogrammes d'aldéhyde benzoïque, 15 kilogrammes d'aldéhyde acétique, 900 litres d'eau et 10 kilogrammes de soude caustique à 10 $\frac{0}{0}$. On laisse reposer 8-10 jours à la température de 30° en agitant fréquemment ; puis on extrait par l'éther.

La préparation est basée sur la réaction :



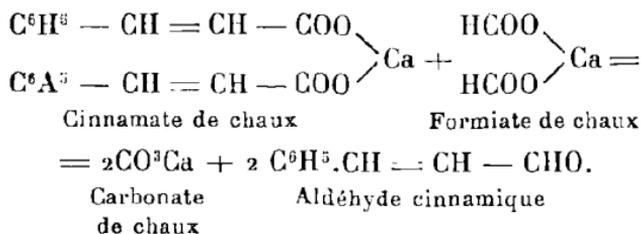
Bœhringer et C^{ie} à Waldhof, près de Mannheim, ont fait breveter (**D. P. A.**, n° 19018 du 27 avril 1896) une modification de ce procédé :

On mélange 5 kilogrammes d'aldéhyde benzoïque, 4 kilogrammes d'aldéhyde acétique et 10 kilogrammes d'alcool concentré, puis on refroidit à — 10° et on ajoute 10 kilogrammes de soude caustique à 25-30 $\frac{0}{0}$.

On extrait par l'éther et distille l'aldéhyde cinnamique.

Piria, un des premiers, a préparé l'aldéhyde cinnamique par la méthode classique de la distillation d'un mélange de cinnamate et de for-

miate de chaux :

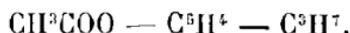


La maison Schimmel et C^{ie} prépare synthétiquement l'aldéhyde cinnamique et vend, sous le nom d'*Essence de cassia Schimmel et C^{ie}*, une essence contenant 98 % d'aldéhyde pur.

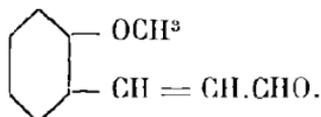
Comme nous l'avons déjà dit, l'essence de cannelle renferme 70-90 % d'aldéhyde cinnamique, un peu d'acétate de cinnamyle :



et de l'acétate de propylphénol :



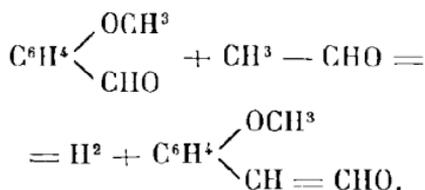
Schimmel et C^{ie} (*Bericht*, octobre 1894) ont encore décelé la présence d'un corps cristallisé, l'aldéhyde de l'acide β.-méthoxycoumarique :



Fusible à 45-46°

Bertram et Kürsten (*J. pr.* 51, 316) en ont réalisé la synthèse en condensant l'aldéhyde méthylsalicylique avec l'aldéhyde acétique au

moyen de soude :



Dosage de l'essence de cannelle naturelle ou artificielle. — La seule portion importante à connaître est l'aldéhyde cinnamique, on procède comme suit :

On introduit 75 grammes d'essence et 300^{gr} d'une solution à 30 % de bisulfite de soude dans un vase d'Erlenmeyer; on agite vigoureusement, puis on ajoute 200 grammes d'eau distillée et on chauffe au bain-marie en agitant fréquemment.

Après refroidissement, on épuise avec 200 centimètres cubes d'éther, puis une seconde fois avec 100 centimètres cubes d'éther, les solutions étherées sont réunies, évaporées, et le résidu pesé, après dessiccation, donnera le poids des substances autres que les aldéhydes contenues dans l'essence (Schimmel et C^{ie}. *Bericht*, octobre 1890).

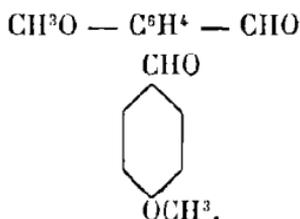
Propriétés. — L'aldéhyde cinnamique est un liquide distillant sans décomposition à 128-130° sous 20 millimètres de pression et se congelant à — 7°,5. L'aldéhyde cinnamique se décompose

partiellement en le distillant au contact de l'air. Il se combine à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine; avec l'aniline il donne la cinnamylide, et avec l'aniline, et l'acide chlorhydrique, suivant la réaction de Graebe-Skraup, la phénylquinoléine.

IV. ESSENCE CONCRÈTE D'ANIS

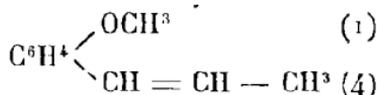
ALDÉHYDE ANISIQUE

Aubépine.



L'aldéhyde anisique peut être obtenu de différentes manières :

- 1° Synthétiquement, par méthylation du p. oxybenzaldéhyde ;
- 2° Par oxydation de l'essence d'anis naturelle (anéthol).



au moyen de l'acide nitrique à chaud.

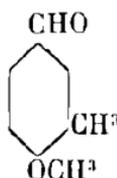
Il se forme non seulement de l'aldéhyde, mais encore de l'acide anisique (p-méthoxybenzoïque). On sépare l'aldéhyde en le transformant dans sa combinaison bisulfite.

L'aldéhyde anisique est un liquide incolore ou faiblement jaunâtre : $D = 1,173$ à 15° , bout à 249° .

L'aldéhyde anisique donne avec l'hydroxylamine des aldoximes isomères.

L'aldéhyde anisique possède le parfum de la coumarine et de l'aubépine.

Les aldéhydes métoxytoluylques du type :



ont aussi été préparées synthétiquement.

V. VANILLINE

Les procédés de fabrication de la vanilline peuvent se diviser en deux grandes catégories :

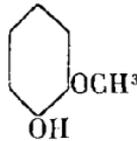
a) Ceux où l'on prend comme matières premières des corps plus ou moins complexes, d'origine naturelle, et qui renferment déjà dans leur constitution, pour ainsi dire, le squelette de la vanilline. Une simple oxydation suffit pour faire apparaître le groupe aldéhydique ;

b) Ceux où l'on réalise synthétiquement ce groupement moléculaire.

Nous allons décrire successivement les brevets de chacun de ces groupes, en suivant l'ordre

historique. Cette manière de faire nous paraît la plus propre à montrer les analogies et à faire deviner l'idée directrice qui a conduit les chercheurs.

La vanilline est, d'après Tiemann et Haarmann (1), la seule matière odorante contenue



dans la vanille naturelle. Elle entre pour 1,86 % dans la vanille du Mexique et pour 2,90 % dans celle de Bourbon.

La vanilline est la plus ancienne matière odorante fabriquée artificiellement sur une grande échelle.

Le premier brevet la concernant fut pris en 1874 par Haarmann (2), il reposait sur l'oxydation de la coniférine, corps trouvé en 1861 par Hartig dans la résine (cambium) du *Larix europea*, puis dans le pin et rencontré par Kubel dans toutes les conifères.

Le givre de vanille fut longtemps confondu

(1) TIEMANN et HAARMANN. — B. 9, 1287.

(2) Le brevet fut pris seulement à l'étranger, la loi allemande sur les brevets datant seulement de la fin de 1877. (Le 1^{er} brevet chimique allemand est celui de Caro pour le bleu méthylène, il date de décembre 1877).

avec l'acide benzoïque. Gobley (1), Stokkbye (2), puis Carles, dans leurs études sur la *Vanilla planifolia*, sont les premiers qui le distinguent de l'acide du benjoin.

Carles ensuite établit sa formule et ses propriétés.

Tiemann et Haarmann enfin réussirent à la transformer en acide protocatéchique par fusion avec la potasse, et à la décomposer en aldéhyde protocatéchique et chlorure de méthyle, sous l'action de l'acide chlorhydrique sous pression à 200°.

Préparation de la vanilline. — On peut préparer la vanilline de plusieurs façons :

1° Par extraction d'un certain nombre d'essences naturelles d'où elle existe à l'état libre ou sous forme de glucoside ;

2° Par oxydation d'un certain nombre de produits naturels (eugénol, isoeugénol, coniférine, olivyle, etc.) ;

3° Par synthèse à l'aide des dérivés du benzène.

EXTRACTION DE LA VANILLINE DES PRINCIPES NATURELS

1. De la gousse de vanille. — Le procédé que nous allons décrire, dû à Tiemann et Haar-

(1) GOBLEY. — J. 1858, p. 534.

(2) STOKKBYE. — J. 1864, p. 612.

mann (1), sert non seulement à extraire la vanilline de la vanille naturelle, mais encore à la doser dans cette dernière, tant ce mode d'extraction est complet.

On pèse 30 à 50 grammes de vanille commerciale coupée en petits morceaux, on les met dans une bouteille de 2 litres, on ajoute 1 litre ou 1^{litre}, 50 d'éther, puis on ferme avec un bon bouchon de liège, et laisse macérer 6 à 8 heures en agitant fréquemment (on se sert avec avantage d'un agitateur mécanique).

L'éther est alors décanté et filtré sur un filtre à plis. Le résidu est traité comme dans la première opération avec 800 centimètres cubes à 1 000 centimètres cubes d'éther pendant 1 à 2 heures, et le liquide filtré ajouté au premier; on épuise une troisième fois avec 500-600 centimètres cubes d'éther, et on lave encore la vanille sur le filtre avec une petite quantité d'éther. Le résidu que l'on obtient est totalement inodore et insipide, la vanilline a passé entièrement dans la solution étherée.

On distille alors cette dernière, dont le volume est de 3 litres environ, sur un bain-marie jusqu'à réduction à un volume de 150-200 centimètres cubes, ce résidu est agité pendant 10-20 minutes dans un entonnoir à robinet avec

(1) TIEMANN et HAARMANN. — **B. 9**, III, 5-1287.

100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution saturée de bisulfite de soude, on soutire la solution bisulfitique et extrait une seconde fois avec 50 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes de bisulfite.

Les solutions bisulfitiques réunies sont traitées avec 180 à 200 centimètres cubes d'éther pur, puis décomposées en présence de vapeur d'eau par de l'acide sulfurique dilué et pur. Pour 100 centimètres cubes de solution bisulfitique, on emploie 150 centimètres cubes d'acide sulfurique (3 volumes H^2SO^4 concentré et 5 volumes H^2O). On extrait alors trois ou quatre fois, avec 400-600 centimètres cubes d'éther, la vanilline mise en liberté par l'acide sulfurique, on distille à une température ne dépassant pas 50-60° les extraits éthérés, jusqu'à un volume de 15-20 centimètres cubes, et l'on pèse le résidu avec dessiccation sur l'acide sulfurique.

Si l'opération est bien conduite et si la vanille employée n'est pas falsifiée, on doit obtenir des cristaux de vanilline pure fusibles à 81°.

Tiemann et Haarmann (*loc. cit.*) ont appliqué cette méthode à l'extraction des vanilles du Mexique, de Bourbon et de Java. Nous donnons, à la page suivante, quelques résultats.

Comme nous l'avons dit, la vanille, d'après Tiemann et Haarmann ne contient pas d'autres matières odorantes que la vanilline et des traces

Nombres des essais	Qualité	Année de la récolte	Vanilline en ‰
<i>Vanille du Mexique</i>			
1	Première	1873	1,69
2	Première	1874	1,86
3	Médiocre	1874	1,32
<i>Vanille de Bourbon</i>			
1	Première	1874	2,48
2	Première	1874	1,91
3	Première	1874	2,90
4	—	1875	1,97
5	—	1875	2,43
6	Médiocre	1875	1,19
7	Inférieure	1874	1,55
8	Inférieure	1875	0,75
<i>Vanille de Java</i>			
1	Première	1873	2,75
2	Médiocre	1874	1,56

d'acide vanillique. Il semble *a priori* que la vanilline synthétique, actuellement à un prix extrêmement bas, aurait dû détrôner et remplacer totalement la vanille naturelle.

Il n'en est rien, car si la production de la vanilline synthétique augmente chaque année, les producteurs de vanille naturelle, particulièrement ceux de l'île Bourbon, ne restent pas en arrière ainsi que le montre le tableau suivant :

Année de la récolte	Produit de la récolte en livres anglaises
1887	417 230 livres
1888	462 660
1891	506 462

Il en est de même au Mexique, où la récolte la plus abondante a été celle de 1890-1891 (1).

D'après Schimmel et C^{ie} (2), il est à noter que la vanilline synthétique n'a exercé aucune influence sur la valeur de la gousse de vanille, mais il est fort probable que cette influence va se produire, maintenant que la vanilline vient de tomber de 700 francs le kilogramme à 100 francs, et il ne serait pas étonnant de voir le produit synthétique chasser du marché la gousse de vanille, et ruiner d'un coup les cultivateurs et les importateurs de vanille naturelle.

Ce même phénomène a eu lieu déjà, il y a quelque trente ans, pour la garance, dont la vente atteignait alors 100 000 000 de francs et qui, actuellement, a été totalement remplacée par l'alizarine synthétique.

Il est possible aussi que l'introduction dans la culture de la vanille de méthodes plus ration-

(1) *Am. Journ. Pharm.*, juin 1892.

(2) *Bulletin*, avril-mai 1897, p. 70.

nelles, plus perfectionnées, pouvant amener des rendements plus élevés et, par suite, abaisser le prix de la gousse de vanille, empêchera peut-être l'industrie de la vanilline de prendre un grand essor. C'est une chose peu probable et qu'il serait téméraire de souhaiter, car on sait que la Science, chose internationale, tend à détruire au profit de la multitude les privilèges de quelques-uns, et que partout où elle entre elle abaisse les prix de revient. Nous ne pouvons que lui souhaiter bonne chance et bon succès (1).

2. Du benjoin de Siam. — Jannasch et Rump (2) indiquent le procédé suivant :

On met à bouillir, avec de l'eau, dans une chaudière en fer, deux parties de benjoin de Siam pulvérisé et mélangé à une partie de chaux éteinte. On remue constamment, filtre à chaud la solution bouillante de benzoate de chaux, puis précipite l'acide benzoïque par addition d'acide. On filtre le précipité et extrait la vanilline par l'éther. On obtient ainsi de la vanilline impure que l'on peut purifier par le procédé de Tiemann et Haarmann (voir plus haut).

La vanilline existe encore dans certains sucres bruts retirés de la betterave (3), dans l'asperge (4),

(1) SCHIMMEL et Cie. — *Bulletin*, avril-mai 1897, p. 70.

(2) JANNASCH et RUMP. — **B.** 11, 1635.

(3) SCHEIBLER. — **B.** 13, 335. LIPPMANN. — **B.** 13, 6620

(4) **B.** 16, 44. **B.** 18, 3335.

dans les fleurs de la *Nigritella suaveolens*(¹) qui pousse sur les pentes de la vallée de Lauterbrunnen, en Suisse ; elle existe aussi dans l'opium, ou plutôt peut en être retirée par transformation de l'acide opianique, dans l'olivyle (²), dans les lessives provenant de la fabrication de la pâte de bois (³) (cellulose, pâte à papier) ; elle existe aussi sous forme d'avénéine dans l'avoine et le son d'avoine. Serullas, qui découvrit l'avénéine prit même un brevet pour la préparation de la vanilline.

3. Du son d'avoine. — D'après Serullas(⁴), on traite le son d'avoine par un moyen d'extraction analogue à celui qui sert à préparer la *populine*, on en retire ainsi l'*avénéine*, principe inodore, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ce glucoside, oxydé par un moyen quelconque, donne de la vanilline que l'on extrait par l'éther et purifie par les moyens connus.

B. fr n° 130298, 24 avril 1879. — *Procédé d'extraction et de fabrication de la vanilline, par Serullas.*

Le procédé consiste à retirer la vanilline du péricarpe de l'avoine.

(¹) LIPPMANN. — B. 27, 3409.

(²) SCHEIDEL. — B. 18, 685.

(³) SINGER. — M. 3, 409.

(⁴) Eugène SERULLAS. — *Brevet français*, n° 11620 du 27 décembre 1876.

1 500 kilogrammes de péricarpe d'avoine sont épuisés à l'aide de 3 000 litres d'eau chaude additionnée de 2 kilogrammes d'un carbonate (à base de soude ou de magnésie, par exemple). La liqueur filtrée est précipitée par une solution aqueuse de 5 kilogrammes d'acétate de plomb ; on filtre et on réprecipite par une solution de 2 kilogrammes de sous-acétate de plomb ammoniacale.

La solution filtrée est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et reprise par 20 litres d'alcool à 20 ou 25° de l'alcoomètre centésimal.

La solution alcoolique chauffée est décomposée par H^2S jusqu'à cessation de précipité, par le sulfhydrate d'ammoniaque.

En chassant l'alcool, on obtient enfin un corps cristallisé en aiguilles prismatiques qui, purifié par cristallisation dans l'eau alcoolisée et additionné de noir animal, se présente sous forme d'aigrettes soyeuses d'un blanc éclatant.

Ce corps est ensuite oxydé en solution aqueuse avec un mélange de 2 parties de bichromate de K, 3 parties de SO^2H^2 , 8,5 parties d' H^2O ; l'opération dure deux heures et demie à l'ébullition.

Il se forme un liquide vert dont on extrait la vanilline formée par trois agitations avec l'éther.

La vanilline est ensuite purifiée par le bisulfite.

B. fr. n° 153422, 25 janvier 1883. — *Procédé de fabrication de la vanilline*, par Goreski.

Procédé de fabrication par oxydation d'un extrait alcoolique d'avoine. — Le brevet indique plusieurs procédés de purification de cet extrait; ils consistent tous dans des précipitations par l'acétate de plomb, l'alcool et l'éther.

4. De l'Asa foetida. — Schmidt⁽¹⁾ décrit le procédé suivant, pour retirer la vanilline contenue dans l'*asa foetida* :

On traite un extrait éthéré de cette gomme résine par une solution de bisulfite de soude. La solution bisulfitique est décantée, décomposée par un acide et agitée avec de l'éther qui dissout la vanilline.

D. R. P. n° 33229 (Cl. 53), 17 janvier 1885. — *Procédé de préparation de la vanilline avec l'olivyle, principe de la racine d'olivier*, par le Dr August Scheidel de Milan (Italie).

La résine de l'olivier contient un principe, l'olivyle qui donne de la vanilline par oxydation. On opère, soit avec la résine, soit avec l'olivyle.

On traite 10 kilogrammes de résine avec 10 kilogrammes de soude caustique et une solution de 25 kilogrammes de permanganate dans 2500 kilogrammes d'eau. Lorsque la

(1) SCHMIDT. — *Archiv. der Pharmacie*, juin 1886, p. 434.

réaction est terminée, on sature par SO^4H^2 et on entraîne la vanilline par la vapeur.

On peut aussi oxyder, dans les mêmes conditions, l'acétyl-olivyle ($\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{O}^5$, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$), corps très stable et très soluble dans l'éther; on obtient, dans ce cas, l'acétyl-vanilline qu'il faut saponifier.

5. Oxydation de la coniférine. — Haarmann, dans son premier brevet anglais (1), a fait breveter le procédé suivant :

On dissout 10 kilogrammes de coniférine dans de l'eau bouillante et l'on ajoute lentement à cette solution un mélange tiède composé de :

Bichromate de potassium	10 kilogrammes
Acide sulfurique concentré	15 "
Eau	8 litres

On porte le tout à l'ébullition pendant trois heures, puis on extrait la vanilline formée par l'un des procédés suivants :

1° On laisse refroidir la solution, on filtre et on extrait par l'éther. L'éther laisse à la distillation une résine brune qui constitue la vanilline impure et que l'on purifie par des cristallisations répétées.

2° On distille la liqueur aqueuse jusqu'à $\frac{1}{5}$ de son volume. Une partie de la vanilline passe à

(1) Dr HAARMANN. — *English Patent*, n° 709, 25 février 1874.

l'état chimiquement pur avec les vapeurs d'eau et on l'extrait par l'éther de la solution distillée. Le reste de la vanilline se trouve dans l'alambic à l'état impur ; on l'extrait aussi par l'éther et on le purifie par cristallisation.

Deux ans après la prise du brevet de Haarmann en Angleterre, de Laire trouvait à Paris, la transformation de l'essence de clous de girofle en vanilline. Voici le procédé tel que le décrit de Laire dans son brevet (1) :

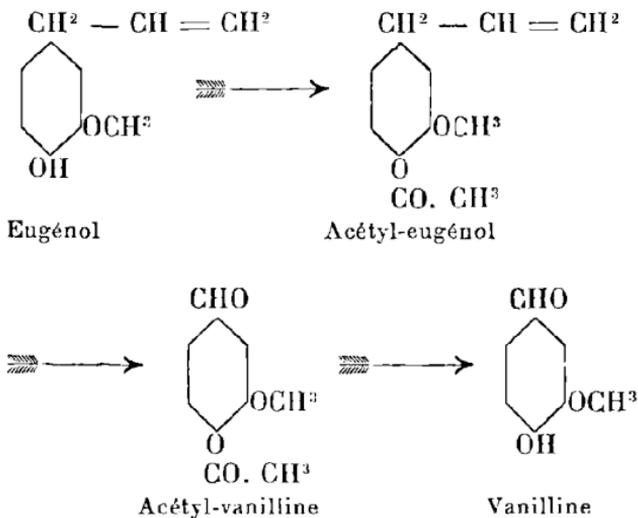
On dissout 1 kilogramme d'essence de clous de girofle dans 4 à 5 litres d'éther, puis on traite cette solution par une lessive faible de soude caustique qui dissout l'eugénol, tandis que les terpènes restent dans l'extrait éthéré. La solution alcaline d'eugénol est décantée, acidifiée par l'acide sulfurique et l'eugénol repris par l'éther. Par distillation de l'éther et rectification du résidu liquide, on obtient de l'eugénol à peu près pur. Ce dernier est alors acétylé par ébullition pendant 2 ou 3 heures avec son poids d'acide acétique anhydre, on dilue alors avec de l'eau et oxyde par addition d'une solution contenant 1500 grammes de permanganate.

L'hydrate de manganèse se précipite ; on le

(1) DE LAIRE. — *Brevet français*, n° 111930 du 18 mars 1876.

filtre, on évapore le liquide, rendu alcalin par du carbonate de soude et, après refroidissement et acidification par l'acide sulfurique, on extrait la vanilline par l'éther.

Voici la marche de ces différentes réactions :



Ce procédé était à peine breveté depuis un mois que Tiemann (1) eut, en Angleterre, un brevet analogue pour la fabrication de la vanilline synthétique.

Son procédé diffère peu de celui de de Laire, la séparation de l'eugénol est la même ainsi que

(1) Dr TIEMANN. — *English patent*, n° 1661 (20 Avril 1876).

l'acétylation. L'oxydation est identique aussi, il traite l'acétyleugénol dissous dans 20 litres d'eau par une solution de 1000 grammes de permanganate dissous dans 200 litres d'eau, il filtre le bioxyde de manganèse formé, rend légèrement alcalin avec de la soude caustique (et c'est seulement en cela que son procédé diffère), évapore à 25 litres, acidifie par l'acide sulfurique et extrait par l'éther.

B. fr. n° 102035, 2 février 1874. — *Production industrielle de la vanilline ou arôme de vanille*, par Haarmann.

Dans ce procédé, la matière première est, soit la coniférine, soit le jus cambial des conifères, soit enfin un extrait aqueux de toutes les parties des conifères.

On traite 10 parties de coniférine par un mélange de 10 parties de chromate de potasse, 15 parties de SO^+H^2 et 80 parties d'eau, en maintenant le mélange à l'ébullition pendant trois heures. La vanilline est extraite par l'éther et purifiée par cristallisation.

Si l'on emploie le jus cambial, on commence par coaguler les albuminoïdes solubles par une ébullition, puis on concentre après filtration. On prélève un échantillon que l'on évapore à sec afin de déterminer la quantité totale de sucre et de coniférine; on oxyde alors le tout par 15 parties de chromate de potasse, 20 parties de

SO^2H^2 et une quantité d'eau variable suivant la concentration, ces proportions se rapportant à 10 parties de résidus sec. On termine enfin comme ci-dessus.

B. fr. n° 157621, 18 septembre 1883. — *Préparation et application industrielle de la gluco-vanilline* $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^8$, par Haarmann.

On traite 10 parties de coniférine dans 200 parties d'eau par 8 parties d'acide chromique anhydre dissous dans très peu d'eau. On abandonne le tout pendant plusieurs jours à 10-15° jusqu'au moment où il se forme un précipité brun sale. On sature par CO^3Ba , on chauffe à l'ébullition, on filtre, puis on concentre et on ajoute un excès d'alcool pour précipiter le gluco-vanillate de barium. On filtre, on chasse l'alcool, et la gluco-vanilline cristallise.

On la purifie en la dissolvant dans l'alcool et en la cristallisant dans l'éther, elle fond à 170°.

Pour reconnaître si le produit est pur, on traite par SO^2H^2 concentré; une coloration violette indique la présence de la coniférine.

La gluco-vanilline se dédouble facilement à l'aide de l'émulsine à froid ou de l'acide sulfurique étendu à chaud.

La vanilline mise en liberté est extraite et purifiée par les procédés habituels.

B. fr. n° 148 326, 17 juin 1880. — *Procédé pour la fabrication de la vanilline au moyen*

de l'eugénol et plus particulièrement de l'eugénol acétique, par Meissner.

On prépare d'abord l'acétyl-eugénol par l'action d'un excès de chlorure d'acétyle sur l'eugénol; le chlorure qui n'a pas réagi est chassé par distillation en s'aidant d'un courant d'air sec.

L'oxydation de l'acétyl-eugénol se fait en deux phases :

Dans une première opération, on traite l'acétyl-eugénol brut par une solution neutre de permanganate à 2,5 %. 20 parties d'eugénol exigent 45 à 50 parties de permanganate.

Il est avantageux de n'opérer que sur 25 à 30 grammes de matière à la fois. L'opération se fait dans des vases de 4 à 5 litres, constitués par des boîtes en fer blanc, placées sur une table, animée d'un mouvement vibratoire; la température est maintenue vers 30 ou 35°.

L'opération terminée (25 minutes environ), on filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, on décompose par SO_2H^2 la petite quantité de CO_3K^2 formée, on concentre dans le vide jusqu'à la quinzième ou vingtième partie, puis on enlève, à l'aide de l'éther, l'acétyl-vanilline formée.

Pour procéder à la deuxième phase de l'oxydation, on chasse l'éther de la solution précédente à 100°, on neutralise exactement dans le cas où la solution serait acide, puis on ajoute

5 parties de bichromate pour 100 parties d'eugénol acétique.

On enlève Cr^2O^3 par filtration, on acidule, et on extrait par l'éther; on recommence cette opération une deuxième fois avec 3 parties de bichromate, puis une troisième fois avec 2 parties.

L'acétyl vanilline ainsi obtenue est saponifiée par la soude; on purifie enfin la vanilline par le bisulfite suivant les procédés ordinaires.

B. fr. n° 111970, 18 mars 1876. — *Nouveau procédé de préparation de la vanilline*, par de Laire.

Ce procédé consiste à oxyder le dérivé acétylé de l'eugénol, principe de l'essence de girofle. ●

Pour extraire l'eugénol de l'essence, on opère de la manière suivante : 1 kilogramme d'essence de girofle est étendu avec 4 à 5 kilogrammes d'éther, puis on agite le mélange avec une solution d'hydrate de soude; la solution sodique décantée est ensuite saturée par SO^4H^2 , l'eugénol précipité est recueilli par agitation avec l'éther.

Pour acétyler l'eugénol, on chauffe au réfrigérant à reflux, pendant deux heures, molécules égales d'eugénol et d'anhydride acétique.

L'oxydation de ce produit se fait à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, l'eugénol provenant de 1 kilogramme d'essence exige 1 500 grammes de permanganate; l'opération se fait à une douce chaleur.

Après avoir filtré pour séparer l'hydrate de manganèse, on sature légèrement par la soude, on évapore pour réduire la solution, enfin on acidifie par SO^2H^2 et on extrait la vanilline par l'éther.

B. fr. n° 209149, déposé le 27 octobre 1890, certificat d'addition du 8 octobre 1891. — *Préparation de l'isoeugénol et de certains de ses dérivés et de leur application à la fabrication de la vanilline*, par de Laire.

Même brevet que les deux précédents.

D. R. P. n° 57568 (Cl. 53), 30 octobre 1890. — *Procédé de préparation des combinaisons monomoléculaires de l'isoeugénol avec les acides*, par Firma Haarmann et Reimer à Holzminden.

Les produits de substitution de l'isoeugénol dans lesquels l'hydrogène de l'hydroxyle est remplacé par un radical d'acide tel que l'acide acétique, propionique, butyrique, benzoïque, etc., donnent, par oxydation, de la vanilline. Suivant les conditions où on se place pour les préparer, on obtient soit de véritables produits de substitution, soit des polymères qui ne donnent que des traces de vanilline par oxydation.

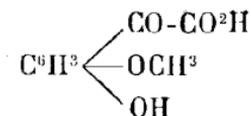
Cette distinction importante n'avait pas encore été faite, le dérivé benzoylé fondant à 159-160°, décrit par Tiemann et Kraaz, était, en réalité, un polymère.

Pour préparer ces produits de substitution, on traite l'isoeugénol par l'anhydride d'acide, ou bien par le chlorure d'acide, en présence d'une solution alcaline (dans le cas contraire, il se formerait le polymère).

L'acétyl-eugénol fond à 79-80°, le benzoyl à 103-104°. L'oxydation pour la transformation en vanilline se fait par un des procédés quelconques employés pour oxyder les chaînes latérales à doubles liaisons.

D. R. P. n° 63027 (Cl. 12), 20 septembre 1891.
— *Procédé de préparation de la vanilline à l'aide de l'acide vanilloylcarbonique et séparation de ces deux combinaisons*, par Firma Haarmann et Reimer à Holzmindeu.

Lorsqu'on oxyde l'acétyl-eugénol ou l'acétyl-isoeugénol et qu'on retire la vanilline formée à l'acide du bisulfite, on obtient toujours un produit renfermant quelquefois d'assez grandes quantités d'acide vanilloylcarbonique



qui est également soluble dans le bisulfite.

Pour séparer la vanilline au moyen de cet acide, on peut : 1° agiter une solution éthérée des deux corps avec de l'eau contenant en sus-

pension, soit du carbonate de magnésium ou un carbonate alcalino-terreux, soit du bicarbonate de sodium et mieux encore, du bicarbonate de potassium; 2° fractionner par précipitation, par l'alcool, le mélange en solution aqueuse des deux combinaisons bisulfuriques. La combinaison double de l'acide se précipite en premier lieu.

L'acide vanilloylcarbonique cristallise, dans la benzine, en beaux cristaux transparents renfermant de la benzine. Ces prismes perdent leur benzine à l'air et deviennent opaques, séchent à 100°, fondent à 133-134°; facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, difficilement dans la ligroïne. Chauffés au-dessus du point de fusion, ils se décomposent nettement en vanilline et CO². On peut donc transformer l'acide contenu dans la vanilline en chauffant simplement le mélange, mais il y a avantage à effectuer d'abord la séparation des produits pour empêcher des décompositions secondaires.

B. fr. n° 216528, 3 octobre 1891. — *Procédé d'obtention de l'acide vanilloylcarbonique et de sa transformation en vanilline*, par de Laire et C^{ie}.

Même brevet que le précédent.

D. R. P. n° 65937 (Cl. 12), 18 décembre 1891. — *Procédé de préparation de la vanilline*, par C. F. Bœhringer et Fils à Waldhof près de Mannheim.

Pour préparer la vanilline par oxydation de l'isoeugénol, il est de toute nécessité de substituer d'abord l'hydrogène de la fonction phénolique par un radical. Jusqu'à ces derniers temps, on n'avait employé que les radicaux d'acides organiques; on peut également employer les éthers d'alcools aromatiques, c'est-à-dire substituer l'hydrogène phénolique par des radicaux tels que le benzyle.

Ce procédé est même plus avantageux, car il dispense de faire d'abord l'isoeugénol, ces éthers de l'eugénol se transforment, en effet, très facilement en combinaison correspondante de l'iso-eugénol.

Préparation du benzyleugénol. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant un mélange de : eugénol 1 kilogramme, alcool 3 kilogrammes, potasse 350 grammes en solution dans un peu d'eau, chlorure de benzyle 800 grammes (ou bien des quantités équivalentes de bromure ou iodure de benzyle); on chasse l'alcool, on lave à l'eau alcaline, puis on purifie par une distillation dans le vide. Cet éther fond à 29-30°.

Transformation du benzyleugénol en benzylisoeugénol. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant, pendant 16-24 heures, un mélange de : benzyleugénol 1 kilogramme, alcool 5 kilogrammes, potasse en poudre 2^{kg},5. On chasse l'alcool, puis on lave à l'eau. Le corps, purifié par cristallisation, fond à 58-59°.

Préparation de la vanilline. — On oxyde le benzylisoeugénol avec un mélange de : acide sulfurique 2 kilogrammes, eau 10 kilogrammes, bichromate de potasse 1^{kg},5. La benzylvanilline ainsi obtenue, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond à 63–64°. On traite ensuite à froid 1 kilogramme de benzylvanilline en poudre fine avec 5 kilogrammes d'acide chlorydrique fumant. Au bout d'un jour, les cristaux disparaissent, la vanilline entre en solution et il surnage au-dessus une couche de chlorure de benzyloxy qui peut rentrer en fabrication.

B. fr. n° 218525, 7 janvier 1892. — *Procédé de production de vanilline*, par la Société Bœhringer et Fils.

Même brevet que le précédent.

D. R. P. n° 74433 (Cl. 12), 1^{er} novembre 1892. — *Préparation des dérivés nitrés du phényleugénol ou isoeugénol*, par Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning à Höchst sur le Mein.

On obtient ces corps en faisant réagir, en présence d'alcalis, l'eugénol ou l'isoeugénol sur les dérivés nitrés du benzène halogéné.

Avec le dinitrochlorbenzène (point de fusion : 50°) on obtient le dinitrophényleugénol en aiguilles jaune clair (point de fusion : 115°) et le dinitro-phénylisoeugénol en aiguilles jaune de soufre (point de fusion : 129–130°).

Le trinitro-chlorobenzène (point de fusion : 83°) donne avec l'eugénol un corps de point de fusion 80° et avec l'isoeugénol un corps de point de fusion 144-146°. Ces corps donnent par oxydation des produits qui se décomposent en mettant en liberté de la vanilline.

D. R. P. n° 74748 (Cl. 12), 15 juin 1892. — *Procédé de préparation de dérivés monomoléculaires de l'isoeugénol et d'acides inorganiques*, par le Dr Alfred Einhorn de Munich.

En traitant l'isoeugénol en solution fortement alcaline et à 0° par le chlorure de sulfuryle, de thionyle, ou bien de l'oxychlorure de phosphore, on obtient les éthers à acides inorganiques de l'isoeugénol. Ces corps donnent, par oxydation, les éthers correspondants de la vanilline qu'il est facile de saponifier.

Ce procédé a l'avantage de ne pas donner par oxydation des produits intermédiaires, tels que l'acide vanilloylcarbonique.

B. fr. n° 230555, 3 juin 1893. — *Procédé de fabrication de vanilline*, par Périgne, Lesault et C^{ie}.

Ce procédé consiste à préparer d'abord le méthylène eugénol que l'on transforme en méthylène isoeugénol. Ce corps donne, par oxydation, la méthylène vanilline; pour en retirer la vanilline, on la traite par PCl_5 , il se produit un dérivé chloré que l'eau ou l'alcool décompose facilement.

I. *Préparation du méthylène eugénol.* — On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant cinq à six heures, un mélange de : eugénol, 1 kilogramme; NaOH, 0^{kg},200; alcool, 3 litres; ClH²Cl², 270 à 300 grammes. On chasse ensuite l'alcool et on précipite par l'eau. C'est un corps cristallisé en aiguilles (dans la ligroïne), fondant à 21°, bouillant à 262° sous 12 millimètres.

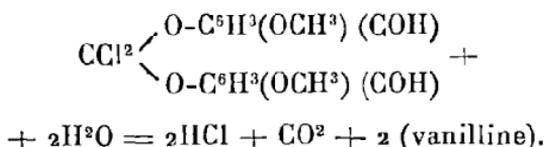
II. *Transformation en méthylène isoeugénol.* — On fait bouillir pendant vingt-quatre heures un mélange de : méthylène eugénol, 1 kilogramme; KOH, 2^{kg},500; alcool, 5 litres. On chasse l'alcool et on précipite par l'eau. Point de fusion : 50-52°; point d'ébullition : 272-274° sous 12 millimètres.

III. *Oxydation.* — On verse lentement une solution de 870 grammes d'acide chromique dans 1^{kg},500 d'eau dans une solution de : méthylène isoeugénol, 1 kilogramme; acide acétique, 10 kilogrammes. La méthylène vanilline précipite par l'eau sous forme d'une poudre cristalline, elle cristallise en aiguilles dans l'alcool et l'acide acétique. Point de fusion : 151-152°.

IV. *Dédoublement.* — On mélange lentement 1 kilogramme de méthylène vanilline avec 3^{kg},500 de PCl³, puis on maintient deux à trois heures à l'ébullition. On distille le chlorure de phosphore; enfin, on décompose par l'eau ou l'alcool à 15-25° centésimal. La vanilline, extraite

par l'éther, est purifiée par les procédés habituels.

La réaction de décomposition est la suivante :



D. R. P. nos 75254 et 76061, 16 juin 1893.

Procédé de fabrication de vanilline, par Périgne, Lesault et C^{ie}.

Même brevet que le précédent.

D. R. P. n° 82924 (Cl. 12), 27 janvier 1894. —

Procédé de préparation de la vanilline, par le D^r Wilhelm Majert à Falkenberg-Grünau.

Dans tous les procédés décrits jusqu'à l'heure actuelle pour préparer la vanilline à l'aide de l'eugénol ou de l'isoeugénol, on substitue l'hydrogène de la fonction phénolique par un radical d'acide ou d'alcool qui n'est pas attaqué par l'oxydation et qu'il est facile d'éliminer ensuite. Tous ces procédés donnent de mauvais rendements, car ces dérivés sont insolubles dans l'eau et, par conséquent, mal attaqués par l'oxydant. L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique est d'ailleurs trop énergique.

Dans le procédé qui fait le sujet de ce brevet, on substitue l'hydrogène phénolique par un radical alcoolique renfermant un groupe salifiable; on obtient alors des corps solubles dans les

alcalis, faciles à oxyder en solutions alcalines et qui, d'ailleurs, s'oxydent également bien en solution acide lorsqu'on les emploie en poudre fine.

Il est, de plus, à remarquer que ces dérivés de l'eugénol peuvent se transformer intégralement en dérivés correspondant de l'isoeugénol.

1. *Préparation de l'acide isoeugénol phénylglycolique et de l'acide isoeugénol ω-paratoluïque.* — Pour préparer l'acide isoeugénol phénylglycolique, on peut employer l'un des procédés suivants :

α) On fait bouillir trois à cinq heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de 164 parties d'eugénol, 80 parties d'hydrate de soude, alcool à 95°, quantité suffisante pour dissoudre, 170,5 parties d'acide phénylchloracétique ; le sel de soude de l'acide eugénolphénylglycolique se prend en masse. L'acide libre fond vers 101-102°.

β) On traite au réfrigérant ascendant, pendant trois à cinq heures, un mélange de 164 parties d'eugénol, 40 parties d'hydrate de soude, alcool à 95°, quantité suffisante pour dissoudre, 198,5 parties d'éther phénylchloracétique ; au bout de ce temps, on saponifie l'éther en ajoutant 40 parties de NaOH dissoute dans de l'alcool à 95° et en laissant encore bouillir une heure.

γ) Pour transformer l'acide eugénolphénylglycolique, en acide isoeugénolphénylglycolique

on traite 1 partie de sel de potasse de l'acide avec 10 parties de lessive de potasse à 33 %₀, à 125°, sous pression et pendant quarante-huit heures. L'acide eugénolphénylglycolique fond vers 91-92° (plus bas, par conséquent, que le dérivé de l'eugénol correspondant).

δ) On peut préparer encore ce corps en partant directement de l'isoeugénol.

Pour préparer l'acide eugénol ω-paratoluïque, on peut faire réagir l'eugénate de sodium sur le chlorure de benzyle paracyané, en solution alcoolique, pendant trois à cinq heures; on obtient ainsi le paracyanbenzyleugénol fondant à 63-64°.

On saponifie ce nitrile, à l'état d'amide, en le faisant bouillir pendant une demi-heure avec une solution alcoolique de soude (nitrile, 279 parties; NaOH, 40 parties).

Cet amide est peu soluble dans l'alcool et fond vers 178°. Pour saponifier l'amide à l'état d'acide, on le traite à 140-150° sous pression et pendant une heure avec une solution à 10 %₀ d'une molécule de soude. L'acide ainsi préparé fond à 141°.

On transforme enfin ce corps en acide isoeugénol-ω-paratoluïque en le traitant par 8 parties d'une lessive de potasse à 33 %₀ pendant quarante-huit heures à 100-110°, ou pendant quatre heures à 130° sous pression. Cet acide fond à 185°.

On arrive au même résultat en faisant réagir l'eugénate de sodium sur l'amide ω -chloroparatoluique et en traitant, comme précédemment, l'amide de l'acide eugénol- ω -paratoluique ainsi obtenu.

Ou bien encore on traite l'eugénate de sodium par l'acide ω -chloroparatoluique.

Enfin, on peut partir directement de l'isoeugénol; on obtient alors, comme termes intermédiaires, le nitrile et l'amide de l'acide isoeugénol ω -paratoluique qui fondent respectivement à $97-98^{\circ}$ et à $190-191^{\circ}$.

II. *Préparation de l'acide vanilline phénylglycolique et vanilline- ω -paratoluique.*

2) On verse peu à peu dans une solution de 282 parties d'acide isoeugénol phénylglycolique dans 8000 parties de lessive de potasse à 0,1 %, maintenue à 0° , un mélange de 100 parties de permanganate de potasse, 84 parties d'acide acétique à 50 %, 2200 parties H^2O . On filtre et on précipite l'acide qui fond à $81-82^{\circ}$.

On peut également opérer en solution acide avec le bichromate.

3) L'acide vanilline ω -paratoluique s'obtient exactement de la même manière, il fond à 195° .

III. *Préparation de la vanilline.* — On chauffe 1 partie d'acide vanilline phénylglycolique ou ω -paratoluique avec 5 parties d' HCl concentré, sous pression, à $80-90^{\circ}$ pendant 24 heures. La

masse est reprise par l'eau, filtrée et épuisée par l'éther.

Ce procédé donne plus de 50 % de rendement, tandis qu'avec le benzyleugénol, on aurait, au maximum, 20 % de rendement.

B. fr. n° 239469, 20 juin 1894. — *Nouveau procédé pour fabriquer la vanilline de l'eugénol ou de l'isoeugénol*, par Haarmann et Reimer.

L'isoeugénol peut être oxydé en solution fortement alcaline par les peroxydes tels que l'eau oxygénée, le bioxyde de sodium, de baryum, de plomb, ou le peroxyde de manganèse.

On ajoute, par exemple, de l'isoeugénol à une solution, faite à froid, de peroxyde de sodium. On chauffe doucement pour terminer la réaction. Lorsqu'on emploie l'eugénol, il suffit de le chauffer au préalable avec une solution concentrée de potasse pour l'isomériser. La vanilline formée est extraite et purifiée suivant les procédés habituels.

B. fr. n° 244446, 19 janvier 1895. — *Procédé de fabrication de la vanilline*, par Schleich.

Ce procédé consiste à bloquer la fonction phénolique de l'isoeugénol par le radical $\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{H}$. Cet acide isoeugénol acétique se prépare par l'action de l'acide chloracétique sur l'isoeugénate de potassium. C'est un corps cristallisé en fines aiguilles, fondant à 94°. Par oxydation à l'aide

du bichromate de soude et de SO^4H^2 , on le transforme en acide vanilloylacétique. Ce dernier corps, purifié par l'intermédiaire des sels de cuivre et du bisulfite fond à 188° , son sel de potasse se décompose par l'eau à 210° en présence de CO^3K^2 , avec mise en liberté de vanilline que l'on extrait par les procédés habituels.

D. R. P. n° 86789 (Cl. 12), 3 juillet 1895 (addition au brevet n° 65957). — *Procédé de préparation de la vanilline*, par C. F. Böhringer et Fils à Waldhof près de Mannheim.

Ce procédé consiste à décomposer les éthers de la vanilline, du type de la benzylvanilline, par l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ou sulfurique en présence d'un alcool, tel que l'alcool méthylique, éthylique ou amylique. Dans ces conditions, il se forme un éther benzylique. Ce procédé a l'avantage d'exiger une faible quantité d'acide. On chauffe, par exemple, à 100° pendant quatre à six heures, en autoclave, un mélange de : benzylvanilline, 4 kilogrammes ; alcool éthylique, 6 kilogrammes ; 3 litres d'eau et 330 HCl(D = 1,19). On distille ensuite l'alcool, l'éther éthylbenzylique est chassé à la vapeur d'eau, on extrait la vanilline des résidus par les méthodes habituelles.

B. fr. n° 218525, 7 janvier 1895. — (Addition au brevet du 7 janvier 1892), par la Société Böhringer et Fils.

Même brevet que le précédent.

B. fr. n° 253266, 17 janvier 1896. — *Procédé de la préparation de la vanilline*, par le Dr Majert (Wilhelm).

Dans ce procédé, on bloque la fonction phénolique de l'isoeugénol par un noyau benzène-nitro-sulfonique. On obtient ainsi un corps soluble en présence des acides, qui pourra donc s'oxyder facilement et qu'il sera ensuite facile de dédoubler.

I. *Préparation de l'acide isoeugénol phénylnitro-sulfonique*. — On porte à l'ébullition pendant douze heures un mélange formé de : isoeugénol 16^{kg},5, soude caustique 4 kilogrammes, chlorobenzène-nitro-sulfonate de sodium (1. 2. 4) 25^{kg},6 ou bien bromobenzène-nitro-sulfonate 30^{kg},5, eau 150 litres. On précipite par le sel marin l'acide isoeugénol phénylnitro-sulfonique.

II. *Oxydation*. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant un mélange de 37^{kg},6 du sel de sodium, 32 kilogrammes de bichromate de sodium dissous dans 600 litres d'eau ; puis on y fait couler 445 kilogrammes d'acide sulfurique à 10 %. L'opération terminée, on rend alcalin par CO^3Na^2 , on filtre l'oxyde de chrome formé et on obtient ainsi une solution qui renferme le sel de sodium ou l'acide vanillinephénylnitro-sulfonique.

III. *Formation de vanilline.* — A la solution précédente, on ajoute 10 kilogrammes de NaOH et on fait bouillir jusqu'à ce que la couleur jaune qui apparaît ne fonce plus d'intensité. On acidule, on extrait à l'éther et on purifie la vanilline par les procédés ordinaires.

B. fr. n° 255496, 13 avril 1896. — *Procédé de préparation de la vanilline*, par Preu (Otto).

Ce procédé consiste à oxyder, à l'aide du chlorure de chromyle, l'eugénol ou l'isoeugénol dont la fonction phénolique est substituée par un radical d'acide organique ou inorganique. Il est d'ailleurs presque identique au brevet français n° 250535 décrit plus bas et n'en diffère que par quelques points insignifiants, il ne cite pas l'oxydation du créosol dans les mêmes conditions.

B. fr. n° 239469, 10 juillet 1896. — (Certificat d'addition au brevet du 20 juin, 1894), par Haarmann et Reimer.

L'oxydation de l'isoeugénol par le permanganate ne donne que des traces de vanilline, on peut toutefois arriver à un meilleur rendement en opérant en présence d'un grand excès d'alcali. On peut enfin oxyder l'isoeugénol dans de bonnes conditions en le mélangeant avec une bouillie formée de glace et d'un peroxyde.

B. fr. n° 244680, 28 janvier 1895. — *Procédé*

de fabrication de la vanilline par électrolyse, par Kolbe.

Ce procédé consiste à oxyder l'isoeugénol en solution alcaline à l'aide de l'électrolyse. Un vase poreux, renfermant une solution d'isoeugénate à 15 %, contient le pôle négatif, le pôle positif baigne dans une simple solution de soude. On emploie un courant de 5 volts, 6 ampères, et on opère à 60° environ.

B. fr. n° 246558, 11 avril 1895. — *Procédé de transformation par l'ozone du groupement $C^3H^5(CH = CH - CH^3$ ou son isomère $CH^2 - CH = CH^2$) en groupement aldéhydrique CHO* , par Otto et Verley.

D'après ce brevet, tous les corps qui contiennent, uni à un noyau benzénique, le groupement C^3H^5 sous la forme allylique ou propénylique seraient transformés en aldéhyde, par un courant d'oxygène ou d'air ozonisé. C'est ainsi que l'eugénol ou l'isoeugénol donneraient la vanilline sans même qu'il soit nécessaire de bloquer la fonction phénolique. Dans les mêmes conditions, le safrol ou l'isosafrol donnent l'aldéhyde pipéronylique ou héliotropine. L'estragol ou l'anéthol donnent l'aldéhyde anisique ou aubépine. Ce procédé a l'avantage de supprimer la nécessité d'un dissolvant, l'agent oxydant étant lui-même dilué dans un dissolvant gazeux constitué par l'excès d'oxygène non ozonisé.

B. fr. n° 248130, 13 juin 1895. — *Perfectionnement à la fabrication de la vanilline*, par Otto et Varley.

Ce brevet, à quelques détails près, est identique au précédent (n° 244680).

B. fr. n° 250535, 30 septembre 1895. — *Nouveau procédé de préparation de la vanilline*, par la Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils.

Ce procédé consiste à oxyder, par le chlorure de chromyle, le créosol, l'eugénol ou l'isoeugénol dont la fonction phénolique est bloquée, soit par un radical d'acide (acétyle), soit par un radical d'alcool (benzyle).

Le créosol (219-220°) donne, avec l'anhydride acétique, un dérivé de point d'ébullition 246-248°. On en fait une solution à 5 % dans CS² ou CHCl³ et on y verse *très lentement* une solution à 5 % de CrO³Cl²; la température ne doit pas dépasser 40°. Il se produit un précipité marron de formule « créosol + 2 CrO³Cl² » que l'on décompose par l'eau. L'acétyl-vanilline est saponifiée et la vanilline purifiée par les moyens ordinaires.

SELS DE VANILLINE (1)

Le sel de soude, C⁸H⁷O³Na. cristallise dans l'al-

(1) CARLES. — **Bl. 17**, 72

cool en aiguilles, il est peu soluble dans une solution concentrée de soude caustique.

Le sel de magnésium, $(C^8H^7O^3)^2Mg$, se présente sous forme de cristaux peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

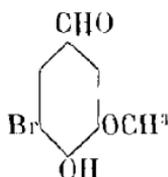
Le sel de baryum, $(C^8H^7O^3)^2Ba$, est une poudre amorphe.

Le sel de zinc, $(C^8H^7O^3)^2Zn$, est un précipité cristallin.

L'acétate de plomb donne, dans une solution de vanilline, un précipité qui cristallise en houppes,

La vanilline donne divers dérivés halogénés relativement peu étudiés. L'acide nitrique, comme nous l'avons dit, ne donne pas de dérivé nitré, mais détruit entièrement la molécule (1).

Monobromovanilline (2). — Feuilletts entièrement inodores, fusion à 160-161° répondant probablement à la formule :



Monoiodovanilline (3). — Aiguilles fusibles

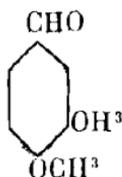
(1) TIEMANN et HAARMANN. — B. 7, 614.

(2) CARLES, TIEMANN et HAARMANN. — B. 7, 614.

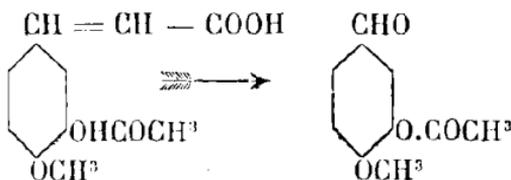
à 174°, Un dérivé diiodé (1) a été préparé par Carles (*loc. cit.*)

ÉTHER P-MONOMÉTHYLIQUE

Syn. : *Isovanilline*. — Le dérivé acétylé



prend naissance dans l'oxydation de l'acide acétyl-isoférulique, au moyen du permanganate de potasse (2) :



Wegscheider (3) l'a obtenu en partant de l'acide opianique et en le traitant (4 grammes) avec de l'acide chlorhydrique (8 centimètres cubes, $D = 1,196$) et de l'eau (30 centimètres cubes), pendant 3 heures, à 160-170°.

L'isovanilline se présente sous forme de cristaux incolores et transparents, fusibles à 116-

(1) CARLES, TIEMANN et HAARMANN. — **B.** 7, 614.

(2) TIEMANN et WILL. — **B.** 14, 968.

(3) WEGSCHEIDER. — **M.** 3, 791.

117°; elle est peu volatile avec les vapeurs d'eau et sublime sans décomposition. Elle est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène à chaud, elle est particulièrement soluble dans le chloroforme et l'éther acétique; peu soluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone.

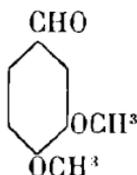
L'isovanilline se dissout facilement dans l'ammoniaque, dans la potasse, peu dans le carbonate de soude. La solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer. L'isovanilline réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent, et se combine aux bisulfites.

L'isovanilline possède une densité égale à 1,196 (1).

Elle est inodore à froid, à chaud elle dégage un parfum caractéristique, rappelant l'odeur de l'anis mélangée à celle de la vanille.

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE

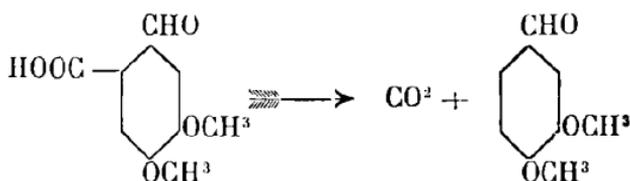
Syn.: *Méthylvanilline*. — Tiemann (2) a obtenu



(1) TIEMANN. — B. S., 1135.

(2) BECKELL et WICHT. — J. 1876, p. 808.

ce dérivé en traitant le sel potassique de la vanilline par de l'iodure de méthyle. Il se forme aussi, d'après Beckett et Wright⁽¹⁾, en distillant l'acide opianique sur la chaux sodée :

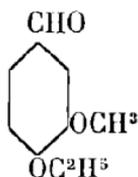


Il forme des aiguilles fusibles à 42-43°⁽²⁾, bouillant à 280-285°. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Il possède le parfum de la vanille à un degré fort accentué.

ÉTHER ÉTHYL-MÉTHYLIQUE

Syn. : *Éthylvanilline*. — A été préparé par



Tiemann⁽³⁾ par le procédé employé pour la méthylvanilline.

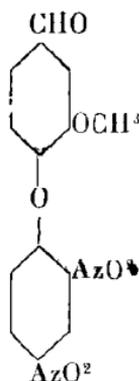
(1) TIEMANN. — B. 11, 663.

(2) TIEMANN. — B. 8, 1120.

(3) EINHORN et FREY. — B. 27, 2455.

Prismes fusibles à 64-65°, possédant le parfum de la vanille.

Dinitrophénylvanilline (1). — Comme nous l'avons vu plus haut, Einhorn et Frey ont étudié l'oxydation de l'éther dinitrophénylé de l'isoeugénol, qui donne la dinitrophénylvanilline :



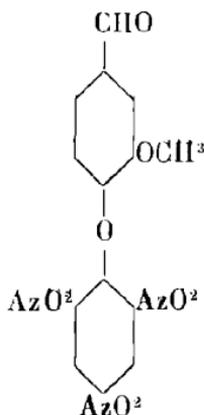
Les mêmes auteurs ont encore préparé ce corps en ajoutant 1 molécule de potasse alcoolique à 1 molécule de vanilline et 1 molécule de dinitrochlorobenzène dissous dans de l'alcool. Aiguilles fusibles à 131°, difficilement solubles dans l'éther et insolubles dans la ligroïne.

TRINITROPHÉNYLVANILLINE (2)

Syn. : *Picrylvanilline*. — S'obtient de la même façon que le dérivé dinitré.

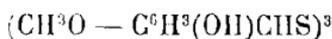
(1) EINHORN et FREY. — **B.** 27, 2459.

(2) WERNER. — **B.** 29, 143.

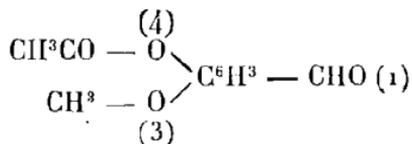
Dérivé dinitré

Grands cristaux tabulaires fusibles à 114-116° donnant en présence de phénylhydrazine du picrate de phénylhydrazine et de la vanilline.

Trithiovanilline (1). — Wœrner a préparé ce dérivé fusible à 235-237° en saturant par H²S, une solution chlorhydrique de vanilline dans l'alcool.



L'éther méthylique (2) de ce dérivé sulfuré, se présente sous formes isomériques.

Acétylvanilline

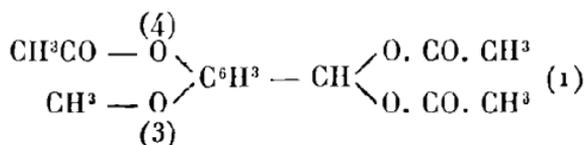
(1) Wœrner. — B. 29, 146.

(2) Schimmel et C^{ie}. — Bulletin, avril-mai 1897, p. 67.

Se forme dans l'action de l'anhydride acétique sur un sel alcalin de la vanilline (1)

Grandes aiguilles plates fusibles à 77°, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et l'éther, se combinant aux bisulfites alcalins.

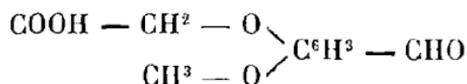
Acétate d'acétylvanilline



Se forme dans la réaction ci-dessus si l'on emploie un excès d'anhydride acétique (2).

Cet acétate se présente sous forme de cristaux incolores fusibles à 88-89° ne possédant plus aucune odeur de vanille.

La vanilline se combine encore à l'acide monochloracétique pour donner le dérivé suivant (3) :



à l'acide sulfhydrique en formant la trithiovanilline (4) et à l'hydroxylamine en donnant une

(1) TIEMANN et NAGAL. — **B. 11**, 647.

(2) TIEMANN et NAGAL. — **B. 8**, 1143.

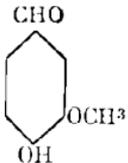
(3) ELKAN. — **B. 19**, 3055. — GASSMANN et KRAFFT. — **B. 28**, 1871.

(4) WERNER. — **B. 29**, 144.

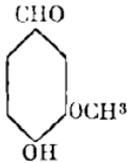
oxime ⁽¹⁾ fusible à 121-122° qui possède un parfum aromatique.

Le benzoate de vanilline ⁽²⁾ fond à 75°.

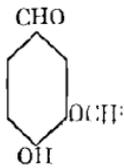
-
- ⁽¹⁾ LACH. — **B. 16**, 1787. — MARCUS. — **B. 24**, 3654.
— TIEMANN et KEES. — **B. 18**, 1664.
⁽²⁾ WERNER. — **B. 29**, 144.
-

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C_8H_8O^3$ 

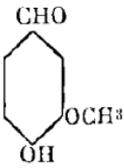
Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
1° Existe à l'état libre ($1\frac{1}{2}$ - $2\frac{1}{2}$ ‰) dans les gousses de vanille (<i>vanilla planifolia</i>).	Découvert en 1858 Gobley, J. 1858, p. 534.	La vanilline se présente sous forme d'aiguilles blanches, appartenant au système monoclinique et fondant à 80-81°. Elle bout à 285°, sans décomposition, dans un courant de CO ² , mais par distillation à l'air il se forme beaucoup de pyrocatechine. La vanilline sublime sans décomposition.
2° Extraction de la vanilline dans les gousses de vanille. Estimation de ces dernières.	Découvert en 1864 Stokkebye, J. 1864, p. 612. Découvert en 1875 Tiemann et Haarmann, B. 8, p. 1118. Découvert en 1876 Tiemann et Haarmann, B. 9, p. 1287.	Chaleur de dissolution dans H ² O = - 52,0 cal. Chaleur de neutralisation par NaOH = + 926 cal. Chaleur de combustion moléculaire = + 914 cal.
3° Extraction de la vanilline du Benjoin de Siam.	Découvert en 1878 Jannaschet Rump, B. 11, p. 1635.	Pour dissoudre 1 gr. de vanilline, il faut :
4° Extraction de la vanilline de la vanille de la canne à sucre.	Découvert en 1880 Scheibler, B. 13, p. 335. Lippmann B. 13, p. 662.	à 14°, 90-100 ^{cm} 3 H ² O à 80°, 20 ^{cm} 3 H ² O.
5° Extraction de la vanilline de la lignose (cellulose).	Singer, M. 3, p. 409	Découvert en 1894 Lippmann, B. 27, p. 3409.
6° Dans les fleurs de la <i>Nigritella suarcolens</i> (vallée de Lauterbrunnen en Suisse).	Découvert en 1883 Lippmann, B. 16, p. 44.	La vanilline est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.
7° Dans l'asperge.	Découvert en 1885 Lippmann, B. 18, p. 3335.	

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylé de l'aldéhyde protocatéchique.	$C^8H^8O^3$ 

Mode de préparation	Littérature et Brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
<p>8° Par oxydation de l'avénéine (extrait d'avoine).</p>	<p>Découvert en 1876 Eugène Sérullas, Br. fr. n° 116200 du 27 décembre 1876. Découvert en 1879 Eugène Sérullas, Br. fr. n° 130298 du 24 avril 1879. Découvert en 1883 Goreski, Br. fr. n° 153422 du 25 janvier 1883.</p>	<p>La vanilline possède une réaction acide, mais, d'après Béhal, ne décompose pas les carbonates alcalins (Beilstein, [3], III, p. 101, prétend le contraire).</p> <p>La vanilline se combine aux bases, et donne, avec $Fe^{2}Cl^{6}$, une coloration bleue, par ébullition avec $Fe^{2}Cl^{6}$ il se forme de la déhydro-bi-vanilline.</p>
<p>8° bis Extraction de la vanilline de l'<i>asa fetida</i>.</p>	<p>Découvert en 1886 Schmidt, Archiv. der Pharmacie, 1886, p. 434.</p>	<p>La vanilline donne, avec les bisulfites alcalins, des combinaisons solubles. Le bisulfite de soude extrait</p>
<p>9° Oxydation de l'olivyle (gomme résine d'olivier).</p>	<p>Découvert en 1885 Dr August Scheidel, D.R.P., n° 33229 du 17 janv. 1885. Br. fr. n° 167198. Id., B. 18, p. 685. Schneider, J. 1885, p. 2039.</p>	<p>la totalité de la vanilline d'une solution étherée de cette dernière.</p>

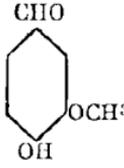
Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C^8H^8O^3$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
10° Par oxydation de la coniférine.	<p>Découvert en 1874 Dr Haarmann Br. fr., n° 102035 du 2 février 1874. Découvert en 1877 Engl. Patent, n° 709 (Fév. 25, 1877). D.R.P., n° 576 du 13 juillet 1877.</p>	<p>La vanilline administrée sous forte dose est un poison. Un cobaye meurt au bout de peu de temps après ingestion de 13 grammes de vanilline.</p>
11° Par dédoublement de la glucovanilline.*	<p>Découvert en 1883 Dr Haarmann, Br. fr., n° 157621 du 18 septembre 1883.</p> <p>D.R.P. n° 17992 du 28 août 1883.</p>	<p>La vanilline est transformée dans l'économie en acide vanillique que les reins éliminent sous forme d'éther-sel.</p>
12° Par oxydation de l'acétylougéol (essence de clous de girofle).	<p>Découvert en 1876 De Lairé à Paris. Br. fr., n° 111930, du 18 mars 1876. Découvert en 1876 Dr Tiemann, Engl. Patent, n° 1661, (Ap. 30 1876).</p>	

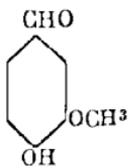
Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylrique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C^8H^8O^3$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques																																												
12° bis Par oxydation de l'acide acétylhomovanillique et acétyl-féruilique.	Découvert en 1880 Antoine Meissner Br. fr. du 17 juin 1880. D.R.P. N° 17107 du 4.12. 1880.	Variation du prix en francs du kilogramme de vanilline synthétique (1). <table border="1" data-bbox="626 562 885 1268"> <tr><td>1^{er} avril 1876</td><td>8750</td></tr> <tr><td>" 1877</td><td>5000</td></tr> <tr><td>" 1878</td><td>3000</td></tr> <tr><td>" 1879</td><td>2000</td></tr> <tr><td>" 1880</td><td>2000</td></tr> <tr><td>" 1881</td><td>1500</td></tr> <tr><td>" 1882</td><td>1250</td></tr> <tr><td>" 1883</td><td>1125</td></tr> <tr><td>" 1884</td><td>1125</td></tr> <tr><td>" 1885</td><td>938</td></tr> <tr><td>" 1886</td><td>875</td></tr> <tr><td>" 1887</td><td>875</td></tr> <tr><td>" 1888</td><td>875</td></tr> <tr><td>" 1889</td><td>875</td></tr> <tr><td>" 1890</td><td>875</td></tr> <tr><td>" 1891</td><td>850</td></tr> <tr><td>" 1892</td><td>850</td></tr> <tr><td>" 1893</td><td>812</td></tr> <tr><td>" 1894</td><td>812</td></tr> <tr><td>" 1895</td><td>700</td></tr> <tr><td>" 1896</td><td>700</td></tr> <tr><td>" 1897</td><td>157</td></tr> </table>	1 ^{er} avril 1876	8750	" 1877	5000	" 1878	3000	" 1879	2000	" 1880	2000	" 1881	1500	" 1882	1250	" 1883	1125	" 1884	1125	" 1885	938	" 1886	875	" 1887	875	" 1888	875	" 1889	875	" 1890	875	" 1891	850	" 1892	850	" 1893	812	" 1894	812	" 1895	700	" 1896	700	" 1897	157
1 ^{er} avril 1876	8750																																													
" 1877	5000																																													
" 1878	3000																																													
" 1879	2000																																													
" 1880	2000																																													
" 1881	1500																																													
" 1882	1250																																													
" 1883	1125																																													
" 1884	1125																																													
" 1885	938																																													
" 1886	875																																													
" 1887	875																																													
" 1888	875																																													
" 1889	875																																													
" 1890	875																																													
" 1891	850																																													
" 1892	850																																													
" 1893	812																																													
" 1894	812																																													
" 1895	700																																													
" 1896	700																																													
" 1897	157																																													
13° Par oxydation de l'acétyl-isocugénol (En général acidyleugénols).	Découvert en 1890 Firma Haarmann et Reimer in Holz- minden. D.R.P. N° 57568 du 30 oct. 1890. Découvert en 1890 De Laire à Paris Br. fr., n° 209149 du 27 oct. 1890, et addition du 8 oct. 1891.																																													

(1) Schimmel et Co. Bulletin, avril 1897, p. 70.

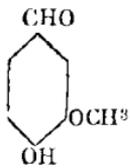
Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C^8H^8O^3$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
14° Par oxydation du benzylisoeugénol.	<p>Découvert en 1891 C.F. Böhringer und Söhne à Waldhof près Mannheim. D.R.P. N° 65937 du 18 décembre 1891.</p> <p>Découvert en 1895 Br. fr., n° 218525 du 7 janvier 1895. D.R.P. 86789 du 3 juillet 1895.</p> <p>Découvert en 1892 Id. Br. fr. du 7 jan- vier 1892, n° 218525.</p>	<p>(Voir plus haut).</p>
15° Par oxydation des dérivés nitrés du phényl-eugénol ou isoeugénol.	<p>Découvert en 1892 Meister Lucius et Bruning à Höchst s/Mein. D.R.P. 74433 du 1^{er} nov. 1892.</p>	
16° Par oxydation de dérivés inorganiques de l'isoeugénol (avec le chlore de sulfuryle, thio-nyle, oxychlorure de phosphore).	<p>Découvert en 1892 Dr Alfred Einhorn à Munich. D.R.P. 74748 du 15 juin 1892.</p>	

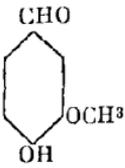
Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylé de l'aldéhyde protocatéchique.	$C_8H_8O_3$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
17° Par oxydation du méthylène-isoeugénol.	Découvert en 1893 Périgne, Lesault et Cie, Br. fr. n° 230555 du 3 juin 1893. Id. D.R.P. 75264 et 76061.	
18° Par oxydation de l'isoeugénol dont le groupe OH est bloqué par l'acide phénylglycolique ou paratoluïque.	Découvert en 1894 Dr W. Majert à Falkenberg, D.R.P. 82924 du 27 janvier 1894.	
19° Par oxydation directe de l'eugénol ou de l'isoeugénol au moyen de H ² O ² , Na ² O ² , BaO ² , PbO ² , MnO ² , etc.	Découvert en 1894 Haarmann et Reimer, Br. fr. n° 239469 du 20 juin 1894.	
20° Par oxydation de l'isoeugénol dont le groupe OH est bloqué par de l'acide monochloracétique.	Découvert en 1895 Schleich, Br. fr., n° 244446 du 19 janvier 1895.	
21° Par oxydation du dérivé phénylnitrosulfonique de l'isoeugénol.	Découvert en 1896 Dr W. Majert Br. fr., n° 253266 du 17 janvier 1896.	
22° Par oxydation de dérivés inorganiques de l'eugénol ou de l'isoeugénol au moyen de CrO ² Cl ² .	Découvert en 1896 Otto Preu Br. fr., n° 255496 du 13 avril 1896.	

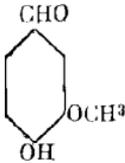
(Voir plus haut).

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 

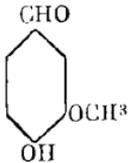
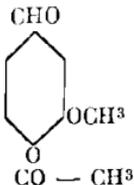
Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
23° Par oxydation directe de l'isoeugénol en présence d'un grand excès d'alcali.	Découvert en 1896 Haarmann et Reimer, Br. fr. n° 259469 du 10 juillet 1896.	
24° Transformation de l'acide vanilloylcarbonique en vanilline.	Découvert en 1891 Haarmann et Reimer, D.R.P. n° 63027 du 20 septembre 1891. Découvert en 1891 De Laire.	
25° Par électrolyse de l'isoeugénol en solution alcaline.	Br. fr. n° 216528 du 3 oct. 1891. Découvert en 1895 Kolbe.	(Voir plus haut).
26° Par oxydation de l'eugénol ou de l'isoeugénol au moyen de l'ozone	Br. fr. n° 244680 du 28 janvier 1895 Découvert en 1895 Otto et Verley, à Paris. Br. fr. n° 246558 du 11 avril 1895. Otto et Verley Br. fr. n° 248130 du 13 juin 1895.	

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C_8H_8O_3$ 

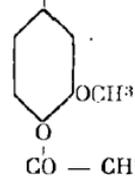
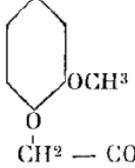
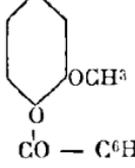
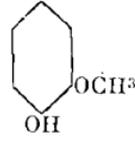
Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
27° Par oxydation du crésol ou de l'acétyl-eugénol par CrO_2Cl_2 en solution dans CS_2 .	Découvert en 1895 A. Lumière et ses fils, à Lyon. Br. fr. n° 250535 du 30 sept. 1895.	
28° Oxydation de l'alcool conifénylique.	Découvert en 1874 Tiemann et Haarmann.	
29° Par la réaction de Piria avec le formiate de chaux.	B. 7, p. 613. Découvert en 1885 Tiemann. B. 18, p. 1124.	
30° Action du chloroforme sur une solution alcaline de gaiacol.	Découvert en 1876 Reimer. B. 9, p. 424.	<i>(Voir plus haut).</i>
31° Action du chloroforme sur une solution alcaline d'acide vanillique.	Découvert en 1876 Mendelsohn et Tiemann, B. 9, p. 1280.	
32° Par oxydation de l'eugénol au moyen du permanganate.	Découvert en 1876 Erlenmeyer. B. 9, p. 273.	
33° Par dédoublement de la glucovanilline.	Découvert en 1885 Tiemann. B. 18, p. 1597.	
34° Au moyen de l'éther monométhylique du p-nitro-m-oxybenzaldéhyde.	Découvert en 1885 Ulrich. B. 18, p. 2573.	

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C_8H_8O^3$ 

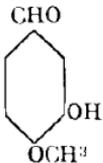
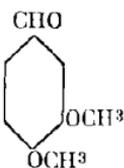
Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
<p>35° Par nitration de l'acide méthoxycinnamique.</p> <p>36° Par nitration de l'aldéhyde benzoïque mé-tachloré, transformation de Cl en OCH³ et de NO² en OH.</p> <p>37° Par méthylation directe de l'aldéhyde protocatéchique.</p>	<p>Découvert en 1882 Tiemann. B. 15, p. 2043 et 3052. Découvert en 1884 Schnell. B. 17, p. 1381. Découvert en 1881-1882. Meister Lucius et Brüning à Höchst-s/Mein. DRP. n°s 18016 et 20116.</p> <p>Découvert en 1884 Moritz Ulrich à Genève. D.R.P. n° 32914 du 27 nov. 1884.</p> <p>Découvert en 1886 Dr Ludwig Lands- berg à Offenbach s/Mein. D.R.P. n° 37075 du 31 mars 1886.</p> <p>Découvert en 1890 Dr Julius Bertram (Schimmel et C^{ie}). D.R.P. n° 63007 du 19 août 1890.</p>	<p>(Voir plus haut).</p>

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Vanilline.	Éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.	$C_8H_8O_3$ 
Acétylvanilline.	4. — Acétoxy-3-méthoxyphène méthylal.	

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
<p>38° Par élimination de CO² dans l'acide aldéhydogaiacol carbonique.</p> <p>39° Par nitration de l'aldéhyde p-oxybenzoïque.</p>	<p>Découvert en 1892 Von Heyden à Radebeul (Dresde) du 14 juillet 1892. D.R.P. n° 71162 du 14 juillet 1892. Découvert en 1893 D.R.P. n° 72600 du 26 mars 1893. Découvert en 1893 Dr K. Hitzmann à Hanovre. Demande de brevet E. 3744 du 10 fév. 1893. (Refusée).</p>	<p>(Voir plus haut).</p>
<p>Action de l'anhydride acétique sur un sel alcalin de la vanilline.</p>	<p>Découvert en 1878 Tiemann et Nagai, B. 11, p. 647.</p>	<p>Grandes aiguilles plates fusibles à 77°, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, se combinant aux bisulfites alcalins.</p>

Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Acétate d'acétylvanilline.		$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ 
Monochloracétate de vanilline.		CHO 
Benzoylvanilline.		CHO 
Vanillinoxime.		$\text{CH} = \text{Az.OH}$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques.
Se forme dans la réaction ci-dessus en employant un excès d'anhydride acétique.	Découvert en 1875 Tiemann et Nagai, B. 8 , p. 1143.	Cristaux incolores fusibles à 88-89° ne possédant plus aucune odeur de vanilline.
Action de l'acide monochloracétique sur un sel alcalin de vanilline.	Découvert en 1886 Elkan, B. 19 , p. 3055. Découvert en 1895 Gassmann et Krafft, B. 28 , p. 1871.	Cristaux solubles dans l'eau.
Action du chlorure de benzoyle sur un sel alcalin de vanilline.	Découvert en 1896 Wœrner, B. 29 , p. 144.	Cristaux fusibles à 75°.
Action de l'hydroxylamine sur la vanilline.	Découvert en 1883 Lach, B. 16 , p. 1787 Découvert en 1885 Tiemann et Kess, B. 18 , p. 1664. Découvert en 1891 Marcus, B. 24 , p. 3654.	Cristaux fusibles à 121-122°. Possèdent un parfum aromatique.

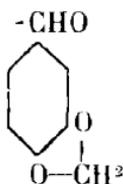
Dénomination commerciale	Dénomination scientifique	Formule empirique et formule de constitution
Isovanilline.	Éther paraméthyllique.	$C^8H^8O^3$ 
Méthylvanilline.	Éther diméthyllique.	$C^8H^{10}O^3$ 

Mode de préparation	Littérature et brevets	Propriétés et réactions caractéristiques
<p>1^o Par saponification du produit d'oxydation de l'acide acétyl isoféru-lique.</p> <p>2^o Par dédoublement de l'acide opianique.</p>	<p>Découvert en 1881, Tiemann et Will, B. 14, p. 968.</p> <p>Wegscheider, M. 3, p. 791.</p> <p>Id., M. 14, p. 383.</p>	<p>Cristaux brillants et soyeux, fusibles à 116-117°. Inodore à froid, à chaud possédant le parfum caractéristique de l'anis et de la vanille.</p> <p>Ne donne aucune coloration avec Fe²Cl⁶.</p> <p>Donne des combinaisons solubles avec les bisulfites.</p>
<p>1^o Par méthylation de la vanilline.</p> <p>2^o Par distillation de l'acide opianique sur de la chaux sodée.</p>	<p>Découvert en 1875, Tiemann, B. 8, p. 1135.</p> <p>Découvert en 1876, Beckett et Wright, J. 1876, p. 808.</p> <p>Découvert en 1878, Tiemann, B. 11, p. 663.</p>	<p>Aiguilles fusibles à 42-43° et distillant à 280-285°. Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.</p> <p>Possède une odeur très caractéristique de vanille.</p>

VI. HÉLIOTROPINE

ÉTHÉR MÉTHYLÉNIQUE DE L'ALDÉHYDE

PROTOCATÉCHIQUE

Syn. : *Pipéronal*. *Héliotropine*. — Ce produit,

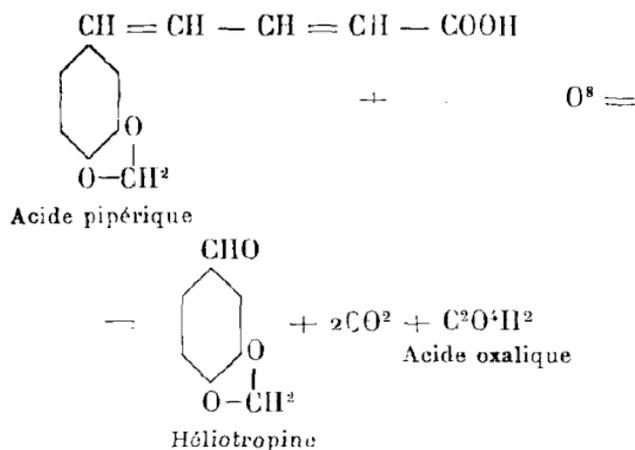
découvert en 1869 par MM. Fittig et Mielk et Ira Remsen, resta dans les laboratoires pendant quelques années. En 1876, MM. Tiemann et Haarmann, guidés par l'analogie de ce parfum avec celui de l'héliotrope, réussirent à extraire de ces fleurs (*Heliotropium peruvianum*) du pipéronal et de la vanilline. La maison Schimmel lança alors dans le commerce, en 1879, l'héliotrope synthétique ou *héliotropine*, mais n'entreprit sa fabrication qu'en 1881 ⁽¹⁾.

La matière première fut d'abord le *pipérin*, principe extrait du poivre noir (7 à 9 %), ou mieux, du poivre blanc de Singapore qui contient 9-15 % de cet alcaloïde.

Lorsqu'on emploie cette matière première comme point de départ, voici comment on procède ⁽¹⁾ :

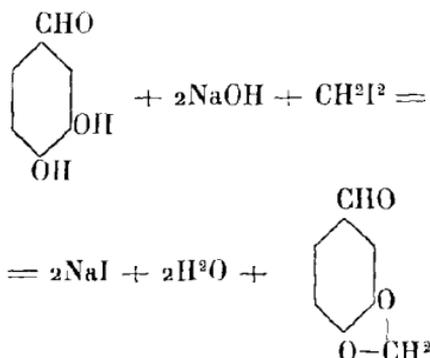
(1) FITTIG et MIELK. — A. 152, p. 35.

On mélange le poivre blanc moulu avec 2 fois son poids de chaux éteinte, et une quantité d'eau suffisante, puis on évapore à sec. Le résidu est repris par l'éther qui extrait le pipérin, ce dernier est converti en acide pipérique, ou plutôt en son sel potassique par ébullition (2 à 3 heures) avec de la potasse alcoolique (1 kilogramme potasse, 6 kilogrammes alcool). Le pipérate de potasse (1 kilogramme) est ensuite dissous dans 50 litres d'eau et oxydé par addition d'une solution contenant 2 kilogrammes de permanganate de potasse. Après séparation du bioxyde de manganèse et évaporation, une partie de l'héliotropine cristallise, le reste est extrait par l'éther :

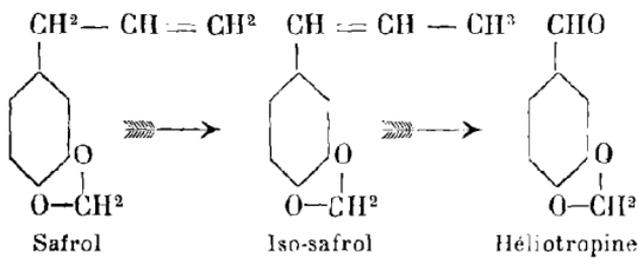


(1) PONTER. — Journ. de chim. méd., I, p. 531; Sawyer, I, 188.

Wegscheider (1) a préparé synthétiquement l'héliotropine, en traitant l'aldéhyde protocatéchique par l'iodure de méthylène en présence de soude



Angeli et Rimini (2) l'ont obtenue aussi, ou plutôt son dérivé benzylaminé, en traitant le nitrosite de l'isosafrol par la benzylamine. Le point de départ actuel pour la préparation technique de l'héliotropine, est le safrol extrait de l'essence de camphre. On le transforme d'abord en isosafrol, puis on l'oxyde par le permanganate de potassium.



(1) WEGSCHEIDER. — *M.* 14, 388.

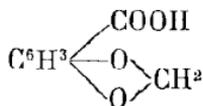
(2) ANGELI et RIMINI. — *G.* 26, I. 11.

L'héliotropine cristallise dans l'eau en cristaux incolores, qui peuvent atteindre 3 à 4 centimètres de grandeur, ils sont fusibles à 37°.

Point d'ébullition	Pression en millimètres
263°	760
171°	50

Stohmann (1) a déterminé la chaleur de combustion de l'héliotropine, qui est de 870^{cal},6.

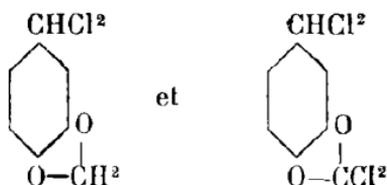
L'héliotropine est peu soluble dans l'eau froide, il faut environ 500 à 600 centimètres cubes d'eau froide, pour dissoudre 1 gramme d'héliotropine. Elle se dissout plus facilement dans l'eau chaude, et très facilement dans l'alcool froid, elle se dissout en toutes proportions dans l'éther et dans l'alcool bouillant. L'héliotropine est stable, même en présence de soude caustique à chaud ; mais la potasse alcoolique la transforme en acide pipéronylique :



Chauffée à 200° avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'héliotropine se dédouble en donnant de l'aldéhyde protocatéchique et un dépôt de car-

(1) STOHMANN. — Ph. Ch. 10, 415.

bone, sous l'action du perchlorure de phosphore, il peut se former les deux dérivés suivants :



Chlorure de pipéronal chlorure de dichloropipéronal

L'acide sulfhydrique transforme le pipéronal en α et β -trithiopipéronal.

Les réducteurs donnent de l'alcool pipéronylique, et l'aniline, une anilide $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{AzO}^2$.

Le pipéronal se dissout dans le bisulfite sodique, en donnant une combinaison peu soluble dans l'eau et l'alcool, et qui cristallise en houppes soyeuses.

Cette combinaison bisulfitique peut être chauffée à 100° sans décomposition.

L'héliotropine a trouvé, dès son apparition en 1879, un emploi considérable en parfumerie, pâtisserie et confiserie, elle possède un parfum très délicat, rappelant à s'y méprendre celui de la *vanillone* (espèce particulière de vanille qui nous vient des Indes occidentales).

La grande consommation de cette matière odorante, en a fait considérablement baisser le prix de vente.

*Variation du prix en francs du kilogramme
d'héliotropine (1).*

1879	3 790 ^{fr}
1880	3 750
1881	2 500
1882	1 750
1883	1 250
1884	1 250
1885	750
1886	562
1887	500
1888	450
1889	450
1890	375
1891	312
1892	250
1893	150
1894	112
1895	75
1896	62
1897	45

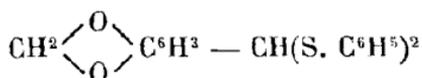
Par suite de ces bas prix, la consommation de l'héliotropine a subi et subit encore une notable augmentation surtout depuis que l'on se sert de cette matière odorante pour parfumer le papier, les couleurs, etc. et les substances, en général, qu'il est difficile d'aromatiser avec des essences.

L'héliotropine s'associe très bien à la coumarine et à l'aubépine et sert à parfumer les savons fins.

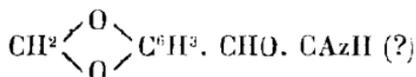
(1) SCHIMMEL et C^{ie}. — *Bulletin*, avril-mai 1897, p. 67.

L'héliotropine, particulièrement à l'état liquide (l'héliotropine fond à 37°) se transforme à l'air en acide pipéronylique inodore. C'est pourquoi il est nécessaire de conserver cette matière odorante dans des flacons bien bouchés et tenus dans un endroit frais, il est préférable d'employer des flacons de verre jaune car la lumière du soleil détruit aussi ce parfum.

DÉRIVÉS DU PIPÉRONAL

Pipéronal phénylmercaptal

Se forme dans l'action du pipéronal sur le thiophénol (1). Cristaux fusibles à 48°.

Hydrocyanure de pipéronal

Lorenz (2) a préparé ce produit par l'action de l'acide cyanhydrique sur le pipéronal.

Chlorure de pipéronal

(1) BAUMANN. — B. 18, p. 886.

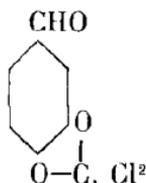
(2) LORENZ. — B. 14, 793.

Fittig et Remsen (1) l'ont préparé en faisant réagir 1 molécule de perchlorure de phosphore sur 1 molécule de pipéronal. Liquide bouillant à 230-240° en se décomposant partiellement. L'eau, à la température ordinaire, le décompose déjà en pipéronal et acide chlorhydrique.

Chlorure de dichloropipéronal



Ce dérivé prend naissance (2) dans l'action de 3 molécules de PCl_5 sur 1 molécule de pipéronal. C'est un liquide bouillant à 280° en se décomposant presque complètement. Traité par l'eau, il se décompose en donnant le dichloropipéronal :



qui cristallise dans le toluène en cristaux fusibles à 90° et donne avec l'eau un hydrate



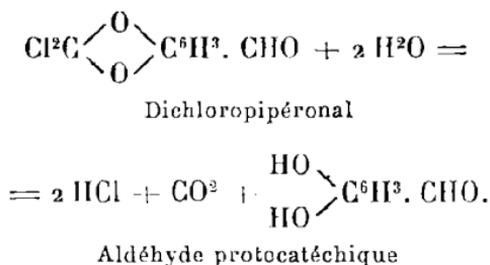
probablement



(1) FITTIG et REMSEN. — **A.** 159, p. 144.

(2) FITTIG et REMSEN. — *Loc. cit.*

Ce corps, séché sur l'acide sulfurique, perd 1 molécule d'eau. Bouilli avec de l'eau, il se transforme en aldéhyde protocatéchique

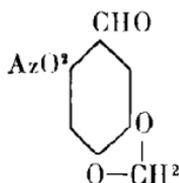


Bromopipéronal ⁽¹⁾



Aiguilles fusibles à 129.

o-Nitropipéronal ⁽²⁾



Aiguilles fusibles à 95°,5. Dérivé mono-

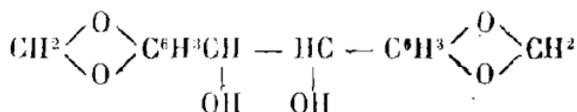
(1) FITTIG et MIELK. — *Loc. cit*; OELKER. — **B.** 24, 2593.

(2) FITTIG et REMSEN. — **A.** 159, 134; OELKER. — **B.** 24, 2593; OELKER. — **B.** 25 (?), 2594.

bromé, F. 90°. Dérivé monobromé et dinitré, F. 173°.

Le pipéronal se combine aussi à l'acide sulfhydrique (1), à l'ammoniaque (2), en général, aux amines grasses et aromatiques (3), ainsi qu'à l'hydroxylamine en donnant une oxime (4) fusible à 110-112° (isomère anti.) et 146° (isomère syn.). Cette oxime donne des dérivés bromés (5), nitrés (6) et acétylés (7).

Par réduction, le pipéronal donne l'hydropipéroïne (Fittig et Remsen, *loc. cit.*)



fusible à 202°.

(1) WERNER. — **B. 29**, p. 146.

(2) LORENZ. — **B. 14**, 791.

(3) FRITSCH. — **A. 186**, p. 7 ; PAAL et LANDENHEIMER. — **B. 25**, 2972.

(4) HANTZSCH. — **Ph. Ch. 13**, 526 ; MARCUS. — **B. 24**, 3656 ; ANGELI et RIMINI. — **G. 26** (I), 11.

(5) OELKER. — *Loc. cit.*

(6) HABER. — **B. 24**, 625.

(7) HABER. — **B. 24**, 625.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE	5
-------------------	---

CHAPITRE PREMIER

Essence de pommes reinettes	
Fausse essence d'amandes	8
Essences artificielles de fruits	16
Essence de moutarde et matières odorantes sulfurées en général	21

CHAPITRE II

Essence d'estragon	34
Essence d'anis	38
Essence de thym	48
Essence d'origan, de serpollet	57
Éthers oxydes mixtes des polyphénols	61
Essence de sassafras	81
Isosafrol	86
Phénols trivalents	88
Phénols quadrivalents	89
Essence de persil	90

CHAPITRE III

Essence d'amandes amères	95
Essence de cumin	102
Essence de cannelle ou de cassia	105
Essence concrète d'anis	110
Vanilline	111
Héliotropine	178

Imprimerie BUSSIÈRE, — Saint-Amand (Cher).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG,

Ingénieur de la Marine.

Camille ROCHE,

Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique. Puissance des machines, diagrammes et formules. Indicateurs. Organes. Régulation. Épures. Distribution et changement de marche. Alimentation etc. ; XI-604 pages, avec 412 figures ; 1895..... **20 fr.**

TOME II : Volants régulateurs. Classification des machines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints. Montage et essais. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction ; IV-560 pages, avec 281 figures ; 1895. **18 fr.**

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r pst aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). **15 fr.**

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX, Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches ; 1894 (E. I.).... **20 fr.**

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de viii-364 pages, avec 195 figures ; 1899 (E. I.). **10 fr.**

1

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES,

Par G. BRICKA,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages, avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 526 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par Al. GOUILLY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

**BLANCHIMENT ET APPRÊTS
TEINTURE ET IMPRESSION**

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,

Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,

Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **A. CRONEAU,**

Ingénieur de la Marine,
Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de na-
vires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages
avec 805 fig. et un Atlas de 14 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouver-
tures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la
coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. —
Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

**PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.**

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY,**

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).. 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le con-
trôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique
(économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par **E. BOURRY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES.

Par J. HIRSCH,

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

DEUXIÈME ÉDITION.

Un vol. gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig. ; 1898 (E. T. P.).... 18 fr.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par Henri DE LAPPARENT,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIGURES ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures: Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes. Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides monobasiques à fonction simple. Acides polybasiques à fonction simple. Acides à fonctions mixtes. Alcalis organiques. Amides. Nitriles. Carbylaminés. Composés azoïques et diazoïques. Composés organo-métalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Conservation des matières alimentaires. Volume de 718 pages, avec figures; 1896..... 15 fr.

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par H. LORENZ,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR.

PAR

P. PETIT,

Professeur à la Faculté des Sciences
de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

J. JAQUET,

Ingénieur civil,

Un volume de IX-186 pages, avec 131 figures; 1898..... 7 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.).

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II (1^{re} partie; 1893); 10 fr. 2^e partie; 1898; 10 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ing^r et Prof^r à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.).... 12 FR.

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES

ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,

Par **P. HUBERT-VALLEROUX**,

Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

TRAITÉ DES FOURS A GAZ

A CHALEUR RÉGÉNÉRÉE.

DÉTERMINATION DE LEURS DIMENSIONS.

Par **Friedrich TOLD**,

Ingénieur, Professeur à l'Académie impériale des Mines de Leoben.

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA 2^e ÉDITION REVUE ET DÉVELOPPÉE PAR L'AUTEUR,

Par **F. DOMMER**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Un volume grand in-8 de 392 pages, avec 68 figures; 1900 (E. I.). 11 fr.

PREMIERS PRINCIPES D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par **Paul JANET**,

Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris,

Directeur de l'École supérieure d'Électricité.

Troisième édition entièrement refondue. — In-8, avec 169 figures; 1899. 6 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

UNE EXCURSION ÉLECTROTECHNIQUE EN SUISSE,

PAR LES ÉLÈVES DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ,

AVEC UNE PRÉFACE DE P. JANET,
Directeur de l'École supérieure d'Électricité.

Un volume grand in-8, avec 48 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

DEUXIÈME EXCURSION ÉLECTROTECHNIQUE EN SUISSE, PAR LES ÉLÈVES DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ.

Un volume grand in-8, avec 19 figures; 1899..... 1 fr. 50 c.

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et
14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE
COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

- (*) 1^{re} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec
150 figures et 1 planche..... 5 fr.
2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- (*) 1^{re} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches... 5 fr.
3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la cha-
leur*; avec 47 figures 5 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures 4 fr.
 (*) 2^e fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches 4 fr.
 3^e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Electricité statique*; avec 155 figures et 1 planche 7 fr.
 2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche 6 fr.

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

- 3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures 8 fr.
 4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

- 1^{er} SUPPLÉMENT. — **Chaleur. Acoustique. Optique**, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.
 2^e SUPPLÉMENT. — **Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X**; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule; Tome II, 1^{er} et 2^e fascicules; Tome III, 2^e fascicule.

COURS DE PHYSIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES SPÉCIALES
 (conforme aux derniers programmes),

PAR

James CHAPPUIS,
 Agrégé Docteur ès Sciences,
 Professeur de Physique générale
 à l'École Centrale
 des Arts et Manufactures.

Alphonse BERGET,
 Docteur ès Sciences,
 Attaché au Laboratoire des recherches
 physiques à la Sorbonne.

UN BEAU VOLUME, GRAND IN-8 (25^{cm} × 16^{cm}) DE IV-697 PAGES,
 AVEC 463 FIGURES.

Broché..... 14 fr. | Relié cuir souple..... 17 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.).

Par **Ch. FABRY**,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉTÉOROLOGIE

Par **Alfred ANGOT**,

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103 FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

MANUEL DE L'EXPLORATEUR

PROCÉDÉS DE LEVERS RAPIDES ET DE DÉTAILS
DÉTERMINATION ASTRONOMIQUE DES POSITIONS GÉOGRAPHIQUES,

PAR

E. BLIM,

Ingénieur-chef du service des Ponts
et Chaussées de Cochinchine.

M. ROLLET DE L'ISLE,

Ingénieur hydrographe
de la Marine.

UN VOLUME IN-18 JÉSUS, AVEC 90 FIGURES MODÈLES D'OBSERVATIONS
OU DE CARNETS DE LEVERS; CARTONNAGE SOUPLE; 1899.. 5 FR.

TRAITÉ DE NOMOGRAPHIE.

THÉORIE DES ABAQUES. APPLICATIONS PRATIQUES.

Par **Maurice d'OCAGNE**,

Ingénieur des Ponts et Chaussées,
Professeur à l'École des Ponts et Chaussées,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 177 FIGURES ET 1 PLANCHE; 1899.
Broché..... 14 fr. (Relié (cuir souple)..... 17 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ
DE LA
FABRICATION DES LIQUEURS

ET DE LA
DISTILLATION DES ALCOOLS,

Par **F. DUPLAIS** Aîné,

SEPTIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFONDUE

PAR

Marcel ARPIN,
Chimiste industriel.

Ernest PORTIER,
Répétiteur de Technologie agricole
à l'Institut agronomique.

DEUX VOLUMES IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT; 1900.

TOME I: *Les Alcools*. Volume de VIII-613 pages avec 68 figures 8 fr.

TOME II: *Les Liqueurs*. Volume de 606 pages avec 69 figures..... 10 fr.

LA TÉLÉGRAPHIE SANS FILS,

Par **André BROCA**,

Professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine.

Un volume in-18 jésus, avec 35 figures; 1899..... 3 fr. 50 c.

LA BICYCLETTE

SA CONSTRUCTION ET SA FORME,

Par **C. BOURLET**,

Docteur ès Sciences,
Membre du Comité technique du Touring-Club de France.

Un volume grand in-8, avec 263 figures; 1899..... 4 fr. 50 c.

HISTOIRE ABRÉGÉE
DE L'ASTRONOMIE

Par **Ernest LEBON**,

Professeur au Lycée Charlemagne.

Un volume petit in-8, caractères elzévir, avec 16 portraits
et une Carte céleste; titre en 2 couleurs; 1899. 8 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
annexé à l'Université de Liège,

Par **Eric GÉRARD**,

Directeur de cet Institut.

6^e ÉDITION, DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques; avec 388 figures; 1899.*..... 12 fr.

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Applications de l'Électricité à la téléphonie, à la télégraphie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage, à la métallurgie et à la chimie industrielle; avec 387 figures; 1900.*..... 12 fr.

LEÇONS DE CHIMIE,

(à l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales)

Par **Henri GAUTIER** et **Georges CHARPY**,

Docteurs ès Sciences,

Anciens Élèves de l'École Polytechnique.

TROISIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT RÉFONDUE

UN VOLUME GRAND IN-8 DE VI-500 PAGES, AVEC 95 FIGURES; 1900.

Broché..... 9 fr. | Relié (cuir souple).... 12 fr.

LA LIQUÉFACTION DES GAZ.

MÉTHODES NOUVELLES. — APPLICATIONS,

Par **J. CAURO**,

Ancien Élève de l'École Polytechnique,

Agrégé des Sciences physiques, Docteur ès Sciences.

Un volume grand in-8, avec 40 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

PREMIERS PRINCIPES

DE

GÉOMÉTRIE MODERNE

A l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales
et des Candidats à la Licence et à l'Agrégation,

Par **Ernest DUPORCQ**,

Ancien Élève de l'École Polytechnique,

Ingénieur des Télégraphes.

Un volume in-8, avec figures; 1899..... 3 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS D'OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

à l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales,

Par E. WALLON,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur au Lycée Janson de Sailly.

Un volume grand in-8, avec 169 figures; 1900..... 9 fr.

LEÇONS SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS

EXPOSÉ DES ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES ENSEMBLES
AVEC DES APPLICATIONS A LA THÉORIE DES FONCTIONS,

Par Émile BOREL,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

Un volume grand in-8; 1898..... 3 fr. 50 c.

LEÇONS SUR LES FONCTIONS ENTIÈRES,

Par Émile BOREL,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

Un volume grand in-8; 1900..... 3 fr. 50 c.

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES NOMBRES

*Congruences. Formes quadratiques. Nombres incommensurables.
Questions diverses.*

Par E. CAHEN,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur de mathématiques spéciales au Collège Rollin.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE VIII-403 PAGES; 1900..... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

ŒUVRES SCIENTIFIQUES

DE

GUSTAVE ROBIN,

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

*Réunies et publiées sous les auspices du Ministère
de l'Instruction publique,*

Par Louis RAFFY,

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

Physique mathématique (Distribution de l'Électricité, Hydrodynamique,
Fragments divers). Un fascicule grand in-8; 1899..... 5 fr.

TRAITÉ D'ALGÈBRE SUPÉRIEURE

Par Henri WEBER,

Professeur de Mathématiques à l'Université de Strasbourg.

Traduit de l'allemand sur la deuxième édition

Par J. GRIESS,

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure,
Professeur de Mathématiques au Lycée Charlemagne.

**PRINCIPES. — RACINES DES ÉQUATIONS.
GRANDEURS ALGÈBRIQUES. — THÉORIE DE GALOIS.**

Un beau volume grand in-8 de xii-764 pages; 1898..... 22 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LES MÉTHODES NOUVELLES
DE LA
MÉCANIQUE CÉLESTE,

Par H. POINCARÉ,
Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences,

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Solutions périodiques. Non-existence des intégrales uniformes. Solutions asymptotiques; 1892.....	12 fr.
TOME II : Méthodes de MM. Newcomb, Gylden, Lindstedt et Bohlin; 1894.....	14 fr.
TOME III : Invariants intégraux. Stabilité. Solutions périodiques du deuxième genre. Solutions doublement asymptotiques; 1898.....	13 fr.

LEÇONS NOUVELLES
D'ANALYSE INFINITÉSIMALE
ET SES APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES.

Par Ch. MÉRAY,
Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.
Ouvrage honoré d'une souscription du Ministère de l'Instruction publique.

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I ^{re} PARTIE : Principes généraux; 1894.....	13 fr.
II ^e PARTIE : Étude monographique des principales fonctions d'une variable; 1895.....	14 fr.
III ^e PARTIE : Questions analytiques classiques; 1897.....	6 fr.
IV ^e PARTIE : Applications géométriques classiques; 1898.....	7 fr.

TRAITÉ D'ASTRONOMIE STELLAIRE

Par CH. ANDRÉ,
Difecteur de l'Observatoire de Lyon, Professeur d'Astronomie
à l'Université de Lyon.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I ^{re} PARTIE : Étoiles simples, avec 29 figures et 2 planches; 1899.....	9 fr.
II ^e PARTIE : Étoiles doubles et multiples.....	(Sous presse.)
III ^e PARTIE : Photométrie, Photographie. Spectroscopie.....	(En préparation.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

PETITS CLICHÉS ET GRANDES ÉPREUVES.

GUIDE PHOTOGRAPHIQUE DU TOURISTE CYCLISTE.

Par Jean BERNARD et L. TOUCHEBEUF.

In-18 jésus; 1898..... 2 fr. 75 c.

REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS, MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens ... 32 fr.
Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

PRINCIPES ET PRATIQUE D'ART EN PHOTOGRAPHIE,

LE PAYSAGE,

Par Frédéric DILLAYE.

Un volume in-8 avec 32 figures et 34 photographures de paysages; 1899. 5 fr.

FORMULES, RECETTES ET TABLES POUR LA PHOTOGRAPHIE ET LES PROCÉDÉS DE REPRODUCTION,

Par le Dr J.-M. EDER.

Édition revue par l'auteur et traduite de l'allemand,

Par G. BRAUN fils.

Un volume in-18 jésus de 185 pages; 1900..... 4 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.
Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2^e Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

Les 6 volumes se vendent ensemble..... 72 fr.

LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties: *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections;

Par H. FORTIER, P. BOURGEOIS et M. BUCQUET.

Première Série; 1892..... 4 fr.

Deuxième Série; 1894..... 3 fr. 50 c.

L'OBJECTIF PHOTOGRAPHIQUE,

ÉTUDE PRATIQUE. EXAMEN. ESSAI. CHOIX ET MODE D'EMPLOI.

Par P. MOËSSARD,

Lieutenant-Colonel du Génie,

Ancien Élève de l'École Polytechnique.

Un volume grand in-8, avec 116 figures et 1 planche; 1899..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine
de Bordeaux.

3^e ÉDITION COMPLÈTEMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

MANUEL PRATIQUE D'HÉLIOGRAVURE EN TAILLE-DOUCE,

Par M. SCHILTZ.

Un volume in-18 jésus; 1899..... 1 fr. 75 c.

LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,

Par E. TRUTAT.

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

DIX LEÇONS DE PHOTOGRAPHIE,

Par E. TRUTAT.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES
A L'USAGE DES AMATEURS,**

Par E. TRUTAT.

2^e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897..... 2 fr. 75 c.

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.

CONFÉRENCES FAITES A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE
EN 1899.

Brochures in-8; 1899. — *On vend séparément :*

LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE, par R. COLSON.. 1 fr.

LA PHOTOCOLLOGRAPHIE, par G. BALAGNY..... 1 fr. 25 c.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE PORTRAIT EN PHOTOGRAPHIE, par Frédéric DILLAYE..... 1 fr. 25 c.

LA MÉTROPHOTOGRAPHIE, avec 17 figures et 2 planches, par le Colonel A. LAUSSE DAT..... 2 fr. 75 c.

LA RADIOGRAPHIE ET SES DIVERSES APPLICATIONS, avec 29 figures, par Albert LONDE..... 1 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE EN BALLON ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE, avec 49 figures, par H. MEYER-HEINE..... 1 fr. 50 c.

SUR LES PROGRÈS RÉCENTS ACCOMPLIS AVEC L'AIDE DE LA PHOTOGRAPHIE DANS L'ÉTUDE DU CIEL; avec 2 planches, par P. PUISEUX..... 2 fr.

LA CHRONOPHOTOGRAPHIE, avec 23 fig., par MAREY. 1 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE DES MONTAGNES, avec 49 figures, par J. VALLOT..... 1 fr. 75 c.

LES AGRANDISSEMENTS, avec fig., par E. WALLON. 1 fr. 75 c.

LA MICROPHOTOGRAPHIE, avec 2 planches, par MONPILLARD.

LE RÔLE DES DIVERSES RADIATIONS EN PHOTOGRAPHIE, avec 8 figures, par P. VILLARD..... 1 fr.

LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAVURE, avec figures, par Léon VIDAL..... (Sous presse.)

28188. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris

P. n° 183.

EXTRAIT DU CATALOGUE

(Mars 1900)

VIENT DE PARAÎTRE

LA PRATIQUE DERMATOLOGIQUE

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, PALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BÉNAUD, ERNEST BESNIER, BODIN, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER, DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE, LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN, RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES.

4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ 3600 pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du Tome II. 140 fr.

Les volumes paraîtront à des intervalles assez rapprochés pour que l'ouvrage soit complet à la fin de l'année 1901.

Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER. 1 fort vol. in-8° avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs. — Richement cartonné toile. . . 36 fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomycose. — Adénomes. — Alopecies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatitis polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

Le Tome II contiendra les articles : *Eczéma*, par ERNEST BESNIER. — *Électricité*, par BROCCQ. — *Électrolyse*, par BROCCQ. — *Éléphantiasis*, par DOMINICI. — *Eosinophilie*, par LEREDDE. — *Épithélioma*, par DARIER. — *Eruptions artificielles*, par THIBIERGE. — *Érythème*, par BODIN. — *Érythrodermie*, par BROCCQ. — *Favus*, par BODIN. — *Folliculites*, par HUDELO. — *Furonculose*, par BAROZZI. — *Gale*, par DUBREUILH. — *Grefse*, par BAROZZI. — *Herpès*, par DU CASTEL. — *Ichtyose*, par THIBIERGE. — *Impétigo*, par SABOURAUD. — *Kératodermie*, par DUBREUILH. — *Kératose pileuse*, par VEYRIÈRES. — *Langue*, par BÉNAUD. — *Lépre*, par MARCEL SÉE. — *Leucokératose*, par BÉNAUD. — *Lichens*, par BROCCQ.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. 150 fr.

TOME I. — 1 vol. grand in-8° de 912 pages avec 218 figures 48 fr.

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.

BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures 48 fr.

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures 48 fr.

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures 48 fr.

DELENS. — L'œil et ses annexes.

GÉRARD MARCHANT. — Nez, fosses

TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures 48 fr.

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.

HARTMANN. — Plancher buccal, glan-

TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 248 figures 20 fr.

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.

BERGER. — Hernies.

JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.

TOME VII. 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pages, 297 fig. dans le texte 25 fr.

WALTHER. — Bassin.

FORGUE. — Urètre et prostate.

RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.

TOME VIII. 1 fort vol. gr. in-8° de 974 pages, 163 fig. dans le texte 20 fr.

MICHAUX. — Vulve et vagin.

PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.

SEGOND. — Annexes de l'utérus,

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses sereuses.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GÉRARD MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires.

des salivaires, œsophage et pharynx.

WALTHER. — Maladies du cou.

PEYROT. — Poitrine.

PIERRE DELBET. — Mamelle.

HARTMANN. — Estomac.

FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.

HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.

QUÉNU. — Mésentère. Rate. Pancréas.

SEGOND. — Foie.

RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.

TUFFIER. — Rein. Vessie. Urètres.

Capsules surrénales.

ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.

KIRMISSON. — Maladies des membres.

CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD

HABINSKI, BALLEST, P. BLOCC, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE,
 CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD,
 L. GUINON, GEORGES GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN,
 MARIE, MATHIEU, NETTER, OETTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE,
 ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBERGE, THOINOT, FERNAND WIDAL.

Traité de Médecine

DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

BOUCHARD

Professeur à la Faculté de médecine
 de Paris,
 Membre de l'Institut.

BRISSAUD

Professeur à la Faculté de médecine
 de Paris,
 Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.

En souscription. **150 fr.**

TOME I^{er}

1 vol. gr. in-8° de 843 pages, avec figures dans le texte. **16 fr.**

Les Bactéries, par L. GUIGNARD, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'École de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse**, par A. CHARRIN, professeur remplaçant au Collège de France, directeur du laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition**, par PAUL LE GENDRE, médecin de l'hôpital Tenon. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 894 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Fièvre typhoïde, par A. CHANTEMESSE, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. WIDAL, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. THOINOT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. GUINON, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle**, par E. BOIX, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diphthérie**, par A. RUAULT. — **Rhumatisme**, par OETTINGER, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par TOLLEMER, ancien interne des hôpitaux.

TOME III

1 vol. grand in-8° de 702 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies cutanées, par G. THIBERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. THIBERGE. — **Maladies du sang**, par A. GILBERT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. RICHARDIÈRE, médecin des hôpitaux de Paris.

TOME IV

1 vol. grand in-8° de 680 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies de la bouche et du pharynx, par A. RUAULT. — **Maladies de l'estomac**, par A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas**, par A. MATHIEU. — **Maladies de l'intestin**, par COURTOIS-SUFFIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine**, par COURTOIS-SUFFIT.

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut

Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

6 volumes grand in-8^o, avec figures dans le texte.

Prix en souscription jusqu'à la publication du t. V. 112 fr.

TOME I

1 vol. grand in-8^o de 1018 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

Introduction à l'étude de la pathologie générale, par G.-H. ROGER. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux, par G.-H. ROGER et P.-J. CADIOT. — Considérations générales sur les maladies des végétaux, par P. VUILLEMIN. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie, par MATHIAS DUVAL. — L'hérédité et la pathologie générale, par LE GENDRE. — Prédilection et immunité, par BOURCY. — La fatigue et le surmenage, par MARFAN. — Les Agents mécaniques, par LEJARS. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son, par LE NOIR. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante, par D'ARSONVAL. — Les Agents chimiques : les caustiques par LE NOIR. — Les intoxications, par G.-H. ROGER.

TOME II

1 vol. grand in-8^o de 940 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

L'infection, par CHARRIN. — Notions générales de morphologie bactériologique, par GUIGNARD. — Notions de chimie bactériologique, par HUGOUNEQ. — Les microbes pathogènes, par ROUX. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses, par CHANTREUX. — Des maladies épidémiques, par LAVERAN. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes, par RUFFER. — Les parasites, par R. BLANCHARD.

TOME III

1 vol. in-8^o de plus de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : 28 fr.

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal, par E. LAMBLING. — Les troubles préalables de la nutrition, par Ch. BOUCHARD. — Les réactions nerveuses, par Ch. BOUCHARD et G.-H. ROGER. — Les processus pathogéniques de deuxième ordre, par G.-H. ROGER.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques, par G.-H. ROGER. — De la fièvre, par LOUIS GUINON. — L'hypothermie, par J.-F. GUYON. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires, par E. GLEY. — Les désordres de la circulation dans les maladies, par A. CHARRIN. — Thrombose et embolie, par A. MAYOR. — De l'inflammation, par J. COURMONT. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires, par M. LETULLE. — Les altérations anatomiques non inflammatoires, par P. LE NOIR. — Les tumeurs, par P. MENETRIER.

TOME IV

1 vol. in-8^o de 719 pages avec figures dans le texte : 46 fr.

Evolution des maladies, par DUCAMP. — Sémiologie du sang, par A. GILBERT. — Spectroscopie du sang. Sémiologie, par A. HÉNOCCQUE. — Sémiologie du cœur et des vaisseaux, par R. TRIPIER. — Sémiologie du nez et du pharynx nasal, par M. LERMOYER et M. BOULAY. — Sémiologie du larynx, par M. LERMOYER et M. BOULAY. — Sémiologie des voies respiratoires, par M. LEBRETON. — Sémiologie générale du tube digestif, par P. LE GENDRE.

Pour paraître prochainement

TOME V

Par MM. ARNOZAN, CHABRIÉ, CHARRIN, CHAUFFARD, DÉJÉRINE, PIERRE DELBET, HALLÉ.

Traité élémentaire de Clinique Thérapeutique

Par le **D^r Gaston LYON**

Ancien chef de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris

TROISIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

1 volume grand in-8° de VIII-1332 pages. Relié peau. 20 fr.

TRAITÉ DE PHYSIOLOGIE

PAR

J.-P. MORAT

Professeur à l'Université de Lyon.

Maurice DOYON

Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec figures en noir et en couleurs.

En souscription 50 fr.

- I. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. Doyon; Calorification, par P. Morat. 1 vol. gr. in-8° avec 173 figures en noir et en couleurs. 12 fr.
 II. — **Fonctions de nutrition (suite et fin)** : Respiration, excrétion, par J.-P. Morat; Digestion, Absorption, par M. Doyon. 1 vol. gr. in-8°, avec 167 figures en noir et en couleurs. 12 fr.

LES MÉDICAMENTS CHIMIQUES

Par **Léon PRUNIER**

Pharmacien en chef des Hôpitaux de Paris,
Professeur de pharmacie chimique à l'École de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine.

2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte 30 fr.

On vend séparément :

- TOME I. Composés minéraux.** 1 vol. grand in-8° avec 137 figures dans le texte 15 fr.
TOME II. Composés organiques. 1 vol. grand in-8° avec 41 figures dans le texte 15 fr.

Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

J. GRANCHER

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

J. COMBY

Médecin
de l'hôpital des Enfants-Malades.

A.-B. MARFAN

Agrégé,
Médecin des hôpitaux.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . . 90 fr.

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER

Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY

Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE

O. Amoëdo. — Branca. — B. Cunéo. — P. Fredet. — P. Jacques.
Th. Jonnesco. — E. Laguesse. — L. Manouvrier. — A. Nicolas.
M. Picou. — A. Prenant. — H. Rieffel. — Ch. Simon. — A. Soulié.

5 volumes grand in-8°. *En souscription* : 150 fr.
Chaque volume est illustré de nombreuses figures, la plupart tirées en
plusieurs couleurs d'après les dessins originaux de
MM. Ed. CUYER et A. LEURA.

ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1^{er} MARS 1900

TOME PREMIER

(Volume complet.)

Embryologie; Ostéologie; Arthrologie. Deuxième édition. Un volume
grand in-8° avec 807 figures en noir et en couleurs 20 fr.

TOME DEUXIÈME

- 1^{er} Fascicule : **Myologie**. Un volume grand in-8° avec 312 figures. 12 fr.
2^e Fascicule : **Angéiologie** (*Cœur et Artères*). Un volume grand
in-8° avec 145 figures en noir et en couleurs 8 fr.
3^e Fascicule : **Angéiologie** (*Capillaires, Veines*). Un volume grand
in-8° avec 75 figures en noir et en couleurs 6 fr.

TOME TROISIÈME

(Volume complet.)

- 1^{er} Fascicule : **Système nerveux** (*Méninges, Moelle, Encéphale*).
1 vol. grand in-8° avec 201 figures en noir et en couleurs . . . 10 fr.
2^e Fascicule : **Système nerveux** (*Encéphale*). Un vol. grand in-8°
avec 206 figures en noir et en couleurs. 12 fr.
3^e Fascicule : **Système nerveux** (*Les Nerfs. Nerfs crâniens.*
Nerfs rachidiens). 1 vol. grand in-8° avec 205 figures en noir
et en couleurs. 12 fr.

TOME QUATRIÈME

(Volume complet.)

- 1^{er} Fascicule : **Tube digestif**. Un volume grand in-8°, avec
158 figures en noir et en couleurs 12 fr.
2^e Fascicule : **Appareil respiratoire**; *Larynx, trachée, poumons,*
plèvres, thyroïde, thymus. Un volume grand in-8°, avec
121 figures en noir et en couleurs. 6 fr.
3^e Fascicule : **Annexes du tube digestif**; *Dents, glandes salivaires, foie,*
véses biliaires, pancréas, rate. Péritoine. 1 vol. grand in-8° avec
nombreuses figures en noir et en couleurs.

IL RESTE A PUBLIER :

Les Lymphatiques qui termineront le tome II. Les Organes génito-uri-
naires et les Organes des sens feront, afin d'éviter des volumes d'un manie-
ment difficile, l'objet d'un tome V qui contiendra, en outre, un chapitre d'*Indica-
tions anthropométriques* et la *Table alphabétique des matières* de l'ouvrage.

L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL

D^r CRITZMAN, directeur

Suite de Monographies cliniques

SUR LES QUESTIONS NOUVELLES

en Médecine, en Chirurgie et en Biologie

La science médicale réalise journellement des progrès incessants; les questions et découvertes vieillissent pour ainsi dire au moment même de leur éclosion.

C'est pour obvier à ce grave inconvénient, auquel les journaux, malgré la diversité de leurs matières, ne sauraient remédier, que nous avons fondé un recueil de Monographies dont le titre, *L'Œuvre médico-chirurgicale*, nous paraît bien indiquer le but et la portée.

Chaque monographie est vendue séparément 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix à forfait et payable d'avance de 10 francs pour la France et 12 francs pour l'étranger (port compris).

MONOGRAPHIES PUBLIÉES

- N^o 1. **L'Appendicite**, par le D^r FÉLIX LEGUÉ, chirurgien des hôpitaux (*épuisé*).
 N^o 2. **Le Traitement du mal de Pott**, par le D^r A. CHÉPAULT, de Paris.
 N^o 3. **Le Lavage du Sang**, par le D^r LEJARS, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux, membre de la Société de chirurgie.
 N^o 4. **L'Hérédité normale et pathologique**, par le D^r CH. DEBIÈRE, professeur d'anatomie à l'Université de Lille.
 N^o 5. **L'Alcoolisme**, par le D^r JAQUET, privat-docent à l'Université de Bâle.
 N^o 6. **Physiologie et pathologie des sécrétions gastriques**, par le D^r A. VERHAGEN, assistant à la Clinique médicale de Louvain.
 N^o 7. **L'Éczéma**, par le D^r LEBRÈDE, chef de laboratoire, assistant de consultation à l'hôpital Saint-Louis.
 N^o 8. **La Fièvre jaune**, par le D^r SANARELLI, directeur de l'Institut d'hygiène expérimentale de Montévidéo.
 N^o 9. **La Tuberculose du rein**, par le D^r TUFFIER, professeur agrégé, chirurgien de l'hôpital de la Pitié.
 N^o 10. **L'Opothérapie. Traitement de certaines maladies par des extraits d'organes animaux**, par A. GILBERT, professeur agrégé, chef du laboratoire de thérapeutique à la Faculté de médecine de Paris, et P. CARNOT, docteur ès sciences, ancien interne des hôpitaux de Paris.
 N^o 11. **Les Paralysies générales progressives**, par le D^r KLIPPÉL, médecin des hôpitaux de Paris.
 N^o 12. **Le Myxœdème**, par le D^r TRIBIERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié.
 N^o 13. **La Néphrite des Saturnins**, par le D^r H. LAVRAND, professeur à la Faculté catholique de Lille.
 N^o 14. **Le Traitement de la Syphilis**, par le D^r E. GAUCHER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.
 N^o 15. **Le Pronostic des tumeurs basé sur la recherche du glycoène**, par le D^r A. BRAULT, médecin de l'hôpital Tenon.
 N^o 16. **La Kinésithérapie gynécologique (Traitement des maladies des femmes par le massage et la gymnastique)**, par le D^r H. STAFFER, ancien chef de clinique de la Faculté de Paris.
 N^o 17. **De la gastro-entérite aiguë des nourrissons (Pathogénie et étiologie)**, par A. LESAGE, médecin des hôpitaux de Paris.
 N^o 18. **Traitement de l'Appendicite**, par FÉLIX LEGUÉ, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux.
 N^o 19. **Les lois de l'énergétique dans le régime du diabète sucré**, par le D^r E. DUFOURT, médecin de l'hôpital thermal de Vichy.
 N^o 20. **La Peste (Épidémiologie. Bactériologie. Prophylaxie. Traitement)**, par le D^r H. BOUAGES, préparateur du laboratoire d'Hygiène à la Faculté de médecine de Paris.
 N^o 21. **La Moelle osseuse à l'état normal et dans les infections**, par MM. H. ROGER, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris, méd. des hôpit., et O. JOSUÉ, anc. inter. laur. des hôpit. de Paris.
 N^o 22. **L'Entéro-colite muco-membraneuse**, par le D^r GASTON LYON, ancien chef de clinique médicale de la Faculté de Paris.

Leçons sur les Maladies nerveuses. Deuxième série :

Hôpital Saint-Antoine, par E. BRISSAUD, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, recueillies et publiées par Henry MEIGE. 1 volume grand in-8° avec 165 figures dans le texte 15 fr.

Précis d'anatomie pathologique, par L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée*, avec 125 figures dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de XII-804 pages, cartonné toile, tranches rouges 7 fr. 50

Traité d'Ophthalmoscopie, par Étienne ROLLET, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien des hôpitaux de Lyon. 1 volume in-8° avec 50 photographies en couleurs et 75 figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges. 9 fr.

Lunettes et pince-nez, Etude médicale et pratique, par George J. BULL, docteur en médecine des Facultés de M. Gill (Montréal) et de Paris, avec une introduction par E. JAVAL, membre de l'Académie de médecine, directeur du Laboratoire d'ophtalmologie à la Sorbonne. *Deuxième édition, revue et augmentée*. 1 vol. in-8° avec 66 figures dans le texte. 2 fr.

Les Enfants assistés de France, par Henri MONOD, conseiller d'État, directeur de l'Assistance et de l'Hygiène publiques, membre de l'Académie de médecine. 1 volume in-8° 3 fr.

Consultations médicales sur quelques maladies

fréquentes. *Quatrième édition, revue et considérablement augmentée*, suivie de quelques principes de Déontologie médicale et précédée de quelques règles pour l'examen des malades, par le Dr J. GRASSET, professeur de clinique médicale à l'Université de Montpellier, correspondant de l'Académie de médecine. 1 volume in-16, reliure souple, peau pleine. 4 fr. 50

Traité de Microbiologie, par E. DUCLAUX, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique.

Tome I : **Microbiologie générale**. 1 volume grand in-8°, avec figures 15 fr.

Tome II : **Diastases, toxines et venins**. 1 vol. gr. in-8°, avec figures 15 fr.

Tome III : **Fermentation alcoolique**. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. 15 fr.

Traité de la Cystostomie sus-pubienne chez les prostatiques. Création d'un urètre hypogastrique : application de cette méthode aux diverses affections des voies urinaires, par Antonin PONGET, professeur de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon, ex-chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu, membre correspondant de l'Académie de médecine, et Xavier DELORE, chef de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine (prix d'Argenteuil).* 1 volume in-8°, avec 42 figures dans le texte. 8 fr.

Traité clinique de l'Actinomycose humaine, des pseudo-Actinomycoses et de la Botryomycose, par le professeur A. PONCET et L. BÉRARD, chef de clinique à la Faculté de médecine de Lyon, ancien interne des hôpitaux. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine et par l'Institut.* 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte et 4 planches hors texte en couleurs. 12 fr.

Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale, par le Dr E. KIRMISSON, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. 15 fr.

Manuel de Pathologie externe, par MM. RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. *Édition complète illustrée de 720 figures.* 4 volumes in-8°. 40 fr.
Chaque volume est vendu séparément. 10 fr.

Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu, par Simon DUPLAY, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs Maurice CAZIN, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et S. CLADO, chef des travaux gynécologiques. *Troisième série.* 1 volume grand in-8° avec figures 8 fr.

Éléments de Chimie physiologique, par Maurice ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg (Suisse). *Troisième édition revue et augmentée.* 1 volume in-16, avec figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges 4 fr.

Bibliothèque

d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,
et est vendu séparément : 4 fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

L'Hygiène du Goutteux, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène de l'Obèse, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène des Asthmatiques, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

L'Hygiène du Syphilitique, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.

Hygiène et thérapeutique thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

Les Cures thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène du Neurasthénique, par le professeur PROUST et G. BALLEZ, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène des Albuminuriques, par le Dr SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.

L'Hygiène du Tuberculeux, par le Dr CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.

Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche, par le Dr CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LIANNE-YONGUE, membre de l'Institut.

Hygiène des maladies du Cœur, par le Dr VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.

Hygiène du Diabétique, par A. PROUST et A. MATHIEU.

L'Hygiène du Dyspeptique, par le Dr LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

VOLUMES EN PRÉPARATION

Hygiène thérapeutique des maladies de la Peau, par le Dr THIBERGE.

PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Neuvième édition*.

Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique, par Gaston TISSANDIER. *Cinquième édition*, avec figures dans le texte.

Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série, par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition*, avec 91 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Quatrième série, par Gaston TISSANDIER. *Deuxième édition*, avec 38 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Cinquième série, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché 2 fr. 25 | Cartonné toile 3 fr.

La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Septième édition des Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

Dictionnaire usuel des Sciences médicales

PAR MM.

DECHAMBRE, MATHIAS DUVAL, LEREBoullet

Membres de l'Académie de médecine.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET COMPLÉTÉE

1 vol. gr. in-8° de 1.800 pages, avec 450 fig., relié toile. 25 fr.

Ce dictionnaire usuel s'adresse à la fois aux médecins et aux gens du monde. Les premiers y trouveront aisément, à propos de chaque maladie, l'exposé de tout ce qu'il est essentiel de connaître pour assurer, dans les cas difficiles, un diagnostic précis. Les gens du monde se familiariseront avec les noms souvent barbares que l'on donne aux symptômes morbides et aux remèdes employés pour les combattre. En attendant le médecin, ils pourront parer aux premiers accidents, et, en cas d'urgence, assurer les premiers secours.

Traité d'Analyse chimique QUANTITATIVE PAR ÉLECTROLYSE

Par **J. RIBAN**

Professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

1 vol. grand in-8°, avec 96 figures dans le texte. 9 fr.

L'analyse quantitative par électrolyse acquiert chaque jour une plus grande importance.

Le livre que l'auteur présente aujourd'hui sur ce sujet a pour but, non seulement d'initier le lecteur à l'analyse chimique par électrolyse, mais encore de lui servir de guide dans ses applications journalières.

Tenu au courant des derniers progrès accomplis, il résume l'état actuel de la science sur la question qui en fait l'objet.

Manuel pratique de l'Analyse des Alcools ET DES SPIRITUEUX

PAR

Charles GIRARD

Directeur du Laboratoire municipal
de la Ville de Paris.

Lucien CUNIASSE

Chimiste-expert
de la Ville de Paris.

1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile. 7 fr.

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON

(1883 · 1899)

Chimie végétale et agricole

PAR

M. BERTHELOT

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

4 volumes in-8° avec figures dans le texte 36 fr.

LA
Distribution d'Énergie Électrique
EN ALLEMAGNE

PAR

Charles BOS

Député de la Seine
 Ancien Conseiller municipal de Paris
 Ancien Rapporteur des questions
 d'énergie électrique à l'Hôtel de Ville.

J. LAFFARGUE

Ingénieur-Electricien
 Licencié ès sciences Physiques
 Attaché au Service Municipal
 d'Électricité de la Ville de Paris.

*Un beau volume très grand in-8°, illustré de 203 planches et figures
 avec de nombreux tableaux.*

Relié toile. 22 fr.

La Photographie Française

REVUE MENSUELLE ILLUSTRÉE

*des Applications de la Photographie à la Science, à l'Art
 et à l'Industrie.*

Louis **GASTINE**, [DIRECTEUR

ABONNEMENTS :

UN AN. — PARIS, 6 fr. 50. — PROVINCE, 7 fr. — ÉTRANGER, 8 fr.

Prix spéciaux pour les abonnés de LA NATURE

Paris : 5 fr. — Départ. : 5 fr. 50. — Étranger : 7 fr.

Envoi de numéros spécimens à toute personne qui, en fait la demande.

Traité de Géologie

Par **A. DE LAPPARENT**

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

QUATRIÈME ÉDITION

entièrement refondue et considérablement augmentée.

3 vol. grand in-8°, d'environ 1.850 pages, avec nombreuses figures, cartes et croquis. 35 fr.

La quatrième édition du *Traité de Géologie* ne se distingue pas seulement par le soin que l'auteur a mis à tenir son œuvre au courant de toutes les acquisitions nouvelles de la science, soin dont témoigne suffisamment l'augmentation considérable des chapitres consacrés aux terrains sédimentaires.

Ce qui caractérise essentiellement cette nouvelle édition, c'est la refonte devant laquelle l'auteur n'a pas reculé pour substituer à la considération des *systèmes géologiques* celle des *étages*, divisions beaucoup plus étroites, dont il s'est efforcé de suivre les variations d'une façon méthodique. Pour cela, il a essayé de reconstruire, autant que possible pour chaque étage, les contours probables des anciennes mers. On trouvera ce dessein réalisé par environ 20 planisphères, 30 cartes d'Europe et 25 cartes de France. C'est la première fois qu'une pareille tentative est faite sur une aussi vaste échelle. Si l'hypothèse a nécessairement une grande part dans ces reconstitutions qui ne peuvent être considérées que comme de simples ébauches, on ne saurait méconnaître le grand intérêt qu'elles donnent à l'histoire des périodes, en dépouillant les descriptions géologiques de leur aridité traditionnelle. On reconnaîtra en même temps qu'elles sont de nature à simplifier beaucoup la tâche des étudiants.

Aussi avons-nous la confiance que l'ouvrage ainsi amélioré, augmenté de plus de 200 pages et enrichi d'une centaine de dessins nouveaux, méritera de plus en plus le crédit exceptionnel dont il a joui jusqu'à présent.

Les tertres funéraires d'Avezac-Prat (*Hautes-Pyrénées*), par Ed. PIETTE et J. SACAZE. 1 album grand in-4°, contenant 4 feuilles de texte et 29 planches lithographiées en couleurs, par J. PHILLOY 25 fr.

L'Anthropologie et la science sociale, *Science et foi* par Paul TOPINARD, ancien secrétaire général de la Société d'anthropologie de Paris. 1 vol. in-8° écu de 578 pages 6 fr.

Swedenborg : *Histoire d'un visionnaire au XVIII^e siècle*, par le Dr Gilbert BALLET, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, membre de la Société de neurologie et de la Société médico-psychologique. 1 vol. in-16, avec un portrait de Swedenborg 2 fr. 50

Traité de Zoologie

Par Edmond **PERRIER**

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,
Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle.

ÉTAT DE LA PUBLICATION

FASCICULE I : Zoologie générale. 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte.	12 fr.
FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures.	10 fr.
FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures.	8 fr.
Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 990 figures.	30 fr.
FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte.	16 fr.
FASCICULE V : Amphioxus, Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte.	6 fr.

Cours préparatoire au Certificat
d'Études Physiques, Chimiques et Naturelles (P. C. N.)

COURS ÉLÉMENTAIRE DE ZOOLOGIE

Par Rémy **PERRIER**

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
Chargé du Cours de Zoologie

Pour le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles.

1 vol. in-8° avec 693 figures. Relié toile : 10 fr.

Traité de Manipulations de Physique

Par B.-C. **DAMIEN**

Professeur de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

et **R. PAILLOT**

Agrégé, chef des travaux pratiques de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

1 volume in-8° avec 246 figures dans le texte. 7 fr.

Éléments de Chimie Organique et de Chimie Biologique

Par W. **ÆCHSNER DE CONINCK**

Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, Membre de la Société de Biologie, Lauréat de l'Académie de médecine et de l'Académie des sciences.

1 volume in-16 2 fr.

VIENT DE PARAÎTRE

ÉLÉMENTS DE CHIMIE DES MÉTAUX

A L'USAGE DU COURS PRÉPARATOIRE AU CERTIFICAT D'ÉTUDES P.C.N.

Par le Professeur W. **ÆCHSNER DE CONINCK**

Membre de la Société de Biologie, lauréat de l'Académie de Médecine et de l'Académie des Sciences.

1 volume in-16 2 fr.

LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

Société de Géographie

PUBLIÉ TOUTS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

La Société de Géographie a, jusqu'à la fin de l'année 1899, consacré à la publication des comptes rendus de ses séances et des communications de ses membres deux recueils distincts : le *Bulletin trimestriel* et les *Comptes rendus*. La Société a désiré, à partir de 1900, en agrandir le cadre et faire de la 8^e série de ses publications, sous le nom de *La Géographie*, un organe plus complet, et qui devint à proprement parler un journal digne d'elle, digne aussi de l'importance que prend de jour en jour en France la science géographique.

Chaque numéro, du format grand in-8^o, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie.

Dans le nouveau recueil, les explorateurs exposent les résultats techniques de leurs voyages ; les savants, leurs études sur les phénomènes actuels, et leurs recherches dans le domaine des sciences naturelles connexes à la géographie. La nouvelle publication n'est pas un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques. Elle s'efforce de suivre la grande tradition géographique de la France, illustrée par les d'Abbadie, les Duveyrier, les Grandidier, et continuée avec éclat par de jeunes explorateurs. L'étude de la terre, à tous les points de vue et considérée sous tous ses aspects, tel est le programme de la Société de Géographie, tel sera celui de son nouvel organe.

La chronique rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde fait connaître, dans le plus bref délai, toutes les nouvelles reçues des voyageurs en mission par la Société de Géographie, et présente un résumé des renseignements fournis par les publications étrangères : elle constitue, en un mot, un résumé du mouvement géographique pour chaque mois.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL

PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr. — ÉTRANGER : 28 fr.

Prix du numéro : 2 fr. 50

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 18083.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 300 volumes petit in-8 (24 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

Ouvrages parus

Section de l'Ingénieur

BOCON. — Distribution de l'électricité. (2 vol.). — Canalisation électriques.
GOUILLY. — Air comprimé ou rarefié. — Géométrie descriptive (3 vol.).
WELSHAUVERS-DERY. — Machine à vapeur. — I. Calorimétrie. — II. Dynamique.
MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur. — Débite variable de la vapeur. — Epures de régulation.
DE LA SOURCE. — Analyse des vins.
REHILIE. — I. Travail des bois. — II. Corderie. — III. Construction et résistance des machines à vapeur.
WITZ. — I. Thermodynamique. — II. Les moteurs thermiques.
FENDET. — La bière.
AVAGR. — Moteurs à vapeur.
CHATELIER. — Le grison.
DEBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.
RONEAU. — I. Canon, torpilles et cuirasse. — II. Construction du navire.
GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
ERTIN. — État de la marine de guerre.
ERTHELOT. — Calorimétrie chimique.
VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
WILLAUME. — Unités et étalons.
WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
DINEL (P.). — Electricité industrielle. (2 vol.). — Electricité appliquée à la marine. — Régularisation des moteurs des machines électriques.
BERT. — Boissons falsifiées.
AUDIN. — Fabrication des vernis.
INGAGLIA. — Accidents de chaudières.
BERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.
LOCH. — Eau sous pression.
DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.).
DREU'DOMME. — Teinture et impression.
PREL. — I. La rectification de l'alcool. — II. La distillation.
DE BILLY. — Fabrication de la fonte.
JENNEBERT (C). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu. — IV. Attaque des places. — V. Travaux de campagne. — VI. Communications militaires.
DASPAR. — Chronomètres de marine.

Section du Biologiste

FAISANS. — Maladies des organes respiratoires.
MAGNAN et SÉRIEUX. — I. Le docteur chronique. — II. La paralysie générale.
AUVARD. — I. Séméiologie générale. — II. Menstruation et fécondation.
G. WEISS. — Electro-physiologie.
BAZY. — Maladies des voies urinaires. (2 vol.).
Trousseau. — Hygiène de l'œil.
PERRÉ. — Epilepsie.
LAVERAN. — Paludisme.
POLIN et LABIT. — Aliments suspects.
BERGONIE. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.
MEGNIN. — I. Les acariens parasites. — II. La faune des cadavres.
DEMÉLIN. — Anatomie obstétricale.
TH. SCHLESING fils. — Chimie agricole.
CURNOT. — I. Les moyens de défense dans la série animale. — II. L'influence du milieu sur les animaux.
A. OLIVIER. — L'accouchement normal.
BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.
CHARRIN. — Poisons de l'organisme (3 v.).
ROGER. — Physiologie du foie.
BROcq et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie (5 vol.).
HANTO. — De l'endocardite aiguë.
DE BRUN. — Maladies des pays chauds. (2 vol.).
Broca. — Tumeurs blanches des membres chez l'enfant.
DE CAZAL et CATRIN. — Médecine légale militaire.
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières.
KOCKLER. — Applications de la photographie aux Sciences naturelles.
BEAUREGARD. — Le microscope.
LESAGE. — Le choléra.
LANNELONGUE. — La tuberculose chirurgicale.
CORNEVIN. — Production du lait.
J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 v.).
CASTEX. — Hygiène de la voix.
MERKLEN. — Maladies du cœur.
G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.
OLLIER. — I. Résections sous-périostées. — II. Résections des grandes articulations.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-M MOIRE

Ouvrages parus

Section de l'Ingénieur

LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.
 DUDEBOUT et CRONAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.
 C. BOURLET. — Bicycles et bicyclettes.
 H. LEANTE et A. BERRARD. — Transmissions par câbles métalliques.
 HATT. — Les marées.
 H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie. — III. Opérations financières.
 C. VALLIER. — Balistique (2 vol.). — Proctiles. Fusées cuirassées (2 vol.).
 LÉLOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.
 DARIÉS. — Cubature des terrasses. — Coudites d'eau.
 SIDERSKY. — I. Polarisation et saccharimétrie. — II. Constantes physiques.
 NIKWENGTOWSKI. — Applications scientifiques et industrielles de la photographie (2 vol.).
 ROQUIS (X.). — Alcools et eaux-de-vie.
 MOISSARD. — Topographie.
 BOURSALLE. — Calcul du temps de pose.
 SÉGUIN. — Les tramways.
 LEFEVRE (J.). — I. La spectroscopie. — II. La spectrométrie. — III. Éclairage électrique. — IV. Éclairage aux gaz, aux huiles, aux acides gras.
 BAILLOI (E.). — Distillation des bois.
 MOISSAN et AUVRARD. — Le nickel.
 URBAIN. — Les succédanés du chiffon en papeterie.
 LOPP. — I. Accumulateurs électriques. — II. Transformateurs de tension.
 ARIES. — I. Chaleur et énergie. — II. Thermodynamique.
 FABRY. — Piles électriques.
 HENRIET. — Les gaz de l'atmosphère.
 LUMONT. — Electromoteurs. — Automobiles sur rails.
 MINET (A.). — I. L'électro-métallurgie. — II. Les fours électriques. — III. L'électro-chimie. — IV. L'électrolyse.
 DUFOUR. — Tracé d'un chemin de fer.
 MIRON (F.). — Les huiles minérales.
 BORNEQUE. — Armement portatif.
 LAVERGNE. — Les turbines.
 PÉRISSE. — Automobiles sur routes.
 LECORNU. — Régularisation du mouvement dans les machines.
 LE VERRIER. — La fonderie.
 SKYRIG. — Statique graphique (2 vol.).
 LAURENT (P.). — Déclassement des bouches à feu. — Résistance des bouches à feu.
 JAUBERT. — L'industrie du goudron de houille.

Section du Biologiste

LETULLE. — Pus et suppuration.
 CRITZMAN. — Le cancer. — La goutte.
 ARMAND GAUTIER. — La pommade de la cellule vivante.
 SÉGLAS. — Le désir des innovations.
 STANISLAS MEUNIER. — Les méthodes critiques.
 GREHANT. — Les gaz du sang.
 NOCARD. — Les tuberculoses animales et la tuberculose humaine.
 MOUSSOUS. — Maladies génitales du cœur.
 BERTHAULT. — Les prairies (3 vol.).
 TROUSSART. — Parasites des habitations humaines.
 LAMY. — Syphilis des centres nerveux.
 RIGAUD. — La cocaïne en chirurgie.
 THOULET. — Océanographie pratique.
 HOUDAILLE. — Météorologie agricole.
 VICTOR MUMBA. — Sélection et perfectionnement animal.
 HENOCQUE. — Spectroscopie biologique.
 GALIPE et BARRE. — Le pain (2 v.).
 LE DANTEC. — I. La matière vivante. — II. La bactériologie carbonneuse. — III. La forme spécifique.
 L'HOTE. — Analyse des engrais.
 LARBALETRIER. — Les tourteaux — Résidus industriels employés comme engrais (2 v.). — Beurres et margarines.
 LE DANTEC et BERRARD. — Les sporozoaires.
 DRUMLER. — Soins aux malades.
 DALLEMAGNE. — Études sur la criminalité (3 vol.). — Études sur la violence (3 vol.).
 BRAULT. — Des artérites (2 vol.).
 RATAZ. — Reconstitution du vignoble.
 EHLERS. — L'ergotisme.
 BONNIER. — L'oreille (5 vol.).
 DESMOULINS. — Conservation des produits et denrées agricoles.
 LOVERUO. — Le ver à soie.
 DUBREUIL et BEILLÉ. — Les parasites animaux de la peau humaine.
 KAYSER. — Les levures.
 COLLET. — Troubles auditifs des maladies nerveuses.
 LOUBIE. — Essences forestières (2 vol.).
 MONOD. — L'appendicite.
 DRIGOBEL et COZTTEK. — La vaccine.
 WURTZ. — Technique bactériologique.
 BAUBY. — L'occlusion intestinale.
 LAULANIE. — Énergétique musculaire.
 MALPEAUX. — Culture de la pomme de terre.
 GIRAUDEAU. — Péricardites.
 BERTHELOT (M.). — Chaleur animale (2 vol.).