

112. Etudes sur les matières végétales volatiles. XII¹⁾.
Contribution à la connaissance de la structure de l'aromadendrène

par Y. R. Naves et E. Perrottet.

(I. VII. 40.)

Depuis quelque temps, nous avons entrepris de parfaire la description physico-chimique d'un certain nombre de produits sesquiterpéniques et de leurs dérivés, et d'examiner dans quelle mesure ces nouvelles observations justifient ou infirment les schémas moléculaires proposés ou permettent de formuler de nouvelles hypothèses. En rassemblant de tels éléments, nous désirons accroître le matériel expérimental utile à l'éclaircissement des structures et des réactions dans certains domaines de la chimie des corps sesquiterpéniques. La présente communication, première d'une nouvelle série, contient la description détaillée de nos techniques et nous ne reviendrons plus sur cette description.

L'aromadendrène est, d'après *Smith* qui l'a découvert, le principal sesquiterpène contenu dans l'essence d'eucalyptus²⁾. *Briggs* et *Short*³⁾ l'ont isolé de l'essence d'*Eucalyptus nova-anglica*. *Deane* et *Maiden* l'ont regardé comme tricyclique, la liaison éthylénique étant conjuguée avec un cycle tricarboné.

Pfau et *Plattner* ont extrait de l'essence d'*Eucalyptus globulus Labill.* une fraction sesquiterpénique dont les caractères ressemblent à ceux de l'aromadendrène de *Briggs* et *Short*⁴⁾. De la valeur de la réfraction moléculaire, *Pfau* et *Plattner* ont conclu avoir en main non un sesquiterpène défini mais un mélange de sesquiterpènes bicycliques et tricycliques. Une telle déduction est excessive ainsi que nous le montrons plus loin.

Radcliffe et *Short*⁵⁾, étudiant de semblables fractions, admettent que leur constituant principal est bien le sesquiterpène tricyclique aromadendrène en raison du rendement élevé (jusqu'à 71 %) en cétone C₁₄H₂₂O, l'aromadendrène obtenue par l'ozonolyse, et de la persistance de l'exaltation de la réfraction chez le dihydro-aromadendrène, lequel présente les caractères d'un hydrocarbure saturé.

Par la déshydrogénation de l'«aromadendrène» avec le soufre, *Pfau* et *Plattner* ont obtenu 3,6 % de S-gaïazulène et *Radcliffe* et

1) Précédente communication, *Pfau* † et *Plattner*, *Helv.* **23**, 768 (1940).

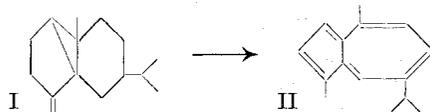
2) *Baker* et *Smith*, *Research on the Eucalyptus*, p. 416 (1920); voyez aussi *Gilde-meister*, *Die ätherischen Öle*, 3e éd., **3**, 354 (1931).

3) *Briggs* et *Short*, *Soc.* **1928**, 2524.

4) *Pfau* et *Plattner*, *Helv.* **19**, 872 (1936).

5) *Radcliffe* et *Short*, *Soc.* **1938**, 1201.

Short ont porté ce rendement à 6,3%. Se basant sur les faits expérimentaux relevés et sur la coexistence de l'aromadendrène et de l'eudesmol dans les huiles essentielles, ces derniers auteurs ont attribué à ce sesquiterpène la formule suivante (I) qui montre sa relation avec le S-gaiazulène (II):



Nous avons, à notre tour, isolé de l'essence d'*Eucalyptus globulus* une fraction présentant les mêmes caractères que ceux rapportés par les auteurs précités, préparé le dihydro-aromadendrène par hydrogénation catalytique et l'aromadendrone par ozonolyse.

Aucun essai, attentivement interprété, ne nous a fourni l'indice de la présence de plus d'une liaison éthylénique. L'hydrogénation fixe une molécule d'hydrogène et le dihydro-aromadendrène se comporte comme un hydrocarbure saturé, notamment vis-à-vis du tétranitrométhane. Le refus d'hydrogénation ne serait pas tout à fait probant dans l'hypothèse d'une structure hydroazulénique; car on sait que la fixation aisée de quatre molécules d'hydrogène sur les azulènes contraste avec celle, extrêmement difficile, d'une cinquième molécule. Mais *Radcliffe* et *Short* ont établi que l'aromadendrol $C_{14}H_{24}O$, obtenu en réduisant l'aromadendrone au moyen de sodium et d'alcool, ne donne aucune coloration au contact du tétranitrométhane et traité en solution acétique; au contact de platine actif, il ne fixe pas d'hydrogène. Nous avons fait les mêmes constatations et nous montrerons plus tard que les dérivés oxygénés hydroazuléniques s'hydrogènent complètement très aisément, contrairement aux octahydroazulènes.

La fixation d'halogènes ne nous a pas fourni d'indications utiles en raison vraisemblablement de décyclisations. Ainsi, par la technique de *Rossmann*, nous avons fixé en moyenne 2,1 molécules de brome sur l'aromadendrène, une molécule sur le dihydro-aromadendrène ¹⁾.

Nous examinerons plus loin les conséquences qui peuvent être déduites de la connaissance de diverses études physico-chimiques telles que nous les avons déterminées.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Melle *D. Hohl*.

Aromadendrène.

Nous avons obtenu par distillations répétées de fractions sesquiterpéniques d'essence d'*Eucalyptus globulus* *Labill.* une préparation dont les caractères sont analogues à ceux des produits décrits précédemment comme aromadendrène:

¹⁾ Le brome consommé par substitution a été approximativement évalué d'après le dosage de l'acide bromhydrique formé.

P. d'éb. = 114°/6 mm; $d_4^{20} = 0,9169$; $n_D^{20} = 1,4982$; R. M. = 65,37; $\alpha_J = +4,86^\circ$;
 $\alpha_V = 6,08^\circ$; $\alpha_I + 12,36^\circ$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_V} = 2,03$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2,55$.

3,778 mgr. subst. ont donné 12,192 mgr. CO₂ et 4,006 mgr. H₂O

C₁₅H₂₄ Calculé C 88,15 H 11,85%

Trouvé „ 88,01 „ 11,86%

L'odeur de l'aromadendrène rappelle celle du pain moisi avec un relent fenchole.

50 gr. de cette préparation ont été émulsionnés dans le mélange de 800 gr. d'acétone et de 200 gr. d'eau et traités en l'espace de deux heures par 40 gr. de permanganate de potassium pulvérisé, ajoutés par petites portions en agitant vivement de façon soutenue, la température étant maintenue entre 30 et 35°. Le produit de l'oxydation a été neutralisé par le gaz carbonique, l'acétone et les produits les plus volatils ont été entraînés par un courant de vapeur d'eau, le résidu a été essoré et les produits extraits à l'aide d'éther des boues d'oxyde de manganèse et du filtrat ont été fractionnés par distillation. Nous avons ainsi récupéré 32 gr. d'aromadendrène:

P. d'éb. = 114°/6 mm; $d_4^{20} = 0,9166$; $n_D^{20} = 1,4980$; $\alpha_J = 4,80^\circ$; $\alpha_V = +5,96^\circ$;
 $\alpha_I = +12,12^\circ$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_V} = 2,03$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 2,53$.

Dihydro-aromadendrène.

50 gr. d'aromadendrène dilués dans 50 cm³ d'éther acétique ont été hydrogénés à 50° au contact de 8 gr. d'un catalyseur Pt(O₂) (*Adams*) ayant servi à de multiples hydrogénations. Il a été absorbé exactement un équivalent moléculaire d'hydrogène dont 50% en 15 minutes, 75% en 35 minutes, 95% en 90 minutes. Après 3 heures, la substitution au catalyseur usagé de 2 gr. d'un catalyseur neuf très actif n'a donné lieu à aucune absorption supplémentaire.

Le dihydro-aromadendrène a pour caractères:

P. d'éb. = 104—104,5°/4 mm; $d_4^{20} = 0,9001$; $n_D^{20} = 1,4850$; R. M. = 65,02;
 $\alpha_J - 12,14^\circ$; $\alpha_V - 13,36^\circ$; $\alpha_I - 22,68^\circ$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_V} = 1,70$; $\frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 1,87$.

3,605 mgr. subst. ont donné 11,570 mgr. CO₂ et 4,183 mgr. H₂O

C₁₅H₂₆ Calculé C 87,29 H 12,71%

Trouvé „ 87,53 „ 12,98%

L'odeur de cet hydrocarbure rappelle celle de la tétrahydro-ionone. Traité par le tétranitrométhane en solution chloroformique, le dihydro-aromadendrène ne donne aucune coloration. Alors que l'aromadendrène donne au contact d'une solution chloroformique de brome une intense coloration bleue, le dihydro-aromadendrène, tout comme divers perhydroazulènes, ne donne aucune coloration.

Aromadendrène.

L'aromadendrène a été obtenue par ozonolyse de l'aromadendrène¹⁾. Ce sesquiterpène a été traité, par fractions de 20 gr. dissoutes dans un mélange de 100 cm³ d'acide acétique glacial et de 10 cm³ d'acétate d'éthyle, par un courant d'oxygène ozoné à 11,5%, jusqu'à ce qu'une prise ne décolore plus une solution de brome dans l'acide acétique, ce qui a demandé 1 h. 15 à 1 h. 30. Le produit d'ozonation versé dans un litre d'eau glacée a livré 15,2 gr. de cétone cristallisée essorée, purifiée par recristallisation dans l'éther acétique.

¹⁾ *Briggs et Short*, Soc. 1928, 1524; *Radcliffe et Short*, Soc. 1938, 1201.

P. d. f. = 83,5—84° corr.; $\alpha_J + 4^{\circ} 71$; $\alpha_V + 5,02^{\circ}$; $\alpha_I - 0,45^{\circ}$ (en solution à 10,62% dans l'éthanol).

Cette cétone présente une dispersion rotatoire complexe.

3,284 mgr. subst. ont donné 9,818 mgr. CO₂ et 3,169 mgr. H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O	Calculé C 81,49	H 10,76%
	Trouvé „ 81,54	„ 10,80%

Mesures physico-chimiques.

POUVOIRS ROTATOIRES.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre de *Lippich*, type *Landolt* (Constructeurs: *Jobin et Yvon*) muni d'un monochromateur de *Bruhat* éclairé par une lampe à vapeur de mercure pour polarimétrie modèle *Bruhat*. La précision des mesures est de $\pm 0,01$ pour le doublet jaune (centré à 5780) et pour la raie verte, avec un angle de pénombre de 2°, de $\pm 0,02$ pour la raie indigo, avec un angle de pénombre de 4°. Tube de 2 dm. pour les hydrocarbures, de 5 dm. pour l'aromadendrone. Les disques de fermeture ont été soigneusement sélectionnés.

PARACHORS.

Les parachors ont été calculés d'après la relation classique de *Sugden*. La tension superficielle γ a été mesurée à $23^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ par la méthode d'ascension capillaire. Précision $\pm 0,05$.

	γ 23° dynes/cm	d ₄ ²³	P
Aromadendrone	30,91	0,9146	526,2
Dihydro-aromadendrone	30,34	0,8978	539,2

Les valeurs de parachors ne constituent pas des éléments con-
cluants, elles présentent un décrement élevé par rapport aux valeurs
théoriques calculées suivant les indications de *Sugden*¹⁾ en adoptant
la formule proposée par *Radcliffe et Short* (Cycles C₃, C₅, C₆).

	P trouvé	P calculé	ε P
Aromadendrone	526,2	537,7	- 11,5
Dihydro-aromadendrone	539,2	548,7	- 9,5

Des décrets encore plus élevés s'attachent aux valeurs
théoriques calculées selon *Mumford et Philips*²⁾ sans tenir compte
des termes négatifs liés aux substitutions cycliques (qui font du
système de ces auteurs une retouche profonde et compliquée des
valeurs de *Sugden*³⁾, et lui donnent une valeur de constatation
plutôt que d'explication). Ces valeurs sont: Aromadendrone: 541,9;
dihydro-aromadendrone: 549,9.

¹⁾ *Sugden*, Soc. **1924**, 1178; *Sugden et Wilkins*, Soc. **1927**, 142; *Sugden*, The parachor and valency, Londres, 1930.

²⁾ *Mumford et Philips*, Soc. **1928**, 2112.

³⁾ Voyez à ce sujet: *Manzoni-Ansidei*, C. **1938**, I, 3188.

Manzoni-Ansidei cite les valeurs suivantes pour le sabinène et le sabinane, *Kursanow* pour le carane¹⁾, hydrocarbures dont les structures s'apparentent à celles de l'aromadendrène admise par *Radcliffe* et *Short*, suivant que l'on considère la liaison pontale dans un schéma hydronaphthalénique ou dans un schéma hydroazulénique.

	<i>P</i> observé	<i>P</i> calculé (<i>Sugden</i>)	ϵP
Sabinène	373,2	370,8	+ 2,4
Sabinane	385,4	381,8	+ 3,6
Carane	375,6	378,6	- 3,0

Par contre, des décrets analogues à ceux constatés chez l'aromadendrène et chez le dihydro-aromadendrène existeraient chez des dérivés du camphène^{1) 2)}.

D'autre part, anticipant sur des communications qui seront publiées ultérieurement, signalons que des décrets semblables apparaissent chez le β -caryophyllène, le cédrène et leurs dérivés hydrogénés, les hydrocarbures apparentés aux vétivones, et tous les hydro-azulènes.

Il semble que le terme négatif constaté traduise toujours des contraintes moléculaires, entraînant une diminution accusée du volume moléculaire.

Ces contraintes sont provoquées par les déformations des angles tétraédriques des valences liées aux cyclisations ou dues à l'encombrement des éléments extracycliques.

RÉFRACTION ET DISPERSION.

Les indices de réfraction ont été mesurés au moyen du réfractomètre d'*Abbe Zeiss*, éclairé par une lampe normale à filament de tungstène, à $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$, température maintenue à l'aide d'un circuit thermostatique. Les dispersions ont été calculées pour l'intervalle F—C à l'aide de la table fournie avec l'instrument et qui donne les éléments du calcul de la fonction $A + B = n_F - n_C$.

	Aromadendrène	Dihydro-aromadendrène
$n_F - n_C$	0,0106	0,0094

Les valeurs des quotients de *Darmonis* de la dispersion des indices de réfraction, $\frac{Dn}{d}$, illustrent parfaitement le caractère monoéthylénique, donc tricyclique de l'aromadendrène et le caractère saturé du dihydro-aromadendrène, par contre le «refractive intercept» $n_D - \frac{d}{2}$ de *Ward* et *Kurtz* est moins instructif:

¹⁾ *Kursanow*, C. 1935, II, 3494.

²⁾ *Kursanow* et *Gorjatschow*, C. 1938, I, 1026.

	$\frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4$ 1)	$n_D - \frac{d}{2}$ 2)
Aromadendrène	115	1,0402
Dihydro-aromadendrène	104	1,0350
Produits cycliques éthyléniques ³).	112—122	1,0359—1,0500
Produits cycliques saturés ²). . .	96—111	1,0208—1,0430

Les valeurs des réfractions moléculaires montrent des exaltations notables par rapport aux valeurs calculées pour des produits tricycliques.

	R. M. trouvée	R. M. calculée	ϵM_D
Aromadendrène	65,37	64,40	0,97
Dihydro-aromadendrène ⁴) .	65,02	64,87	0,15

On peut admettre avec *Radcliffe* et *Short*, au moins pour une part, que l'exaltation de réfraction chez l'aromadendrène est due à la conjugaison entre la liaison éthylénique et le cycle tricarboné, mais chez le dihydro-aromadendrène elle serait seulement liée aux contraintes des liaisons du système tricyclique.

On a constaté des exaltations notables chez les thuyènes, sabinène, et sabinane.

	R. M. trouvée	R. M. calculée	ϵM_D
α -Thuyène	44,03 ⁵)	43,53	0,50
α -Thuyène	44,20 ⁶)	„	0,67
β -Thuyène	44,24 ⁶) ⁷)	„	0,71
Sabinène	44,87 ⁶)	„	1,34
Sabinane (thuyane) . . .	44,51 ⁶)	43,99	0,52

1) Valeur de *Darmois*, C. r. **172**, 1102 (1921); *Ward* et *Kurtz*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 396 (1934).

2) *Kurtz* et *Ward*, J. Franklin Inst., **222**, 563 (1936); **224**, 583, 697 (1937).

3) Voyez les travaux de *Ward* et *Kurtz*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **22**, 560 (1938).

4) La valeur déduite des mesures de *Briggs* et *Short*, $d_4^{17} = 0,9014$, $n_D^{17} = 1,4817$ et R. M. 65,18.

5) *Simonsen*, Indian Forest Rec., **9**, 289 (1923).

6) *Tschugaeff* et *Fomin*, C. r. **151**, 1058 (1910).

7) Produit renfermant encore de l' α -thuyène.

8) *Simonsen*, The terpenes **2**, 17.

CONSTANTES DIÉLECTRIQUES ET MOMENTS DIPOLAIRES.

Nous avons déterminé les moments dipolaires par la méthode de *Debye*¹⁾ dont le principe et la technique ont été exposés précédemment dans ce périodique²⁾. Les constantes diélectriques ont été mesurées à l'aide de l'appareil déjà décrit³⁾ et dont le circuit oscillant est piloté par une lampe de quartz vibrant à la fréquence correspondant à $\lambda = 168$ mètres. Le benzène (benzène pour détermination de poids moléculaires, de *Schering-Kahlbaum*, desséché sur sodium et purifié par distillation fractionnée, $n_D^{22} : 1,50001$, *Pulfrich*) a servi de liquide étalon ($\epsilon^{20} = 2,285^4)$ et de dissolvant. Les densités ont été déterminées à la température de mesure à $\pm 0,0002$. P a été obtenu par extrapolation numérique.

	f_2	d_4^{23}	ϵ^{23}	$P_{1,2}$
Aromadendrène	0,0255	0,8830	2,28	26,59
	0,0375	0,8836	2,29	28,17
	0,0542	0,8844	2,30	28,99
Dihydro-aromadendrène .	0,0299	0,8830	2,26	26,99
	0,0421	0,8830	2,27	28,10
	0,0476	0,8831	2,28	28,54
Aromadendrone	0,0242	0,8810	2,47	29,43
	0,0334	0,8842	2,49	31,11
	0,0447	0,8865	2,54	32,57

D'où :

	ϵ^{23}	P	$\mu \cdot 10^{-18}$ u. e. s.
Aromadendrène	2,31	18,0	0,93
Dihydro-aromadendrène .	2,21	13,0	0,79
Aromadendrone	—	93,0	2,11

Les moments dipolaires des produits étudiés sont relativement élevés.

La présence de la double liaison n'apporte pas un élément de dissymétrie marqué, par contre celle du carbonyle est vraisemblablement la cause de l'élévation du moment diélectrique. Les analogies sont trop rares pour servir à des conclusions utiles. Bornons-nous à enregistrer les résultats en vue de la construction d'édifices futurs.

ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE.

Nous avons fait usage de solutions dans l'hexane, renfermant (en gr. par litre) 7,28 et 14,52 gr. d'aromadendrène, 4,72 et 7,60 gr. de dihydro-aromadendrène; 4,00,

¹⁾ *Debye*, Polare Molekeln, Leipzig, 1929; voyez aussi *Smith*, Dielectric constant and molecular structure, New-York, 1931.

²⁾ *Briner*, *Perrottet*, *Paillard*, *Susz*, *Helv.* **20**, 762 (1937).

³⁾ *Ibid.* **19**, 1355 (1936); **20**, 763 (1937).

⁴⁾ *Halbedel*, *Z. physikal. Ch. [B]* **33**, 83 (1936).

8,36 et 16,00 gr. d'aromadendrone. L'hexane (*Schering-Kahlbaum*) a été purifié par des traitements successifs à l'acide sulfurique 66° Bé, au permanganate en solution acide, au permanganate en solution alcaline. Il a été ensuite séché, puis fractionné dans un appareil à joints rodés comportant une colonne de *Widmer* de 70 cm (débit 100 cm³/heure). Son absorption est nulle au-dessus de 2100 U.Å. sous 10 cm.

Les courbes d'absorption ont été établies par la méthode de *Henri-Scheibe* selon la technique précédemment décrite par *Susz, Pfau* et *Plattner*¹⁾, utilisant le même matériel que ces auteurs sauf substitution de plaques Agfa isochrom 18/10 Din. aux plaques Isodux de *Herzog*. L'échelle des longueurs d'onde a été vérifiée par le spectre du mercure. Nous n'avons pas tenu compte de la correction de noircissement de *Schwartzschild* dont l'effet est ici négligeable. Le rapport R du secteur tournant a varié de 10 à 50%, l'épaisseurs de 10 cm à 0,04 cm.

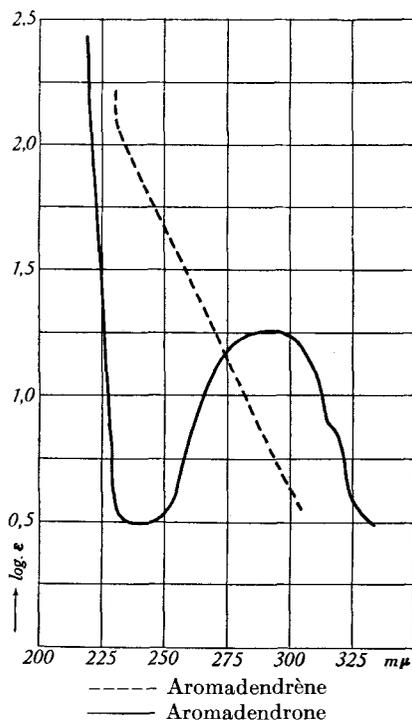


Fig. 1.

L'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet ne donne pas des indications très intéressantes, faute de documents concernant des cas semblables. Le dihydro-aromadendrène ne présente aucune absorption au-dessus de 2000 U.Å. ce qui est parfaitement conforme aux observations classiques concernant les hydrocarbures saturés²⁾.

L'aromadendrène présente une absorption continue entre 2300 et 3050 U. Å. La seule substance présentant quelque analogie avec

¹⁾ *Susz, Pfau* et *Plattner*, *Helv.* **20**, 476 (1937).

²⁾ *Ramari-Lucas*, *Bl.* [4] **51**, 289 (1932); *Morton, de Gouveia*, *Soc.* **1934**, 911.

l'aromadendrène et dont le spectre soit connu est le cadinène, qui possède 3 maxima peu accusés à 2460, 3075 et 3235 U.Å.¹⁾

La courbe d'absorption de l'aromadendrone possède un maximum net à 2900 U.Å. ($\log \varepsilon$ 1,25) et un point d'inflexion à 3180 U.Å. ($\log \varepsilon$ 0,85). Le maximum correspond à celui que l'on observe dans le spectre d'absorption du camphre (2880 U.Å., dans l'hexane)²⁾ et le point d'inflexion correspondrait au maximum généralement peu accusé (à 3300 U.Å.) que l'on constate dans le spectre des cétones monocycliques.

Il est vain de rechercher sans un matériel d'analogies suffisant les incidences du couplage entre le carbonyle et le cycle tricarbonate mis en évidence par la formule de *Radcliffe* et *Short*. Il semble que l'allure du spectre d'absorption soit fortement influencée par les contraintes nées des déformations de l'angle valenciel du carbone exigées par l'association des cycles³⁾.

SPECTRES RAMAN.

Les spectres *Raman* ont été obtenus suivant la méthode usuelle avec un tube de type *Wood* de 5 cm³ de capacité. Nous avons utilisé un arc au mercure de 400 w. avec filtres G.G. 3 et G.G. 2 de *Schott et Gen.*, les longueurs d'onde excitatrices étant 4358 et 4047 U.Å. Le spectre de l'aromadendrone a été déterminé sur la substance en cristaux de 2,5 à 3,0 mm. Ces cristaux étaient maintenus tassés à l'aide d'un piston à ressort. Le tube était entouré d'un réfrigérant annulaire de 1 cm d'épaisseur fonctionnant par thermosiphon et renfermant une solution de nitrite de sodium à 25% additionnée de 16 cm³ d'une solution d'éosine à 1/1000 pour 100 cm³. Entre ce dispositif et la lampe se trouvait une cuve de 1 cm renfermant une solution aqueuse à 0,05% de chromate de sodium.

Nous avons utilisé un spectrographe type G. H. de *Steinheil* à trois prismes ouvert à F/4 et des plaques *Agfa* isochrom 18/10 Din. (révélateur métolhydroquinone de *Agfa*). Les temps de pose ont été 13 et 22 h. pour l'aromadendrène, 18 et 22 h. pour le dihydroaromadendrène, 13 et 18 h. pour l'aromadendrone. Les spectres ont été étudiés au microphotomètre enregistreur (appareil de la *Société Genevoise des Instruments de physique*) et au microscope comparateur de *Zeiss*, le calibrage a été effectué au moyen de l'arc au fer.

La précision de nos déterminations est de l'ordre de 2 à 3 cm⁻¹ pour les raies les plus fines. Les intensités mentionnées à la suite des fréquences sont relatives à celle de la fréquence de la double liaison de l'aromadendrène égalée à 20; elles ont été estimées d'après les microphotogrammes.

Les spectres *Raman* sont décrits ci-après. Toutes les fréquences sont données en cm⁻¹.

L'étude de ces spectres est facilitée par la connaissance des systématiques édifiées par *Kohlrausch*⁴⁾, par *Hibben*⁵⁾, par *Angus*⁶⁾.

¹⁾ *Morton et de Gouveia*, Soc. 1934, 916.

²⁾ *Lowry*, Soc. 1909, 815.

³⁾ Voyez *P. Ramart-Lucas* in *V. Grignard*, traité de Chimie Organique 2, 91—92.

⁴⁾ *Kohlrausch*, *Der Smekal-Raman-Effekt*, *Ergänzungsband* 1938.

⁵⁾ *Hibben*, *Chem. Rev.* 18, I (1938).

⁶⁾ *Angus*, *Indian Ac. Sc.* 8, 529 (1938).

Aromadendrène	Dihydroaromadendrène	Aromadendrone	Aromadendrène	Dihydroaromadendrène	Aromadendrone
	256-6	276-8	1015,8	1020-9	1075-18
282,8			1100,20	1093-40	1100-19
303,9	313-5			1133-40	1133-20
325,6				1143-45	
365,7	368-7	373-7	1160,23	1161-45	1162-21
400-5			1185-22		
436-6	433-3	433-8	1217-25		1220-12
460-9	463-5	458-10			1287-9
488-8	491-6	488-12	1310-15	1308-13bd	
535-5		518-9	1362-8	1375-10	1367-8
564-5			1397-7		
598-4			1444-20	1442-23	1440-20
612-4				1463-20	
	655-8	604-7	1538-8		
	700-9	698-8	1633-20		
718-5		715-9			1723-20
758-6	756-4		2865-30	2865-35	2864-46
803-5	805-8	807-12			2900-30
843-5	867-4	875-15	2922-28	2921-25	
892-3					2930-4
923-4			2980-5	2980-3	
	975-5		3042-20	3040-25	3035-37

Les trois systèmes suivants, étudiés par *Kohlrausch* et ses collaborateurs¹⁾ se retrouvent chez ces substances :

		Aromadendrène	Dihydroaromadendrène	Aromadendrone
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \text{ et } \begin{array}{c} \text{C} \\ / \\ \text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array}$	ω_1 732	718	—	715
	ω_2 312	303	—	—
	ω_3 921	923	313	—
	ω_4 416	400	—	—
$\text{C}-\left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C} \end{array} \right]$	ω_1 795	803	805	807
	ω_2 371	365	368	373
	ω_3 965	—	975	—
	ω_4 437	436	433	433
$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}-\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$	$\Delta \delta$ 491	488	491	488

¹⁾ *Kohlrausch* et *Köppel*, Z. physikal. Ch. [B] **23**, 572 (1933); **24**, 377 (1934); *Kohlrausch* et *Rauk*, *ibid.* **26**, 219 (1934).

Les fréquences caractéristiques de vibration de déformation $\delta(\text{C—H})$ aliphatique sont:

Aromaden- drène	Dihydro-aro- madendrène	Aromaden- drone
2922	2921	2930
2865	2865	2864
1362	1375	1367
1160	1161	1162

Nous retrouvons chez les trois substances les fréquences principales du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane¹⁾, de la décaline²⁾, et principalement la fréquence caractéristique de la vibration de déformation ($-\text{CH}_2$) 1444 cm^{-1} .

	Cyclo- hexane	Méthyl- cyclo- hexane	Décaline	Aroma- dendrène	Dihydro- aroma- dendrène	Aroma- dendrène
ω_1	382	392	{ 356 381	365	368	373
ω_2	425	444	408	400	—	—
ω_3	802	{ 775 845 896	{ 802 856 876	{ 758 803 843 892	{ 756 805 867	{ 807 875
ω_4	1026	1038	1047	1015	1020	—
ω_5	1154	1167	{ 1150 1170	1160	{ 1133 1143 1161	{ 1133 1162
ω_6	1264	1266	{ 1249 1260 1275	—	—	1287
ω_7	1342	1352	{ 1353 1369	1362	1375	1367
ω_8	1444	1446	1452	1444	1442	1440

Les principales fréquences de vibration (C—C) se placent de façon analogue dans les corps suivants.

Les indices d'une structure cyclopropanique peuvent être recherchés à l'aide des constatations faites par *Lespieau, Bourguel* et *Wakemann*³⁾ sur le cyclopropane et quelques-uns de ses homologues.

¹⁾ *Canals, Godchot et Cauquil*, C. r. **194**, 1575 (1932); Bl. [4] **51**, 1106 (1932); *Lecomte, Piaux et Miller*, Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 3 (1936); *Matsuno et Han*, Bull. Chem. Soc. Jap. **2**, 4 (1936).

²⁾ *Jalkar*, Indian J. phys. **9**, 545 (1935).

³⁾ *Lespieau, Bourguel et Wakemann*, Bl. [4] **51**, 400 (1932).

pinane ¹⁾²⁾ . . .	—	764	814	858	—	—	—	948
α -pinène ¹⁾³⁾ . . .	—	774	816	844	878	904	931	949
β -pinène ¹⁾³⁾ . . .	722	771	814	848	872	918	931	949
sabinane ¹⁾ . . .	—	767	806	840	862	—	—	950
sabinène ¹⁾³⁾⁴⁾ . . .	—	785	808	—	866	915	930	954
α -thuyène ⁴⁾ . . .	732	—	807	843	—	—	—	947
β -thuyène ¹⁾ . . .	—	768	808	838	867	—	—	953
β -thuyone ⁵⁾ . . .	720	758	—	832	877	—	—	950
β -thuyone ⁶⁾ . . .	712	751	820	—	867	—	—	942
aromadendrène . . .	718	758	803	843	892	923	—	—
dihydro-aromadendrène . . .	—	756	805	—	867	—	—	—
aromadendrone . . .	715	—	807	—	875	—	—	—

Ces auteurs ont constaté l'existence d'une fréquence 1180—1228, dédoublée chez les hydrocarbures substitués asymétriquement, de deux fréquences faibles (760, 1460), d'une composante mobile obéissant à la relation $1188 \sqrt{\frac{3}{n}}$ (n étant le nombre d'atomes de carbone dans C_nH_{2n}) et, dans la région des liaisons C—H, de deux fréquences proches de 3000 et 3065.

Quoique l'extrapolation de ces constatations soit hasardeuse, si nous considérons l'influence de deux cycles accolés qui contraint les liaisons cyclopropaniques sans analogie avec les cas étudiés par les auteurs précités, envisageons la présence de ces caractéristiques comme une condition nécessaire de l'exactitude de la formule de *Radcliffe* et *Short*. En fait, l'aromadendrène possède les fréquences 1185—1217, l'aromadendrone 1220, mais la condition $1180 \sqrt{\frac{3}{n}}$ qui donne 531 pour l'aromadendrène et le dihydro-aromadendrène (si nous négligeons leurs différences de masses) n'est satisfaite que pour le premier de ces corps. Le domaine des fréquences 3000—3065 est rempli par les fréquences 2980 et voisines de 3040; ces dernières correspondent à des raies intenses du fait, peut-être, d'un effet de superposition.

Mais les analogies ne sont pas plus satisfaisantes si nous dépouillons les spectres des sabinane, sabinène, thuyènes, carane, carènes. Dans l'état présent, il semble donc qu'aucune certitude ne peut être extraite de ce genre de considérations.

¹⁾ *Bonina* et *Cella*, Mem. Accad. Ital. **2**, 5 (1931).

²⁾ *Dupont*, *Daure* et *Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931).

³⁾ *Matsuno* et *Han*, Bull. Chem. Soc. Jap. **11**, 576 (1936).

⁴⁾ *Nevgi* et *Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. [A] **17**, 189 (1934).

⁵⁾ *Bonina* et *Cella*, Mem. Accad. Ital. **3** (1932).

⁶⁾ *Dulou*, Bl. Inst. Pin **1934**, 214.

La fréquence correspondant à la liaison éthylénique de l'aromadendrène possède une valeur particulièrement basse (1633 cm^{-1}). Ce fait et l'absence d'autres fréquences de liaison éthylénique confirment la nature tricyclique de l'aromadendrène et l'homogénéité de la préparation. Les différentes valeurs que peut prendre la fréquence de liaison éthylénique ont été récapitulées et classées par *Hayashi*¹⁾ et par *Matsuno* et *Han*²⁾. La valeur trouvée chez l'aromadendrène pour une double liaison attachée à un méthylène indiscutablement extracyclique ne s'explique pas dans le système d'*Hayashi* qui prévoit une fréquence de 1665. Mais ceci n'a rien d'étonnant, car de tels désaccords sont fréquents chez les terpènes ainsi que l'a constaté *Angus*³⁾. Chez le sabinène, cette fréquence est 1656²⁾ 4) (1653⁵⁾, chez l' α -thuyène 1642⁵⁾, chez le β -thuyène 1663⁶⁾; chez les Δ_3 -carène et Δ_4 -carène, elle est dédoublée (Δ_3 -carène 1639 et 1670⁷⁾ 8), Δ_4 -carène 1640 et 1690⁸⁾). Cet abaissement de la fréquence pourrait s'expliquer par la proximité de la double liaison et d'atomes de carbone dont les liaisons sont soumises à des contraintes de cyclisation fortement accusées. Toutefois des effets analogues ne peuvent être relevés pour la valeur de la fréquence du carbonyle de l'aromadendrène (1723). Rappelons les valeurs d'un certain nombre de cétones monocycliques ou bicycliques en regrettant de n'y pouvoir comprendre la cétone sabinénique: Dihydro-carvone 1715⁹⁾, Carvomenthone 1714⁹⁾ 10), Menthone 1714¹¹⁾, β -thuyone 1747⁹⁾, Nopinone 1713⁹⁾, Pinocamphone 1713⁹⁾, Camphre 1734¹²⁾, 1738¹³⁾, 1747⁹⁾.

RÉSUMÉ.

La fraction sesquiterpénique de l'essence d'*Eucalyptus globulus* que nous avons étudiée semble être constituée essentiellement par un seul sesquiterpène: l'aromadendrène, tricyclique.

Les réactions de déshydrogénation, d'ozonolyse, les caractères du dihydro-aromadendrène s'expliquent aisément à partir de la structure formulée par *Radcliffe* et *Short*.

1) *Hayashi*, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **23**, 274 (1934); **25**, 31 (1934); **27**, 95 (1935).

2) *Matsuno* et *Han*, Bull. Chem. Soc. Jap. **10**, 220 (1935).

3) *Angus*, Proc. Indian Ac. Sc. **3**, 536 (1938).

4) *Bonino* et *Cella*, Mem. Accad. Ital. **3** (1932).

5) *Nevgi* et *Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. [A] **17**, 189 (1934).

6) *Bonino* et *Cella*, Mem. Accad. Ital. **2**, 5 (1931).

7) *Dupont*, *Daure* et *Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931); *Dupont* et *Joffre*, Bl. Inst. Pin **1932**, 142.

8) *Nevgi* et *Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. [A] **17**, 189 (1934).

9) *Dulou*, Bl. Inst. Pin **1934**, 214.

10) *Bonichon*, Bl. Inst. Pin **1934**, 32.

11) *Bonino* et *Cella*, Mem. Accad. Ital. **3** (1932).

12) *Bonino* et *Manzoni-Ansidel*, Ricerca Sc. **4**, 2 (1935).

13) *Jatkar* et *Padmanabhan*, Indian J. Phys. **10**, 55 (1935).

