

**36. Etudes sur les matières végétales volatiles. XXII<sup>1</sup>)\*).**  
**Sur la composition du cédrène « naturel » et la constitution**  
**du cédrène « artificiel »**

par Y. R. Naves, G. Papazian et E. Perrottet.

(29 XII 42)

Le cédrène isolé par la distillation fractionnée de l'essence de cèdre rouge d'Amérique (*Juniperus virginiana* L.) a été décrit par de nombreux auteurs comme un individu chimique. Il est aujourd'hui généralement considéré comme un mélange de sesquiterpènes pouvant renfermer celui que l'on obtient par la déshydratation du cédrool et que nous appelons cédrène « artificiel ». Le cédrool, alcool dihydro-sesquiterpénique, p. de f. : 86°, est accompagné dans l'essence de *Juniperus virginiana* par le pseudo-cédrool, qui serait son stéréoisomère<sup>2</sup>). Mais alors que le cédrène artificiel montre  $\alpha_D = -85$  à  $-86^\circ$ , celui qui résulte de la déshydratation du pseudo-cédrool atteint  $\alpha_D = -60^\circ$  environ; quant au cédrène naturel, son activité peut atteindre  $-70^\circ$ .

En approfondissant la résolution du cédrène naturel par la distillation fractionnée, l'un de nous et *Glichitch* ont isolé ou concentré une petite proportion d'un sesquiterpène dextrogyre et bicyclique<sup>3</sup>).

Un grand nombre d'essences renferment le cédrool<sup>4-10</sup>), ou le cédrène<sup>4</sup>)<sup>7-12</sup>). La présence de cédrène annoncée dans plusieurs essences est douteuse<sup>13</sup>)<sup>14</sup>).

Les caractères physiques observés sur le cédrène « artificiel » ou sur le cédrène « naturel » par des auteurs divers sont passablement discordants, ainsi que ceux du dihydro-cédrène obtenu par diverses voies. Si nous écartons les observations les plus anciennes, faites après distillation à température élevée, il demeure notamment les suivantes, p. 303.

*Semmler* et ses collaborateurs<sup>41</sup>), *Blumann*, *Schulz*<sup>42</sup>) et ensuite *Treibs*<sup>43</sup>) ont constaté que les produits d'oxydation du cédrène artificiel sont obtenus du cédrène naturel. Nous avons nous-mêmes préparé, avec des rendements du même ordre, après ozonolyse et estérification, la semicarbazone p. de f. : 181—181,5° de l'ester méthylique de l'acide cédrène-cétonique C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, et, par dégradation plus accusée, l'acide cédrène-dicarboxylique p. de f. : 181—181,5°<sup>44</sup>), en partant soit du cédrène artificiel soit du cédrène naturel. Cependant en traitant l'un et l'autre par l'anhydride sélénieux<sup>45</sup>) nous avons atteint le cédrénol, identifié par la semicarbazone p. de f. : 248° (déc.), mais ainsi que *Treibs* l'a noté, le cédrène naturel fournit moins d'aldéhyde que le cédrène artificiel. Dans plusieurs cas on a constaté que le rendement en produits d'oxydation a été d'autant plus élevé que l'activité rotatoire du cédrène naturel était plus grande (ex. : oxydation en cédrénone, en cédrénol : *Blumann*, *Schulz*, loc. cit.), dans d'autres cas,

\*) Bibliographie à la fin de l'article, p. 333.

Valeurs corrigées à 20°: pour d.  $\Delta d/\Delta t = 0,00078$ ; pour  $n_D = 0,00042$ .

Réf.	p. d'éb.	$d_{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$
<i>Cédrène « artificiel », ex. cédrool</i>				
15)	263,5—264°/765 mm.	0,9345	1,49817	- 85° 32'
16)	112—113°/7 mm.	0,9342	—	- 85°
16)	118—119°/10 mm.	0,9345	—	—
17)	—	0,9319	1,49817	- 85°
18)	129—132°/17 mm.	0,9326	1,4969	- 82°
19)	100°/3,5 mm.	0,9342	1,4989	- 85,20°
20)	—	0,9324	1,4983	- 77,67°
<i>Cédrène « artificiel » d'autres origines</i>				
21)	119—121°/3 mm.	0,9338	1,50339	- 60°
22)	—	0,9340	1,49809	- 60° 30'
23)	—	0,9265	1,49478	- 62° 40'
24)	123—125°/12 mm.	0,9351	1,4997	- 52,6°
<i>Cédrène « naturel »</i>				
25)	262—263°/760 mm.	0,9346	—	- 60° 52'
26)	124—126°/12 mm.	0,9315	1,50013	- 55°
27)	—	—	—	- 65,82°
28)	121°/12 mm.	0,9338	1,5017	- 52,8°
29)	116—117°/9 mm.	0,9326	1,50047	- 58° 39'
29)	—	0,9321	1,50035	- 66° 26'
30)	129—131°/17 mm.	0,9323	1,4989	- 60° et - 67°
31)	262°/760 mm.	0,9392	1,5021	—
<i>Dihydro-cédrène</i>				
32)	113—122°/10 mm.	0,9013	1,4851	—
33)	107—112°/10 mm.	0,907	1,4882	+ 37°
34)	122—123°/10 mm.	0,9204	1,4925	+ 2°
35)	103°/3,5 mm.	0,9247	1,4920	- 6°
36)	118—124°/12 mm.	0,9041	1,48719	+ 33° 10'

Et voici les principales valeurs extraites du présent travail:

Réf.	p. d'éb.	$d_{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$
<i>Cédrène « artificiel »</i>				
37)	100°/3,5 mm	0,9340	1,49819	- 86,22°
		à 0,9343	à 1,49822	à - 86,30°
<i>Cédrène « naturel »</i>				
38)	101,5°/3,5 mm.	0,9341	1,50127	- 68,31°
39)	89—90°/1,2 mm.	0,9342	1,49834	- 71,30°
<i>Dihydro-cédrène</i>				
40)	110°/4 mm.	0,9262	1,49153	- 6,16°
40)	98,5°/2 mm.	0,9235	1,49359	+ 8,90°

la fraction non transformée possédait un pouvoir rotatoire supérieur à celui de la préparation initiale (oxydation permanganique: *Glichitch, Naves*, loc. cit.). En déshydratant le cédrénol, *Blumann, Schulz* ont obtenu un déshydro-sesquiterpène appelé cédrène, et ayant  $\alpha_D = +163,20^\circ$  lorsque le cédrénol provenait de cédrène artificiel et  $+141^\circ$  lorsque cet alcool était préparé du cédrène naturel.

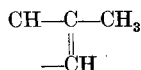
Nous avons traité du cédrène artificiel par l'eau oxygénée par la technique de *Meerwein, Schoeller, Schwenk, Borgwardt*<sup>46</sup>) et obtenu ainsi avec des rendements supérieurs à 90 %, la cédranone  $C_{15}H_{24}O$ . Cette cétone ne donne pas de semicarbazone<sup>47</sup>) mais bien aisément une oxime p. de f.:  $103,5-104^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -78,59^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 8,85$ );  $-69,14^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 8,84$ ). Sa nature est encore affirmée par l'existence dans le spectre *Raman* de la fréquence  $1703\text{ cm}^{-1}$ . *Treibs*<sup>48</sup>) a obtenu en déshydratant le cédrène-glycol une préparation de caractères voisins de ceux de la cédranone et qu'il a regardée comme un oxyde; il n'est pas exclu qu'il s'agisse de cédranone. La réaction de l'eau oxygénée conduite en milieu sulfurique tiède dépasse souvent l'oxyde, que l'acide transpose en cétone.

	p. d'éb.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Cédranone . . . . .	134°/4 mm.	1,0024	1,49982
Oxyde de <i>Treibs</i> (caract. corr. à 20°) .	148°/20 mm.	1,0064	1,4985

A partir de cédrènes naturels d'activités rotatoires diverses, nous avons obtenu cette même oxime (p. de f.;  $\alpha_D$ ), accompagnée de fractions huileuses de la même composition centésimale  $C_{15}H_{25}ON$ , d'autant plus importantes qu'était moindre l'activité du cédrène de départ. L'oxydation ménagée par une proportion insuffisante d'eau oxygénée a porté sur des fractions moins actives, mais à partir du cédrène récupéré il a pu être préparé de la cédranone plus active que lui-même, contrairement au cas de cédrène artificiel.

Ceci montre que le cédrène naturel étudié renfermait au moins trois constituants dont deux sont convertibles en cétones  $C_{15}H_{24}O$ , le troisième étant transformé en produits moins volatils que la cédranone.

D'après la nature des produits de l'ozonolyse ou de l'oxydation des préparations de cédrène, le *cédrène naturel renferme le cédrène artificiel*; l'obtention de l'oxime de la cédranone nous montre qu'il s'agit du produit de même activité lévogyre. La liaison cyclénique porte un groupe  $CH_3$  et le cédrène artificiel est exempt d'isomère éthénoïdique. Les spectres *Raman* tant du cédrène artificiel que des préparations de cédrène naturel renferment l'effet de fréquence  $1662-1664\text{ cm}^{-1}$ . Or c'est bien là le fait du système:



rencontré dans l' $\alpha$ -pinène<sup>49-55</sup>), dans le caryophyllène, dans le dihydro-caryophyllène<sup>56</sup>), dans les sesquiterpènes vétivoniques<sup>57</sup>).

Ce système entraîne l'effet de fréquence 1675  $\text{cm}^{-1}$  chez le méthyl-1-cyclohexène-(1)<sup>58</sup> et 1660  $\text{cm}^{-1}$  chez le méthyl-1-cyclopentène-(1)<sup>59</sup>.

La fréquence éthénoïdique est donc abaissée par la multi-substitution cyclanique chez les terpénoïdes lorsque la liaison est incluse dans un cycle C6 ou C7<sup>60</sup>).

Cependant le spectre *Raman* des préparations de cédrène naturel renferme l'effet de fréquence 1630—1633  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond, dans la règle à la présence d'un méthylène porté par une liaison éthénoïdique semi-cyclique (cfr. spectre du  $\beta$ -pinène<sup>61</sup>)<sup>62</sup>) chez lequel les fréquences 1641 et 1636  $\text{cm}^{-1}$  ont été décelées, spectre de l'aromadendrène (1633  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>63</sup>).

Il semble donc que le *cédrène naturel renferme l'isomère que par analogie avec les pinènes, nous appellerons le  $\beta$ -cédrène, le cédrène artificiel étant l' $\alpha$ -cédrène*. D'après l'examen des fréquences cyclaniques des préparations de cédrène artificiel et de cédrène naturel on peut admettre en effet l'identité de squelette, tout au moins en projection plane.

L'existence du  $\beta$ -cédrène a précédemment été supposée par plusieurs auteurs<sup>64</sup>)<sup>65</sup>).

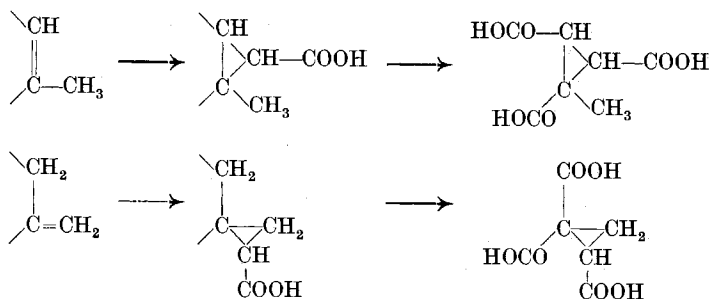
Des produits de l'ozonolyse du cédrène naturel *Semmler, Hoffmann*<sup>66</sup>) ont isolé une cétone  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$  dont ils ont admis l'origine dans la décarboxylation d'un acide cédrène-cétonique  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ . *Treibs*<sup>67</sup>) a supposé que cette cétone serait le produit de l'ozonolyse du cédrène semi-cyclique. Une telle hypothèse est erronée car une telle cyclanone correspondant à ce sesquiterpène comme la nopinone correspond au  $\beta$ -pinène<sup>68-70</sup>), la camphénylone au camphène<sup>71</sup>), la cétone sabinénique au sabinène<sup>72</sup>), la fenchénylone à l' $\alpha$ -fenchène<sup>73</sup>), l'aromadendrone à l'aromadendrène<sup>74</sup>), aurait évidemment pour formule  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  et non  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ .

Nous avons soumis le cédrène artificiel et le cédrène naturel à l'ozonolyse analytique quantitative selon *Doewvre*<sup>75</sup>)<sup>76</sup>), et obtenu les indications suivantes (l'aldéhyde formique titré est exprimé en % mol.) :

Cédrène art.	absence (limite 0,5)
Cédrène $\alpha_D$ — — 57,42°	23,2 — 24,6
Cédrène $\alpha_D$ — — 67°	24,8 — 25,2
Cédrène $\alpha_D$ = — 71,30° (récupéré après oxydation partielle par $\text{H}_2\text{O}_2$ )	15— 15,6

Une confirmation exacte de la structure des domaines éthénoïdiques des  $\alpha$ - et  $\beta$ -cédrènes a été atteinte par la méthode appliquée par *Buchner, Wiegand*<sup>77</sup>) au camphène, par *Buchner, Rehorst*<sup>78</sup>) à l' $\alpha$ -pinène.

Par condensation avec le diazo-acétate d'éthyle, nous avons obtenu des esters dont les acides ont été dégradés par l'oxydation permanganique profonde. L' $\alpha$ -cédrène nous a livré l'acide méthyl-1-cyclopropane-tricarboxylique-(1,2,3), identifié comme ester méthylique p. de f.: 192° et par l'essai de mélange. Le cédrène naturel nous a livré un mélange d'acides qui a été chauffé vers 280° afin de dégrader l'acide cyclopropane-tricarboxylique-(1,2,2) attendu en acide cyclopropane-dicarboxylique-(1,2). Le mélange d'acides a été estérifié par le diazométhane et du mélange d'esters obtenu, nous avons isolé après saponification l'acide cyclopropane-dicarboxylique-(1,2), identifié par la préparation de l'anhydride cis p. de f.: 57—57,5° et la régénération de l'acide p. de f.: 139—140°, selon *Buchner, Wiegand*.



*Treibs* a admis<sup>79)</sup> que la déshydratation du cédröl pourrait donner trois cédrènes, dont deux correspondent à ce que nous avons appelé  $\alpha$ -cédrène et  $\beta$ -cédrène, le troisième à un isomère chez lequel la liaison éthénoïdique serait orientée de l'autre côté du méthyl, la molécule étant bien entendu dissymétrique par rapport à l'axe CH—CH<sub>3</sub> du dihydro-cédrène. Cette hypothèse a été appuyée par l'obtention de deux acides cédrène-dicarboxyliques C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> fondant, l'un à 182°, l'autre à 210°, le cédrène artificiel livrant une plus forte proportion du premier de ces acides. Par la suite *Treibs* a supposé que ces deux acides sont en relation de cis-trans isomérisation, mais *Plattner*, *Kusserow*, *Käui*<sup>80)</sup> tiennent cette hypothèse pour peu vraisemblable car un essai d'isomérisation de l'acide p. de f.: 182° leur a donné un résultat négatif. La netteté de l'effet *Raman* éthénoïdique que nous avons constaté chez le cédrène artificiel s'oppose à l'hypothèse première de *Treibs*, un  $\gamma$ -cédrène d'une telle espèce n'existe donc pas dans le cédrène artificiel. D'ailleurs, si la liaison éthénoïdique est incluse dans un cycle C5 l'existence d'un tel  $\gamma$ -cédrène est rendue peu vraisemblable en raison de la règle de *Bredt*<sup>81)</sup>.

On pourrait s'attendre à constater l'identité des préparations de cédrane obtenues du cédrène artificiel et du cédrène naturel, soit des  $\alpha$ -cédrène et  $\beta$ -cédrène. En fait, nous avons constaté de légères différences dans les caractères des préparations obtenues ainsi. Ces différences peuvent être liées à l'obtention de stéréoisomères. *Lipp*<sup>82)</sup> a montré que les résultats divergents obtenus par différents expérimentateurs dans l'hydrogénation des  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, et confirmés par ses propres expériences, sont liés à l'obtention de cis- et trans-pinanes. En application de la règle de *v. Auwers* nous devons regarder la préparation issue de l' $\alpha$ -cédrène comme la plus dissymétrique.

Nous avons dès lors cherché à réaliser un isomère stable à partir des deux préparations, par l'action du chlorure d'aluminium, selon *Zelinsky*, *Turowa-Pollak*<sup>83)</sup>. Nous avons effectivement obtenu un même produit possédant les caractères suivants<sup>83 bis)</sup>:

	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	$\alpha_D$
du cédrène artificiel . .	0,9028	1,4831	- 0,52°
du cédrène naturel . . .	0,9022	1,4829	+ 1,24°

L'ozonolyse du cédrène  $\alpha_D = -57,42^\circ$  et celle du cédrène  $\alpha_D = -67^\circ$ , correspondant respectivement à l'une des premières fractions et à l'une des fractions les plus actives obtenues par la distillation systématique montrent approximativement la même teneur en  $\beta$ -cédrène ou, plus généralement en sesquiterpènes possédant le groupement  $\text{CH}_2=\text{C}$  semicyclique. Cette constatation est en accord avec la similitude des effets *Raman* éthénoïdiques. Par ailleurs il n'existe pas de différence notable entre les spectres *Raman* de ces deux fractions. Il est possible que l'accroissement du pouvoir rotatoire soit dû à un appauvrissement en racémate, suivant le progrès de la distillation.

En aucun cas, au cours de cette dernière opération, on n'observe de palier de la variation du pouvoir rotatoire. Ses valeurs croissent, passent par un maximum et décroissent ensuite, et le terme de la séparation de fractions de tête et de queue ne paraît avoir dépendu que de l'efficacité des conditions distillatoires ou de la lassitude des opérateurs.

Dès après avoir atteint la valeur maximum, le pouvoir rotatoire décroît très vite et devient dextrogyre. On isole de l'essence de *Juniperus virginiana*, environ 82 à 84 % de fractions qui sont riches en cédrènes, et 3 à 4 % de fractions renfermant beaucoup de sesquiterpènes bicycliques (fractions D). La description de celles-ci diffère quelque peu par  $d_{20}$  de celle que l'un de nous et *Glichitch* ont faite en 1928 :

$$\begin{aligned} \text{p. d'éb.} &= 98-99^\circ/1,6 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9402 \text{ à } 0,9405; n_D^{20} = 1,5140 \text{ à } 1,5146; \\ &\alpha_D^{20} = +10,88^\circ \text{ à } +26,92^\circ. \end{aligned}$$

Ces valeurs  $d$  et  $n_D$  sont remarquablement « élevées » par rapport à celles observées sur les sesquiterpènes bicycliques, tout autant que celles du produit d'hydrogénation  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$  par rapport à ses congénères :

$$\text{p. d'éb.} = 98-98,5^\circ/1,5 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9067; n_D^{20} = 1,48812; \alpha_D = +9,52^\circ.$$

Les indications recueillies par divers auteurs relativement aux rendements des réactions d'oxydation observés à partir du cédrène naturel doivent être examinées par rapport, non seulement à des différences de réactivité des  $\alpha$ - et  $\beta$ -cédrènes et de leurs racémates, mais aussi d'après les réactions des sesquiterpènes bicycliques contenus en proportions plus ou moins élevées dans les fractions dextrogyres qui accompagnent les cédrènes.

En 1935, *Treibs*<sup>84</sup>) a montré que le cédrène artificiel et le cédrène naturel se comportent inégalement vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré froid. Le premier donne 75 % d'un produit insoluble dans l'acide, stable, et 6 % d'un produit soluble, le second : 50 % de polymères, 36 % de produit insoluble, 12 % de produit soluble. *Treibs* a accordé au produit soluble la composition  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  et la structure bicyclique. En reprenant l'étude de ce corps, nous avons reconnu que sa formule est  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$  et qu'il est tricyclique. Voici ses caractères, comparés à ceux du cédrénène isomère.

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	R. M. <sub>D</sub>	R. M. <sub>D</sub> th.
Préparation de <i>Treibs</i> <sup>84)</sup> .	0,940	1,5229	—	65,69	63,93
Nouvelle préparation . .	0,9438	1,52221	+ 6,20 <sup>0</sup>	65,36	
Cédrénène <sup>85)</sup> . . . . .	0,9419	1,52105	+ 163,20 <sup>0</sup>	65,38	
Cédrénène <sup>86)</sup> . . . . .	0,9432	1,5202	+ 138 <sup>0</sup>	65,13	

Les liaisons éthénoïdiques de ce déshydro-cédrène sont donc conjuguées, et sa dispersion de réfraction  $n_F - n_C = 140,9$  ( $\delta$  (*Darmois*) = 149,0) le confirme<sup>87)</sup>.

L'hydrogénation du déshydro-cédrène s'entoure de circonstances singulières. Au contact du catalyseur Pt(O<sub>2</sub>) *Adams*, il absorbe, à la pression atmosphérique, H<sub>2</sub>, et donne un sesquiterpène tricyclique:

p. d'éb. = 84<sup>0</sup>/1,3 mm.;  $d_4^{20} = 0,9280$ ;  $n_D^{20} = 1,49660$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 98,7$ ;  
R. M.<sub>D</sub> = 64,35.

Ce dihydro-déshydro-cédrène colore intensément la solution chloroformique de tétranitro-méthane. Cependant il n'agit que très lentement sur la solution alcaline de permanganate. Mis au contact d'une proportion très faible de brome, en milieu chloroformique, il donne immédiatement une intense coloration fleur de pêche, virant au rouge cerise puis au violet. Un excès de brome provoque un vif dégagement d'acide bromhydrique. Le déshydro-cédrène se comporte de la même manière au contact de brome<sup>88)</sup>.

Le produit insoluble dans l'acide sulfurique est bien, ainsi que l'a noté *Treibs*, un sesquiterpène tricyclique:

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	R. M. <sub>D</sub>
Selon <i>Treibs</i> . . . . .	0,9224	1,4938	64,32
Nouvelle préparation . .	0,9231	1,49282	64,04

Mais il est différent du produit d'hydrogénation du déshydro-cédrène, il ne donne avec la solution chloroformique de brome, aucune coloration. Il présente toutefois une semblable résistance à l'hydrogénation catalytique.

Une telle difficulté d'hydrogénation n'existe pas pour le cédrénène. Le déshydro-cédrène est fortement coloré en jaune, alors que le cédrénène est à peu près incolore dans le visible; il ne donne pas lieu au très remarquable phénomène de polymérisation aisément réversible constaté par *Blumann, Schulz* sur le cédrénène. En l'absence d'un réarrangement qui modifierait l'extension cyclique du cédrène considéré comme dérivé cyclopenténique, il convient d'admettre que la liaison éthénoïdique résistante à l'hydrogénation est pontale. Une telle situation se rencontre chez le gaïène, le gaïol, chez lesquels elle est difficilement hydrogénable au contact de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* à la pression atmosphérique<sup>89) 90)</sup> (*Plattner, Lemay* ont dû traiter le gaïol à 100<sup>0</sup> sous 100 atm. au contact de Ni *Raney*); cette difficulté rappelle celle de la saturation des octa-hydro-azulènes, au cours de l'hydrogénation des azulènes, qui pourrait être due à une situation identique de la liaison insaturée résiduelle<sup>91) 92)</sup>.

Le sesquiterpène insoluble dans l'acide sulfurique peut bien résulter de la migration de la liaison éthénoïdique vers le pont; il différerait alors du produit d'hydrogénation

du déshydro-cédrène par l'arrangement cyclique. On sait que les  $\Delta^1$ - et  $\Delta^2$ -octalines sont aisément transposées en  $\Delta^9,10$ -octaline par les réactifs acides<sup>93) 94)</sup>.

L'hydrocarbure  $C_{15}H_{22}$ , son produit d'hydrogénation et le sesquiterpène isomère sont aisément oxydables à l'air. Le premier est résiniifié en quelques heures à la température du laboratoire. Semblable facilité d'oxydation a été relevée chez des corps qui renferment une liaison éthénoïdique entre deux atomes de carbone tertiaires (ex.:  $\Delta^9,10$ -octaline).

Le dihydro-déshydro-cédrène, traité par le chlorure de nitrosyle, a donné un nitroso-chlorure vrai, bleu foncé, qui est demeuré liquide. Les solutions éthérée et benzénique de ce dérivé, d'abord intensément bleues sont devenues rapidement vertes, ensuite jaunes, et l'évaporation des dissolvants abandonnait des résidus pulvérulents se décomposant avant de fondre et dont les analyses élémentaires ont été décevantes. Il semble qu'il s'agisse du dimère du nitroso-chlorure (cfr.<sup>95-97)</sup>). Ces réactions semblent confirmer la nature bi-tertiaire de l'attache éthénoïdique<sup>98-101)</sup>.

Le spectre *Raman* du déshydro-cédrène montre, à côté d'un effet assez faible ( $1522\text{ cm}^{-1}$ ), trois effets intenses:  $1572$ ,  $1621$  et  $1648\text{ cm}^{-1}$ . Il serait vain d'essayer d'interpréter ces indications avant d'avoir mesuré le spectre du produit d'hydrogénation. Ce travail est en cours<sup>101 bis)</sup>. On peut toutefois admettre d'après les indications ci-dessus que le déshydro-cédrène est un mélange qui renferme au moins deux isomères.

L'oxydation du cédrène par l'acide sulfurique concentré rappelle celles du terpinène<sup>102)</sup>, du tétrahydro-p-acétyl-toluène<sup>103)</sup>, conduisant respectivement au p-cymène, au p-acétyl-toluène.

Revenons à la fraction sesquiterpénique dextrogyre de l'essence de cèdre. La plupart des fréquences cyclaniques de cette fraction existent dans les spectres des  $\alpha$ - et  $\beta$ -cédrènes. L'ozonolyse de la fraction D livre 17% mol. d'aldéhyde formique, le spectre renferme les effets éthénoïdiques de fréquences  $1633$  et  $1664\text{ cm}^{-1}$ . On peut donc supposer que cette fraction contient deux sesquiterpènes apparentés respectivement aux  $\alpha$ - et  $\beta$ -cédrènes.

Le spectre contient encore un effet  $1609\text{ cm}^{-1}$ ; l'acétone n'étant rencontrée qu'en proportion insignifiante parmi les produits d'ozonolyse, cet effet n'appartient donc pas à un groupement isopropylidénique, son origine est vraisemblablement cyclénique. L'absence d'exaltation de la réfraction moléculaire et les valeurs de dispersion de réfraction témoignent contre l'existence de proportion notable de constituants à liaisons éthénoïdiques conjuguées.

L'absence des fréquences  $654-655$ ,  $1025-1030$ ,  $1105-1107\text{ cm}^{-1}$ , la présence de l'effet  $1094\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la fraction D par rapport aux cédrènes.

Un fait très remarquable est l'identité ou la presque identité des caractères de dispersion rotatoire optique des cédrènes. Cette dispersion est normale dans l'intervalle F — C, au contraire de celle de la fraction D.



Le calcul des valeurs  $\lambda_0^2$  et  $K_0$  de l'équation de *Drude*:

$$[\alpha]_n = \frac{K_0}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2}$$

a été effectué.

$\lambda_0^2$  est l'abscisse du point où la courbe  $\lambda^2/\alpha$  coupe l'axe  $\lambda^2$ . Lorsqu'on calcule cette valeur selon *Akermann*<sup>104)</sup> d'une part et selon *Schäfer*<sup>105)</sup> d'autre part, on obtient pour la fraction D des valeurs discordantes et ceci témoigne que la dispersion de cette fraction est relativement anormale<sup>106)107)</sup>, elle devrait donc être définie par une équation à plusieurs termes.

Le produit de dispersion rotatoire (P.R.D.)<sup>108)</sup> soit le produit de la longueur d'onde caractéristique  $\lambda_\alpha$  déduite de la formule de *Hagenbach*<sup>109)110)</sup> par la valeur  $\lambda_0$ , exprimées en  $m\mu$ , est assez constant. Il est étrange de constater (*H. Rupe* a attiré notre attention sur ce rapprochement) que ce produit, ainsi que ses facteurs, sont voisins des valeurs rencontrées au cours de l'étude de cétones bornyléniques<sup>111)</sup>, relatives aux dérivés benzyliéniques de la bornylène-méthylcétone(3-acétyl-bornylène) (I) et de la camphanyl-méthylcétone(3-acétylcamphane) (II).

	$[\alpha]_F/[\alpha]_C$	$\lambda_\alpha$	$\lambda_0^2$	P.R.D.
Cédrènes . . . . .	2,06—2,08	6363—6348	0,0525—0,0570	147,7—152,0
(I) . . . . .	2,065	6429	0,0546	150,23
(II) . . . . .	2,07—2,08	6385—6401	0,05529—0,0574	150,51—153,0
Dérivés du bornylène	2,074	6394	0,0550	150,4

La presque identité des valeurs de dispersion rotatoire mesurées sur l' $\alpha$ -cédrène et sur les mélanges d' $\alpha$ -cédrène et de  $\beta$ -cédrène, si contraire au cas de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène, témoigne que le facteur éthénoïdique est peu influent par rapport aux autres éléments de dissymétrie de la molécule des cédrènes, l'édifice camphanique ou un édifice voisin pouvant jouer le plus grand rôle.

L'analogie des caractères des cédrènes et de ceux de la fraction D rendait utile l'examen de la déshydrogénation de cette fraction. Les essais de la déshydrogénation des cédrènes ont été décevants<sup>112)113)</sup>; nous avons également échoué en utilisant le palladium à 160—180°. Si les cédrènes renfermaient un élément cyclohexénique, on pourrait attendre sa déshydrogénation en élément aromatique (cfr. tétralines à partir des octalines<sup>114)</sup>, indane à partir d'hexahydro-indane<sup>115)</sup>) ou la formation d'un dihydro-sesquiterpène<sup>116)</sup>.

L'oxydation par l'acide sulfurique en déshydro-cédrène paraît bien créer une liaison éthénoïdique pontale, et, sauf s'il se produit préalablement une migration du pont, ceci établit que les atomes de carbone ramifiés sont tertiaires. Cet argument exclurait l'intervention d'un groupe méthyle qui serait fixé sur la ramification et qui créerait une difficulté de déshydrogénation analogue à celle constatée maintes fois (voy. p. ex.<sup>117)</sup>).

Mais, si le cycle alkénique dérive du méthyl-cyclopentane, ainsi qu'il est hautement vraisemblable, la résistance à la déshydrogénation se trouve par là-même expliquée<sup>118</sup>).

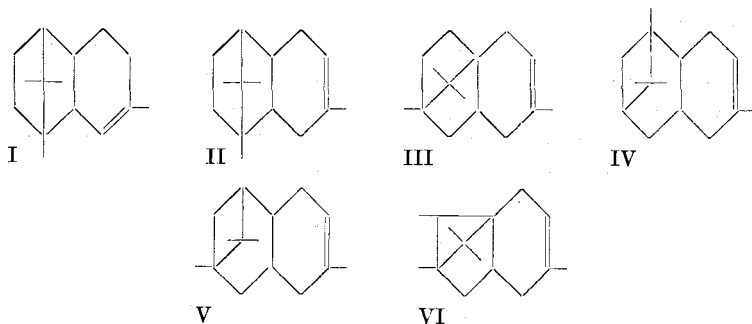
La difficulté de déshydrogénation du reste bicyclique est vraisemblablement due à une structure cyclo-pentanique<sup>119</sup>) et à la présence d'un groupe gem-diméthylé endo-cyclique<sup>120</sup>).

La fraction D, traitée par le sélénium à 290—320°, a donné environ 0,15 % d'un mélange d'azulènes renfermant du S-gaïazulène, et la partie non déshydrogénée, traitée à nouveau, a encore donné un mélange d'azulènes en semblable proportion. On pourrait admettre que la formation d'une quantité aussi faible d'azulènes est liée à la déshydrogénation difficile de quelque impureté, cependant, si le traitement de l' $\alpha$ -gurjunène par le soufre a livré environ 16 % d'azulène<sup>121</sup>), celui des patchoulènes n'en a fourni que 0,43 %, celui des sesquiterpènes de l'essence de géranium que 0,23 % (ibid. p. 874). Des essais systématiques à température plus élevée ou au contact de catalyseurs métalliques devront être entrepris.

Parallèlement, nous avons entrepris de comparer les spectres *Raman* de la fraction D et de son produit d'hydrogénation avec celui du tétrahydro-gaïène, dont la constitution est bien établie, de comparer aussi le spectre de l' $\alpha$ -patchoulène tricyclique<sup>122</sup>) et ceux des cédrènes.

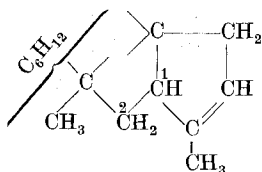
La parenté de ces hydrocarbures est traduite dans les effets des liaisons C—C, comme dans les effets des liaisons C—H. Nous y reviendrons plus loin; il semble dès lors permis d'admettre que la fraction D est constituée principalement par des dérivés du S-gaïazulène, et que les cédrènes en dérivent par la présence d'un second pont cyclique.

La nature des trois cycles du cédrène: cycle A (éthénoïdique), cycle B (confondu au cycle A par le pont C—C), cycle C, a déjà fait l'objet de diverses hypothèses. *Semmler, Stenzel* ont adopté: I<sup>123</sup>), *Treibs*: II<sup>124</sup>), *Short*: III<sup>125</sup>), *Ruzicka, Jutassy*: IV et V<sup>126</sup>), en raison de la difficulté rencontrée pour déshydrogéner le cédrène, et du peu de vraisemblance d'une liaison spiranique (III); *Robinson, Walker* ont préféré: VI<sup>127</sup>).



Les hypothèses relatives à la structure du cycle A ont été révisées récemment<sup>128)129)</sup>; *Ruzicka, Plattner* et leurs collaborateurs ont admis qu'il est cyclopenténique. Cette conclusion est basée notamment sur la non-obtention d'une cétone à partir de l'acide cédrene-dicarboxylique, sur la formation de l'acide nor-cédrene-dicarboxylique et sur l'impossibilité d'atteindre un acide bis nor-cédrene-dicarboxylique.

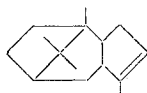
Une fraction du cycle B a été éclairée par les mêmes auteurs. Ils ont établi que ce cycle comporte, en  $\alpha$  de la ramification pontale, un chaînon méthylénique. En outre, *Plattner, Kusserow, Kläwi*, en considérant notamment la difficulté de la saponification d'une des fonctions ester du nor-cédrene-dicarboxylate diméthylique et du diester méthylique de l'acide  $C_{11}H_{18}O_4$  (dont les atomes de carbone des carboxyle sont 1 et 2 du schéma ci-contre) ont admis, d'après la saponification difficile des acides dont le carbone en  $\alpha$  est tertiaire, que le cycle B comporte vraisemblablement les éléments suivants:



Ainsi que l'ont noté ces auteurs, cette interprétation rend difficilement explicable l'obtention d'acide camphoronique par l'oxydation énergique du cédrene, annoncée par *Treibs*<sup>130)</sup>, et douteuse l'existence de l'acide cédro-camphorique obtenu par *Ruzicka, van Melsen*<sup>131)</sup>, et d'après la formation desquels on a tenté d'éclairer la structure du cycle C ou des cycles B et C.

L'argument de l'empêchement stérique, tel qu'il a été utilisé par *Plattner* et ses collaborateurs, n'est pas sûr. On sait que si la présence d'un atome de carbone tertiaire est plus marquée en  $\alpha$  qu'en  $\beta$  de la fonction ester, elle est cependant encore très nette en  $\beta$ , certaines structures spatiales de la molécule pouvant d'ailleurs renforcer l'effet des substitutions en  $\beta$ .

Partant de là, nous pouvons concilier les diverses constatations faites jusqu'à présent et supposer que vraisemblablement, parmi les acides  $C_9H_{14}O_6$  obtenus par *Treibs* à côté des acides succinique, diméthyl-malonique, triméthyl-succinique, se trouve effectivement l'acide camphoronique, et qu'un acide camphorique puisse exister dans le produit obtenu par *Ruzicka, van Melsen*, si nous formulons l' $\alpha$ -cédrene p. ex. ainsi:



ce qui en fait un dérivé du gaïazulène, un diméthyl-2,8-endo-isopro-

pylidène-2,5-bicyclo[0,3,5]décène-(8) (ou diméthyl-2,8-endo-isopropylidène-2,5-octahydro-1,2,3,4,5,6,7,10-azulène).

La structure bicyclo[1,2,3]octane de l'ensemble des cycles B et C est particulièrement stable<sup>132</sup>). La construction tétraédrique montre que le cycle A doit comprendre les atomes de carbone 1 et 2 du cycle heptanique (numérotation voyez<sup>133</sup>) et que la forme Z cycloheptanique est rendue peu probable en raison de la compression des sphères d'action des atomes d'hydrogène. Le cycle A peut être fixé en 1,2 de la forme C (association en trans des cycles A et B) ou en 1,2 d'une forme d'évolution (mésos) entre les structures C et Z (association en cis des cycles A et B). Entre ces deux structures, les forces de répulsion des atomes d'hydrogène doivent définir la plus probable.

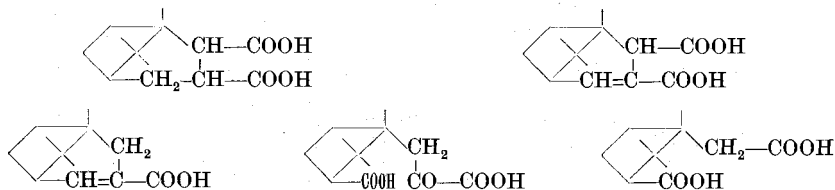
*Plattner, Kusserow, Kläwi*<sup>133</sup>) n'ont pu isomériser l'acide nor-cédrène-dicarboxylique par chauffage avec l'acide chlorhydrique (hypothèse de la structure cis), ni l'anhydride, selon *v. Baeyer* (hypothèse de la structure trans). Ceci, ainsi que la formation aisée d'un anhydride de l'acide nor-cédrène-dicarboxylique, s'explique parfaitement bien si le complexe B/C est cycloheptanique.

L'empêchement stérique constaté lors de la saponification des nor-cédrène-dicarboxylates de méthyle, l'acide étant regardé comme triméthyl-1,8,8-bicyclo[1,2,3]octane-dicarboxylique-(2,3) s'expliquerait en raison des substitutions portées par l'atome de carbone 1.

L'allure de la débromuration de l'acide bromo-nor-cédrène-dicarboxylique résulterait de la structure trans de l'acide.

La bromuration de l'acide nor-cédrène-dicarboxylique a donné à *Plattner* et coll., par perte simultanée de HBr et CO<sub>2</sub>, un acide C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> p. de f. : 91°, dont l'ester, ainsi que l'ester hydrogéné correspondant sont malaisément saponifiables. Il suffit de constater que la difficulté de saponification demeurerait vraisemblablement dans l'acide triméthyl-1,8,8-bicyclo[1,2,3]octène-3-carboxylique-(2).

L'oxydation dégradative de l'acide déshydro-nor-cédrène-dicarboxylique de *Plattner* et coll. conduit à un acide cétonique C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, décarboxylé en un acide de p. de f. : 89°. Cet acide serait l'acide triméthyl-1,2,2-cyclopentane-acétique-1-carboxylique-(3), et l'empêchement stérique affectant la saponification complète de son diester s'expliquerait par la liaison d'un carboxyle à un atome de carbone secondaire. Il pourrait être rapproché de celui qui affecte l'estérification de l'acide homophtalique<sup>134</sup>), de l'acide pinique.



L'acide C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> serait un acide  $\beta$ -homo-camphorique (acide allo-homo-camphorique). Un acide homo-camphorique a été préparé du  $\beta$ -homo-camphre et décrit, il est aisément cyclisé en épi-camphre<sup>135</sup>).

Il est différent. L'acide provenant du cédrène n'a pu être cyclisé en cétone.

La structure bicyclo[1,2,3]octanique est moins «tendue» que la structure bicyclo[1,2,2]heptanique, cependant très stable (ex. camphre). Ses caractères expliqueraient la remarquable stabilité de l'édifice des cédrènes, la diversité et la netteté des effets *Raman* des liaisons C—C et C—H, l'orientation privilégiée de la plupart des réactions chimiques. La répartition spatiale de l'édifice ne laisserait pas prévoir de stéréoisomère du cédrène par rapport à la position privilégiée prévue plus haut, mais seulement les stéréoisomères du dihydro-cédrène et du cédrool.

Les parachors des cédrènes, du dihydro-cédrène et de la cédranone montreraient, même avec cette formule, une anomalie négative, la somme des incréments cycliques qu'il conviendrait d'ajouter à la valeur incrémentielle figurant dans la partie expérimentale étant 24,7. Par contre, la fraction D, regardée comme un hexahydro-gaïazulène posséderait un parachor normal (incrément de cyclisation: 13,9).

On peut tenir pour extraordinaires les caractères (d, n) «élevés» de la fraction D par rapport à ceux d'autres sesquiterpènes bicycliques (p. ex. du gaïène), du produit de son hydrogénation par rapport à ceux du tétrahydro-gaïène:

	Fraction D	Gaïène <sup>136)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> D	Tétrahydro-gaïène
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	0,9402	0,9096	0,9067	0,8812
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,51446	1,5012	1,48812	1,47960
R. M. <sub>D</sub> . . . . .	65,43	66,16	66,16	67,07

Mais ces différences des caractères sont du même ordre que celles relevées sur des couples d'isomères cis-cycliques, trans-cycliques:

	$\Delta d_4^{20}$	$\Delta n_D^{20}$
Fract. D, gaïène . . . . .	0,0306	0,01336
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> . . . . .	0,0255	0,00852
Hydrindanes. . . . .	0,019	0,0070
Décalanes . . . . .	0,026	0,0100
Ethyl-3-diméthyl-5,9-décalanes	0,020	0,0072

On en pourrait déduire que la fraction D et son produit d'hydrogénation sont cis-cycliques, alors que le tétrahydro-gaïène serait trans-cyclique. Les valeurs négatives d'incrément de réfraction appuieraient cette hypothèse. Le passage des cédrènes (trans) à la fraction D (cis) expliquerait l'élévation des caractères, anormale du fait d'une dé-cyclisation simple. En effet à la rupture pontale du pinane correspondent le carvomenthène et le p-menthène-(3) dont les caractères sont « moins élevés » que ceux des pinanes.

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Melle D. Hohl.

Les points de fusion sont corrigés. Les méthodes de mesures physiques sont celles exposées précédemment<sup>137)</sup>. L'ensemble des mesures réfractométriques figure à la fin de la partie expérimentale.

*Cédrool.* Le cédrool a été isolé d'une essence de *Juniperus procera* Hochst.<sup>138)</sup> de l'Afrique Orientale. Il a été recristallisé dans l'alcool et

ensuite dans l'éther de pétrole, p. de f. = 86—86,5°;  $[\alpha]_D^{18} = +13,06^{\circ}$  (alcool absolu; c = 5,5); + 8,76° (alcool benzylique; c = 10); + 14,26° (dioxane; c = 10).

*Cédrène artificiel.* 1000 gr. de cédrool et 2700 gr. d'acide formique 98 % ont été traités durant 2 heures à la secoueuse à la température du laboratoire. Après addition de 2000 cm<sup>3</sup> d'eau, décantation, lavage alcalin et rectification dans un courant de vapeur d'eau, il a été obtenu 875 gr. de cédrène (95,1 % théorique) qui ont été distillés dans une colonne *Widmer* de 40 tores. 823 gr. possédaient les constantes suivantes:

$$p. \text{ d'éb.} = 100^{\circ}/3,5 \text{ mm.}; \quad d_4^{20} = 0,9340 \text{ à } 0,9343; \quad n_D^{20} = 1,49819 \text{ à } 1,49822;$$

$$[\alpha]_D^{20} = -91,22^{\circ} \text{ à } 91,33^{\circ}.$$

3,788 mgr. subst. ont donné 12,230 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,040 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Calculé C	88,15	H	11,85%
	Trouvé „	88,05	„	11,93%

Le cédrène décolore la solution chloroformique de brome.

*Cédrène naturel.* 2000 gr. d'une essence de cèdre de *Virginie*,  $\alpha_D = -45,40^{\circ}$  ont été distillés d'abord dans une courte colonne de type *Vigreux* (200 mm.). La fraction sesquiterpénique a été reprise systématiquement dans une colonne à anneaux *Raschig*, de 600 mm., munie d'un analyseur, et le classement a été terminé à l'aide d'une colonne *Widmer* de 40 tores. Les fractions caractéristiques suivantes ont été retenues:

	p. d'éb.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	% de l'essence
Tête de distillation . . .	—	—	—	—	1,8
Cédrène naturel I . . .	101°/3,5 mm.	0,9338	1,50081	- 57,42°	2,6
Intermédiaires . . . . .	—	—	—	—	38,1
Cédrène naturel II . . .	101—101,5°/3,5 mm.	0,9341	1,50127	- 68,31°	7,5
Intermédiaires . . . . .	—	—	—	—	25,7
Fraction D . . . . .	98—99°/1,6 mm.	0,9402	1,5140	+ 10,88°	—
		à 0,9405	à 1,5146	à + 26,92°	3,25
Résidu non distillé . . .	—	—	—	—	18,3
Pertes en distillation . .	—	—	—	—	2,75

*Effet de dissolvants sur le pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D$  des cédrènes.* Il a été éprouvé sur le cédrène artificiel et sur le cédrène naturel II, à la concentration 20. Les valeurs sont approchées dans l'intervalle  $\pm 0,10^{\circ}$ .

	Cédrène art.	Cédrène nat.	Rapports
à l'état homogène . . .	- 91,30°	- 73,13°	1,24 <sub>3</sub>
dans l'alcool absolu . . .	- 88,01°	- 71,06°	1,23 <sub>3</sub>
dans l'alcool benzylique .	- 89,40°	- 71,92°	1,24 <sub>5</sub>
dans le cyclohexane . . .	- 84,11°	- 67,18°	1,25 <sub>2</sub>

*Hydrogénation du cédrène artificiel.* 100 gr. de cédrène dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ont absorbé, à 60°, en présence de 10 gr. Pt(O<sub>2</sub>) Adams, 12 990 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°; 732 mm.) (théorique: 12 250 cm<sup>3</sup>), dont 50 % en 70 min., 75 % en 105 min., 90 % en 150 min. et la totalité en 210 min. Le produit obtenu a distillé comme un corps homogène:

p. d'éb. = 110°/4 mm.;  $d_4^{20} = 0,9262$ ;  $n_D^{20} = 1,49153$ ;  $\alpha_D = -6,16^\circ$ .  
 3,890 mgr. subst. ont donné 12,430 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,480 mgr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{15}H_{26}$     Calculé C 87,29    H 12,71 %  
               Trouvé    „ 87,15    „ 12,88 %

ne donnant pas de réaction colorée, ni au contact de la solution chloroformique de brome, ni au contact de celle de tétranitro-méthane.

*Hydrogénation du cédrène naturel II.* 70 gr. ont été traités de la même manière et ont absorbé 8640 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (19°; 730 mm.) (théorique: 8 580 cm<sup>3</sup>), dont 50 % en 65 min., 75 % en 105 min., 90 % en 140 min. et la totalité en 190 min. Le produit obtenu a aussi distillé comme un corps homogène:

p. d'éb. = 98,5°/2 mm.;  $d_4^{20} = 0,9235$ ;  $n_D^{20} = 1,49359$ ;  $\alpha_D = +8,90^\circ$ .  
 3,360 mgr. subst. ont donné 10,730 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,900 mgr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{15}H_{26}$     Calculé C 87,29    H 12,71 %  
               Trouvé    „ 87,09    „ 12,99 %

se comportant au brome et au tétranitro-méthane de la même manière que la préparation précédente.

*Iso-dihydro-cédrène.* 40 gr. de chacune des préparations ont été agités 48 heures avec 20 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Il s'est d'abord produit une coloration mauve violet qui s'est effacée en l'espace de quelques minutes. Au terme du traitement le chlorure d'aluminium a été hydrolysé sans échauffement et les produits isomérisés ont été rectifiés dans un courant de vapeur d'eau. Il a été obtenu 38 gr. et 38,5 gr. d'hydrocarbures et la presque totalité de chaque préparation se comportait comme un produit homogène:

	du cédrène art.	du cédrène nat.
p. d'éb./1,6 mm. . .	90—92°	90—92°
$d_4^{20}$ . . . . .	0,9028	0,9022
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4831	1,4829
$\alpha_D$ . . . . .	-0,52°	+1,24°

I-ex. artificiel. 3,995 mgr. subst. ont donné 12,800 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,580 mgr. H<sub>2</sub>O  
 II-ex. naturel. 3,280 mgr. subst. ont donné 10,505 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,760 mgr. H<sub>2</sub>O

$C_{15}H_{26}$     Calculé C 87,29    H 12,71 %  
               Trouvé I    „ 87,38    „ 12,83 %  
                       II    „ 87,35    „ 12,83 %

*Evaluation du  $\beta$ -cédrène par l'ozonolyse<sup>139)</sup>.* L'ozonisation, effectuée à 0°, a porté sur des solutions d'environ 0,150 gr. de cédrène dans 30 cm<sup>3</sup> d'un mélange de 60 vol. d'acétate d'éthyle et de 40 vol.

d'acide acétique, en suivant la technique de *Doeuve* pour l'évaluation du groupe =CH<sub>2</sub>. L'absorption d'ozone est assez paresseuse et n'est quantitative qu'au moment où il est entré dans l'appareil environ 3,3 fois la quantité absorbée.

La fraction D a été examinée de la même manière.

Dans les deux cas, l'acétone a été recherchée sur le distillat obtenu selon *Kuhn, Roth*<sup>140</sup>), par la réaction du nitro-prussiate.

*Recherche des produits lourds de la dégradation par ozonolyse.*  
20 gr. de cédrène artificiel ou de cédrène naturel II, dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme ont été traités par un courant d'oxygène ozoné à 9,3 %, au débit de 24 l./min., à la température de 0°, durant 110 min. Le chloroforme a été chassé par distillation sous vide en opérant sur les sixièmes de la charge. Les produits d'ozonation, mis au contact de 140 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 5 % ont été additionnés à 0°, sous agitation, progressivement, de 125 cm<sup>3</sup> de solution à 10 % de carbonate de sodium. Le lendemain, la fraction neutre a été extraite par l'éther, l'eau-mère alcaline a été acidifiée par l'acide chlorhydrique au virage du rouge congo, et après une nouvelle extraction par l'éther, il a été obtenu 15,5 gr. (cédrène artificiel), et 12,1 gr. (cédrène naturel) d'acides bruts.

2 gr. de chaque préparation ont été estérifiés par le diazométhane. Les solutions dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther ont été additionnées chacune de 1,6 gr. de nitroso-méthyl-urée, puis, sous agitation, de 1,80 gr. de potasse dissoute dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau. Après 2 heures de contact, puis addition de 50 cm<sup>3</sup> d'eau, extraction par l'éther, etc., il a été obtenu 2,10 gr. (2,05 gr.) d'esters méthyliques. Les deux préparations ont donné avec des rendements semblables la même semicarbazone, qui, recristallisée dans l'alcool 70 % a p. de f. = 181—181,5° (essai de mélange). Le mélange à parties égales a été analysé. Il s'agit bien de la semicarbazone de l'ester méthylique de l'acide cédrène-cétonique.

3,940 mgr. subst. ont donné 9,120 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,140 mgr. H<sub>2</sub>O

4,410 mgr. subst. ont donné 0,517 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5°; 733 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Calculé C	63,11	H	9,043	N	13,00%
	Trouvé „	63,13	„	8,92	„	13,06%

10 gr. de chacune des préparations d'acides bruts ont été additionnés du mélange de 400 cm<sup>3</sup> d'eau, 30 gr. de soude et 11 cm<sup>3</sup> de brome. Après 1 ½ heures d'agitation à la température du laboratoire, lavage à l'éther, acidification au virage du rouge congo, extraction par l'éther, il a été obtenu 6,85 gr. (7,05 gr.) d'acide cédrène-dicarboxylique, qui, recristallisé dans un mélange d'ester acétique et d'hexane a p. de f. = 180—180,5° (essai de mélange).

4,025 mgr. subst. ont donné 9,760 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,175 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C	66,10	H	8,72%
	Trouvé „	66,13	„	8,82%



*Oxydation des cédrènes par l'anhydride sélénieux*<sup>141</sup>). Le même mode opératoire a été suivi, au départ de 50 gr. de cédrène artificiel et de 50 gr. de la première fraction intermédiaire de cédrène naturel. A 50 gr. de sesquiterpènes et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool portés au reflux, on a ajouté régulièrement dans l'espace d'une heure, la solution filtrée de 30 gr. d'anhydride sélénieux dans 80 cm<sup>3</sup> d'alcool. Après 8 heures d'ébullition et repos d'une nuit, il a été essoré 42 gr. (51 gr.) de sélénium et de résines. Après distillation de l'alcool, les résidus de concentration ont été traités dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 90—100° sous 35—40 mm. Les distillats ont été rectifiés dans une colonne *Widmer* de 15 tores :

	Cédrène artificiel	Cédrène naturel
Fraction I p. d'éb. 100—132°/4 mm. .	1,5 gr.	2,4 gr.
Fraction II p. d'éb. 133—136°/4 mm. .	41,5 gr.	32,6 gr.
Indice de carbonyle fraction II (Théorique pour C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O : : 257) . .	221	208
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> de la fraction II . . . . .	1,5212	1,5235

Les fractions II ont donné la même semicarbazone, poudre grenue de couleur crème, p. de f. = 238—239° (bain préchauffé à 235°, At - 3°/min.). L'essai de mélange n'était pas probant. Le mélange à parties égales a été analysé :

4,015 mgr. subst. ont donné 10,240 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,185 mgr. H<sub>2</sub>O

4,440 mgr. subst. ont donné 0,6058 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°; 721 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub> Calculé C 69,76 H 9,15 N 15,27%

Trouvé „ 69,56 „ 8,87 „ 15,24%

*Condensation des cédrènes avec l'ester diazo-acétique.* 120 gr. de cédrène naturel intermédiaire I et 1 gr. de cuivre porphyrisé, placés dans un ballon chauffé à 180° au bain d'huile, ont été additionnés, goutte à goutte, en agitant, du mélange de 10 gr. de cédrène et 11,5 gr. de diazo-acétate d'éthyle. Le dégagement d'azote est devenu très lent cinq minutes après la fin de l'addition. On a renouvelé à trois reprises l'addition de quantités égales de réactifs. La masse, refroidie à 60—70° a été filtrée sur amiante et distillée sous 1 à 1,2 mm. Il a été récupéré 84 gr. de cédrène  $\alpha_D = - 61,33^\circ$  (contre - 66,48° au départ) et obtenu 104 gr. d'ester, p. d'éb. = 134—148°/1,1 mm. Les esters ont été saponifiés par une ébullition de 5 h. avec 500 cm<sup>3</sup> de solution de potasse à 20% dans l'alcool méthylique.

La bouillie cristalline d'acides obtenue après le traitement usuel, pesant 90 gr., et délayée dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau a été oxydée au bain-marie, en agitant mécaniquement, par l'addition simultanée d'une solution de permanganate de potassium à 4% et d'une solution d'acide sulfurique à 20% p/v.

Ces solutions ont été utilisées à raison de 100 cm<sup>3</sup> de la première et de 19,2 cm<sup>3</sup> de la seconde. Dès que la teinte permanganique pâlisait il était ajouté une nouvelle quantité du mélange réalisé sur l'instant. L'opération a duré 44 h. et à ce moment, l'acide permanganique n'étant plus consommé que très lentement, il avait été utilisé 130 gr. de permanganate alcalin. L'excès d'acide permanganique a été détruit par l'addition d'hydrogénosulfite de sodium. Le produit a été filtré, la fraction solide lavée à l'eau chaude. Le

filtrat et les lavages réunis ont été évaporés à sec au bain-marie et le produit pulvérisé a été épuisé par l'éther dans une cartouche à fond poreux dans l'appareil de *Thielpape*. Il a été obtenu ainsi 31 gr. d'acides pâteux, brun foncé, qui ont été chauffés à 260—280° au bain d'huile, durant 30 minutes sous un courant lent d'azote<sup>142</sup>). Après élimination d'une petite quantité d'acides à odeur d'acide isobutyrique, volatils dans la vapeur d'eau, le produit fixe a été estérifié au moyen du diazo-méthane de la manière habituelle. Les esters obtenus ont été distillés sous 1,2 mm. Les premiers produits obtenus distillant entre 50 et 145° ont été fractionnés par redistillation. D'après les indices de méthoxyle (*Zeisel*), les deux fractions suivantes ont été retenues: A, p. d'éb. = 50—65° (0,55 gr.); B, p. d'éb. = 122—138° (0,90 gr.).

La première fraction a été saponifiée par une ébullition de 2 heures avec 1,20 gr. de potasse en solution aqueuse 2-n. Après libération par l'acide chlorhydrique au virage *précis* du rouge congo, évaporation à sec au bain-marie, le produit extractible par l'éther (0,37 gr.) a été chauffé 2 heures avec 3 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, à 200°, en tube scellé<sup>143</sup>). Par distillation, il a été obtenu 0,27 gr. de l'anhydride de l'acide cis-cyclopropane-dicarboxylique-(1,2); p. d'éb. = 100—102°/5 mm.; p. de f. 57—58°<sup>144</sup>). 0,20 gr. d'anhydride ont été hydrolysés par chauffage de 30 minutes à 140° avec 2 cm<sup>3</sup> d'eau, en tube scellé. La solution, décolorée par agitation avec 0,2 gr. de carbo-norit, a été évaporée à l'étuve et l'acide recristallisé dans le benzène, son p. de f. = 139—140°<sup>145-148</sup>).

0,0723 gr. d'acide ont été neutralisés par 11,05 cm<sup>3</sup> sol. KOH 0,1-n.

Indice d'acide = 856 (calculé 861,2).

La fraction B, sirop épais, a cristallisé lentement après avoir été humectée d'éther de pétrole. Le produit a été broyé sur porcelaine poreuse, ensuite recristallisé dans la ligroïne p. d'éb. = 100—120°. Il se présentait sous la forme de petites aiguilles blanches p. de f. = 78—78,5° (0,4 gr.) de l'ester triméthylque de l'acide méthyl-1-cyclopropane-tricarboxylique-(1,2,3)<sup>149</sup>), aisément soluble dans l'éther. 0,30 gr. ont été saponifiés par 5 heures d'ébullition avec la solution de 0,5 gr. de potasse à 30% dans l'alcool méthylique. L'acide libéré par l'addition d'acide chlorhydrique au virage du rouge congo a été extrait du résidu d'évaporation à sec au moyen d'éther et recristallisé dans ce dissolvant, p. de f. = 190°<sup>150</sup>).

0,0852 gr. d'acide ont été neutralisés par 2,70 cm<sup>3</sup> sol. KOH 0,5-n.

Indice d'acide = 887,4 (Calculé = 893,4).

Le traitement de 80 gr. de cédrène artificiel (23 gr. de diazo-acétate d'éthyle) a été effectué identiquement. Il n'a pas été obtenu d'acide cyclopropane-dicarboxylique-(1,2), mais seulement un peu d'acide succinique, et 0,55 gr. d'acide méthyl-1-cyclopropane-tricarboxylique-(1,2,3), identifié comme ester triméthylque par le p. de f. et l'essai de mélange.

*Cédranone*. Le mode opératoire mentionné précédemment<sup>150</sup>) a été appliqué à 100 gr. de cédrène artificiel. Il a été obtenu 99,5 gr. (92% théorique) de cédranone:

p. d'éb. = 134°/4 mm.;  $d_4^{20} = 1,0024$ ;  $n_D^{20} = 1,49982$ ;  $\alpha_D = -84,70^\circ$ .

4,310 mgr. subst. ont donné 12,890 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,205 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Calculé C	81,77	H	10,99%
	Trouvé „	81,56	„	10,92%

Cette cétone réagit avec le réactif de *Connor*<sup>151</sup>) en donnant un précipité blanc.

*Oxime de la cédranone*. Le mélange de 5 gr. de cétone et de la solution de 3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3,75 gr. d'acétate de sodium dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool 80% a été abandonné 24 heures à la température du laboratoire et porté ensuite 1 heure au bain-marie. Après distillation de l'alcool sous pression réduite, etc., il a été

obtenu 4,9 gr. d'oxime, se solidifiant par refroidissement, et qui ont été recristallisés dans l'alcool 70 %. Les cristaux prismatiques durs, incolores, ont pour p. de f. = 103,5—104°.

$[\alpha]_D = -78,59^0$  (chloroforme,  $c = 8,85$ );  $-69,14^0$  (alcool méthylique,  $c = 8,84$ ).

4,090 mgr. subst. ont donné 11,445 mgr.  $\text{CO}_2$  et 3,960 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$

4,405 mgr. subst. ont donné 0,2352  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (24°; 733 mm.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ON}$  Calculé C 76,53 H 10,71 N 5,96%

Trouvé „ 76,32 „ 10,83 „ 5,92%

4,280 mgr. de subst. ont donné 0,470  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_4$  (18°; 728,5 mm.) soit 1,045 OH

Les essais d'obtention d'une semicarbazone de la cédranone, soit au moyen d'acétate de semicarbazide, soit au moyen de semicarbazide en milieu pyridiné, soit par déplacement de l'acétone de sa semicarbazone, ont été infructueux.

*Cédranone à partir du cédrène naturel.* La préparation de cédranone a été effectuée identiquement à partir de deux fractions de cédrène naturel,  $\alpha_D = -59,28^0$  et  $-66,54^0$ , sur 100 gr. de chacune. Elle a été réalisée avec la demi proportion de réactif oxygénant, de manière à ce que dans une première phase, une fraction importante d'hydrocarbure demeure. Cette fraction (40,9 gr. et 32,7 gr.) présente dans les deux cas sensiblement les mêmes caractères. Voici ceux de la première:

p. d'éb. = 89—90°/1,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,9342$ ;  $n_D^{20} = 1,49834$ ;  $\alpha_D = -71,30^0$ .

La cédranone obtenue par distillation présente les caractères suivants:

1) p. d'éb. = 110—112°/1,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,9997$  à 1,003;  $n_D^{20} = 1,50160$  à 1,50222;  $\alpha_D = -49,60^0$  à  $-54,20^0$ .

2) p. d'éb. = 110—112°/1,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,9999$  à 1,0004;  $n_D^{20} = 1,50009$  à 1,50081;  $\alpha_D = -65,35^0$  à  $-67,70^0$ .

L'ensemble des fractions non transformées a été traité pour oxygénation complète et a donné 87,5 % de cédranone:

p. d'éb. = 110—112°/1,2 mm.;  $d_4^{20} = 1,003$ ;  $n_D^{20} = 1,49950$  à 1,49978;  $\alpha_D = -74,56^0$  à  $-75,46^0$ .

L'action du mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique, en l'absence d'eau oxygénée a été examinée aux dépens de la préparation de cédrène  $\alpha_D = -66,54^0$ . 50 gr. de cette fraction ont donné, après distillation sur sodium, 38 gr. de cédrène:

p. d'éb. = 89—90°/1,2 mm.;  $n_D^{20} = 1,4985$ ;  $\alpha_D = -70,70^0$  à  $-69,94^0$   
et 5 gr. une fraction:

p. d'éb. = 92—93°/1,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,9381$ ;  $n_D^{20} = 1,5013$ ;  $\alpha_D =$  inactive.

La proportion des résidus indistillables demeurés après la première distillation de cédranone ou de cédrène traité sans eau oxygénée, rapportée à 100 gr. d'hydrocarbure mis en oeuvre varie beaucoup:

cédrène artificiel = 6 gr.; cédrène naturel I = 19 gr.; cédrène naturel II = 20,2 gr.;  
cédrène récupéré traité = 8 gr.; cédrène traité sans oxydant = 12 gr.

15 gr. de chacune des trois préparations de cedranone ont été transformés en oximes, donnant 16,0 gr.; 16,1 gr.; 15,8 gr. d'huiles brun clair. La troisième a cristallisé en une nuit, les deux premières après 6 et 4 jours à 4—9°. 5 gr. de chacune des préparations d'oximes ont été exprimés sur plaque poreuse et les fractions solides ont été recristallisées dans l'alcool à 70 % puis dans l'éther de pétrole p. d'éb. = 60—80°.

Les pouvoirs rotatoires des fractions liquides récupérées des plaques poreuses ont été mesurés :

$[\alpha]_D$  I: - 45,78°; II: - 54,84°; III: - 58,11°, toutes dans l'alcool méthylique à  $c=8,8$ .

Par la chromatographie de la première fraction d'oximes liquides, en solution benzénique, sur alumine *Brockmann* standardisée, et par élution avec l'alcool, nous avons obtenu des fractions d'activité rotatoire croissante, la plus basse étant :

$$[\alpha]_D = -41,56^\circ$$

et la plus élevée

$$[\alpha]_D = -67,44^\circ.$$

Les fractions solides sont toutes constituées d'oxime p. de f. = 103,5—104°;  $[\alpha]_D = -69,15^\circ$  (alcool méthylique;  $c = 8,67$ ); -78,85° (chloroforme;  $c = 8,89$ ) satisfaisant à l'essai de mélange avec la préparation obtenue du cédrène artificiel.

*Action de l'acide sulfurique concentré sur le cédrène naturel.* 225 gr. de cédrène naturel (intermédiaire II;  $\alpha_D = -65,82^\circ$ ) ont été introduits en l'espace d'une heure dans 225 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 66° Bé., en agitant vivement et en maintenant la température entre 2 et 5°. Le mélange a pris immédiatement une coloration rouge framboise et est devenu visqueux. L'agitation a été poursuivie encore une heure, sans réchauffement. Le mélange placé dans un décanteur à robinet a été abandonné une nuit à 2—5°. Le lendemain la couche sulfurique a été décantée et la fraction insoluble lavée par deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré froid. La solution mère et les lavages sulfuriques ont été lavés à deux reprises par 50 cm<sup>3</sup> chaque fois de tétrachlorure de carbone, et les extraits ont été joints à la fraction décantée puis l'ensemble lavé à neutralité. Il a été obtenu 95 gr. de fraction insoluble.

Les solutions sulfuriques réunies ont été versées en agitant sur 1500 gr. de glace finement broyée. La masse a été abandonnée au réchauffement spontané jusqu'à fusion de la glace. Le lendemain, le liquide opalin et le magma pâteux rose chair obtenus ont été soumis ensemble à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Il a été obtenu 35 gr. d'une huile jaune mobile, volatile, et le résidu organique non volatil s'est pris par refroidissement en un bitume noir.

*Déshydro-cédrène.* L'huile isolée a été rectifiée une première fois dans un ballon *Claisen*, ensuite dans une colonne *Widmer* de 20 tores, sur 2 gr. de sodium, en atmosphère d'azote. Il a été obtenu 23,5 gr. d'un produit homogène à la distillation, possédant les caractères suivants :

$$p. \text{ d'éb.} = 88^\circ/1,8 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9438; n_D^{20} = 1,52221; \alpha_D = +6,20^\circ.$$

3,585 mgr. subst. ont donné 11,685 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,520 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	Calculé	C 89,03	H 10,97%
	Trouvé	,, 88,89	,, 10,98%

et se présentant comme une huile jaune or, mobile.

0,2 gr. en solution dans 1 cm<sup>3</sup> de chloroforme, additionnés de 0,2 cm<sup>3</sup> de solution chloroformique de brome à 1 % ont donné presque immédiatement une coloration fleur de pêche, devenant rapidement rouge cerise très intense et prenant ensuite, en l'espace de 15 min. la teinte et l'intensité de teinte de la solution aqueuse saturée de permanganate de potassium. En l'espace d'une nuit, la coloration vire au bleu-violet foncé.

Lorsque l'acide acétique est substitué au chloroforme, la progression est la même, mais sur un fond de teinte cuivrée.

L'addition d'un excès de brome provoque un vif dégagement d'acide bromhydrique; en solution acétique, il précipite un goudron épais, noirâtre et le liquide passe au vert brun clair.

Ce déshydro-sesquiterpène est aisément oxydable à l'air. Quelques heures d'exposition dans le laboratoire le transforment en une résine jaune pâle, dure.

*Dihydro-déshydro-cédrène.* 10 gr. de déshydro-cédrène ont été hydrogénés en présence de 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et de 30 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, au contact de 5 gr. de Pt(O<sub>2</sub>) Adams, à 60°, à la pression atmosphérique. L'absorption de l'hydrogène a cessé après 1380 cm<sup>3</sup> (20°, 730 mm.), une addition de 2 gr. de catalyseur très actif n'a entraîné aucune absorption nouvelle; l'adjonction de 5 gr. de déshydro-sesquiterpène a entraîné l'absorption de 680 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, à la même vitesse que précédemment, soit 50 % en 14 min., 75 % en 23 min., 90 % en 35 min. et la totalité en 85 min. Le produit d'hydrogénation, distillé, était sensiblement homogène:

p. d'éb. = 84°/1,3 mm.;  $d_4^{20} = 0,9280$ ;  $n_D^{20} = 1,49660$ ;  $\alpha_D = -2,30^\circ$ .

3,315 mgr. subst. ont donné 10,710 mgr. CO<sub>2</sub> 3,540 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Calculé C 88,16	H 11,85%
	Trouvé „ 88,11	„ 11,95%

Ce sesquiterpène colore intensément en jaune brun la solution chloroformique de tétranitro-méthane. Il se comporte au contact de la solution chloroformique de brome de la même façon que sa substance mère, avec la même vivacité et avec la même intensité de teintes; en présence d'un excès de brome, le dégagement d'acide bromhydrique est torrentueux. Il s'oxyde très aisément à l'air en donnant une résine blonde. Il n'attaque que très lentement la solution alcaline de permanganate alcalin.

*Nitroso-chlorures.* 2 gr. de déshydro-cédrène ont été additionnés à -10/-5° de 4 gr. de nitrite d'éthyle et, en agitant bien, en l'espace de 15 minutes, de 3 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Dès le début le liquide est devenu brun-vert et un dépôt brun clair s'est fait sur les parois du ballon. Après 15 minutes d'agitation supplémentaire, 5 cm<sup>3</sup> d'eau glacée ont été ajoutés. Il a précipité 2,20 gr. d'un produit grumeleux, brun marron, qui n'a pu être cristallisé en un produit défini.

2 gr. de dihydro-déshydro-cédrène ont été traités de la même manière. Dès le début, le liquide est devenu bleu outremer foncé et, après l'addition des 2 premiers cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique, cette teinte a viré au vert émeraude. Par addition d'eau, une huile vert-bleu

foncé a précipité; elle est devenue brune en l'espace d'une demi-heure cependant que se formait (à  $-5/-2^{\circ}$ ) une poudre grenue blanc-crèmeux. Purifiée par dissolution dans le benzène et précipitation par l'éther de pétrole, la poudre devenue blanche se décomposait à  $70-80^{\circ}$ , en brunissant, sans fondre. L'huile possédait une odeur forte, tenace, camphrée, la poudre était inodore. Le liquide libérait l'iode de la solution d'iode de potassium et précipitait du chlorure d'argent de la solution alcoolique de nitrate.

*Iso-cédrene.* La fraction d'hydrocarbures insoluble dans l'acide sulfurique a été distillée sur 3 gr. de sodium dans une colonne *Widmer* de 30 tores. 60 % étaient un corps homogène dans ces conditions, le reste en différait peu. La fraction majeure avait pour caractères:

p. d'éb. =  $93^{\circ}/2,3$  mm.;  $d_4^{20} = 0,9231$ ;  $n_D^{20} = 1,49282$ ;  $\alpha_D =$  inactive.

3,975 mgr. subst. ont donné 12,815 mgr.  $CO_2$  et 4,180 mgr.  $H_2O$

$C_{15}H_{21}$     Calculé C 88,16    H 11,85%

          Trouvé    „ 87,93    „ 11,76%

Traité par la solution chloroformique de brome, ce sesquiterpène la décolore; en présence d'un excès de brome, il se dégage abondamment de l'acide bromhydrique. Il décolore paresseusement la solution de permanganate de potassium.

10 gr., dissous dans le mélange de 20  $cm^3$  d'acide acétique et 30  $cm^3$  d'acétate d'éthyle, ont été traités à  $60^{\circ}$  par l'hydrogène en présence de 5 gr.  $Pt(O_2)$  *Adams*. Il a été absorbé 61  $cm^3$   $H_2$  ( $20^{\circ}$ , 730 mm.) alors que la saturation d'une liaison éthénoïdique eût exigé 1230  $cm^3$ . L'addition d'une nouvelle quantité (2 gr.) de catalyseur très actif n'a provoqué aucune nouvelle absorption d'hydrogène.

*Essai de déshydrogénation au sélénium du dihydro-déshydro-cédrene.* 13,4 gr. issus d'une nouvelle préparation ont été chauffés 24 heures à  $275-300^{\circ}$ , en présence de 22 gr. de sélénium, de la manière usuelle. Il a été récupéré 12,4 gr. de sesquiterpène en partie isomérisé en un produit distillant 1 à  $2^{\circ}$  plus haut, plus réfringent, possédant la dispersion de réfraction d'un produit monoéthénoïdique:

p. d'éb. =  $94^{\circ}/2$  mm.;  $d_4^{20} = 0,9273$ ;  $n_C^{20} = 1,49651$ ;  $n_D^{20} = 1,49942$ ;  $n_F^{20} = 1,50648$ ;  
 $n_F - n_C \times 10^4 = 99,7$ ;  $\delta = 107,5$ ; R.M.<sub>D</sub> = 64,70.

*Fractions dextrogyres d'essence de cèdre.* Après rectifications systématiques, il a été obtenu 65 gr. de fractions plus dextrogyres que  $10^{\circ}$  (voy. plus haut), décolorant le brome en solution chloroformique et donnant une intense coloration vert-jaunâtre au contact de la solution chloroformique de tétranitro-méthane.

3,565 mgr. subst. ont donné 11,325 mgr.  $CO_2$  et 3,670 mgr.  $H_2O$

$C_{15}H_{24}$     Calculé C 88,16    H 11,85%

          Trouvé    „ 88,12    „ 11,71%

*Tétrahydro-sesquiterpènes.* 9,5 gr. de fraction  $\alpha_D = +22,05^{\circ}$ , dissous dans 50  $cm^3$  d'acide acétique, ont été hydrogénés au contact de 3 gr.  $Pt(O_2)$  *Adams*. Il a été absorbé 2590  $cm^3$   $H_2$  ( $20^{\circ}$ , 730 mm.) (calculé,  $C_{15}H_{24}$ ,  $\sqrt{2} = 2330$   $cm^3$ ), dont 50 % en 19 min., 75 % en 42 min.

90 % en 75 min. et la totalité en 110 min. Le produit hydrogéné a été distillé sur sodium, dans une colonne *Widmer* de 20 tores:

p. d'éb. = 98—98,5<sup>0</sup>/2,1 mm.;  $d_4^{20} = 0,9067$ ;  $n_D^{20} = 1,48812$ ;  $\alpha_D = +9,52^{\circ 152}$   
 3,950 mgr. subst. ont donné 12,425 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,770 mgr. H<sub>2</sub>O  

C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	Calculé C	86,45	H	13,55%
Trouvé „	„	86,58	„	13,51%

Ce produit n'a pas donné de réaction apparente au contact des solutions chloroformiques de brome et de tétranitro-méthane.

*Déshydrogénation des fractions D.* 10,5 gr.  $\alpha_D = +16,45^{\circ}$ , ont été traités avec 12 gr. de sélénium 24 heures à 290—320<sup>0</sup>, sous un léger courant d'anhydride carbonique. Après le traitement habituel, il a été obtenu 8,25 gr. de liquide bleu et l'azulène a été séparé par le traitement phosphorique coutumier. Il a été obtenu 8 gr. de fraction non azulénique, dont la distillation n'a pas séparé de produit aromatique.

Cette fraction a été soumise à une nouvelle tentative de déshydrogénation, menée identiquement. Il a été ainsi obtenu au cours de ces deux traitements 0,016 et 0,018 gr. d'azulène brut dont l'ensemble a été purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine *Brockmann* en milieu cyclohexanique, le chromatogramme étant développé par le même dissolvant. Il a été obtenu 0,018 gr. d'azulène pur, bleu foncé. 0,015 gr. ont été transformés en trotylate, et il a été obtenu 0,013 gr. de trotylate du S-gaïazulène, en aiguilles bleu-noir, p. de f. = 86—87<sup>0</sup> (essai de mélange: p. de f. = 86—86,5<sup>0</sup>).

*$\alpha$ -Patchoulène et déshydrogénation.* 200 gr. d'essence de patchouly de Sumatra,  $d_4^{20} = 0,9680$ ;  $n_D^{20} = 1,5100$ ;  $\alpha_D^{20} = -57,40^{\circ}$ , ont été distillés dans une colonne *Widmer* à 20 tores. La redistillation systématique des fractions de sesquiterpènes (40 % de l'essence) a donné, après une dernière opération effectuée sur sodium, 31 gr. d' $\alpha$ -patchoulène:

p. d'éb. = 112—116<sup>0</sup>/6 mm.;  $d_4^{20} = 0,9363$ ;  $n_D^{20} = 1,50370$ ;  $\alpha_D = -49,50^{\circ}$   
 4,300 mgr. subst. ont donné 13,875 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,525 mgr. H<sub>2</sub>O  

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Calculé C	88,15	H	11,85%
Trouvé „	„	88,00	„	11,77%

La solution chloroformique de ce sesquiterpène donne au contact de celle de brome, immédiatement, une coloration rouge cerise intense, virant au bleu-violet foncé.

11,3 gr. d' $\alpha$ -patchoulène et 13,5 gr. de sélénium ont été chauffés 24 heures de 290 à 310<sup>0</sup>. La coloration bleu intense de l'azulène est apparue dès que la température est parvenue à 260<sup>0</sup>. Après la série de traitements habituelle, il a été obtenu 0,785 gr. d'azulène, soit 7 %<sup>153</sup>).

0,2 gr. ont été traités par le trinitro-toluène. Il a été obtenu 0,25 gr. d'aiguilles violet noir p. de f. = 88—88,5<sup>0</sup> après cristallisation dans l'alcool absolu, et dont le mélange avec le trotylate du S-gaïazulène préparé à partir du gurjunène déshydrogéné au soufre ne montre pas de dépression du p. de f.

0,1 gr. ont été transformés en picrate p. de f. = 121—122° (cristallisé dans l'alcool absolu), mais le mélange de ce picrate avec celui du S-gaïazulène p. de f. = 121—122° fond à 113—115°.

L'azulène a été alors régénéré de 0,2 gr. de trotylate par décomposition en présence de cyclohexane dans une colonne d'alumine *Brockmann*. 0,1 gr. d'azulène obtenu ont donné un picrate p. de f. = 121—122° ne présentant pas de dépression du p. de f. en mélange avec le picrate de S-gaïazulène.

0,1 gr. ont été transformés en trinitro-benzénate p. de f. = 133—135°, différant donc du trinitro-benzénate de S-gaïazulène qui fond à 151—151,5°. Cependant l'azulène répond à la formule  $C_{15}H_{18}$ :

3,905 mgr. subst. ont donné 8,770 mgr.  $CO_2$  et 1,840 mgr.  $H_2O$

4,555 mgr. subst. ont donné 0,4126  $cm^3$   $N_2$  (18°; 734,5 mm.)

$C_{21}H_{21}N_3O_6$  Calculé C 61,28 H 5,15 N 10,22%

Trouvé „ 61,25 „ 5,27 „ 10,27%

Toutefois un trinitro-benzénate de Se-gaïazulène obtenu après déshydrogénation de l' $\alpha$ -gurjunène par le sélénium avait p. de f. = 161—162° (*Pfau*, résultat inédit) et son mélange à parties égales avec le trinitro-benzénate de S-gaïazulène avait p. de f. = 135—139°.

Le produit de déshydrogénation de l' $\alpha$ -patchoulène par le sélénium est un mélange de S-gaïazulène et de Se-gaïazulène.

La déshydratation de l'alcool  $C_{15}H_{26}O$ ; p. de f. = 56° de l'essence de patchouly est particulièrement aisée et une manipulation imprudente de l'essence peut souiller l' $\alpha$ -patchoulène dont les caractères mais non la structure sont voisins de ceux du sesquiterpène de déshydratation. 45 gr. d'alcool, agités 30 min. avec 90 gr. d'acide formique à 85% donnent, après rectification sur sodium, 38 gr. d'un patchoulène<sup>154</sup>):

p. d'éb. = 95°/2mm;  $d_4^{20} = 0,9327$ ;  $n_D^{20} = 1,4979$ ;  $\alpha_D = -37,80$ ; R.M.<sub>D</sub> = 64,41,

mais ce sesquiterpène ne donne au contact de solution chloroformique de brome qu'une coloration rouge cerise clair, et traité par le soufre, ou, à 300—400°, par le nickel *Raney*, il ne fournit ni azulène, ni naphthalène.

*Tétrahydro-gaïène*. Le gaïène a été obtenu à partir du xanthogénate de gaiol<sup>155</sup>). 20 gr. ont été hydrogénés au contact de 5 gr. de  $Pt(O_2)$  *Adams* et de 30  $cm^3$  d'acétate d'éthyle. Lorsque l'hydrogénation s'est ralentie considérablement, 20  $cm^3$  d'acide acétique ont été ajoutés, puis, à deux reprises 2,5 gr. de catalyseur récemment réactif. En 24 heures il a été absorbé 4790  $cm^3$   $H_2$  (19°, 734 mm.) (théorique: 4900  $cm^3$ ). Le produit a été rectifié sur sodium et possédait les caractères suivants<sup>156</sup>):

p. d'éb. = 90—91°/1,4 mm.;  $d_4^{20} = 0,8812$ ;  $n_D^{20} = 1,47965$ ;  $\alpha_D = +8,44°$ ; R.M.<sub>D</sub> = 67,08 (calculé = 67,07).

*Absorption dans l'ultra-violet du cédrène, du dihydro-cédrène, du cédrool*. Elle a été observée sur des solutions hexaniques, aux concentrations suivantes: cédrène = 0,16 et 0,84 gr./l.; dihydro-cédrène = 0,84 gr./l.; cédrool = 4,28 et 15,6 gr./l. (v. graphique p. 326).



*Diffusion Raman.* La précision des mesures est de l'ordre de 2 à 3  $\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement micro-photométrique a été vérifié par la comparaison avec l'arc au fer. L'intensité des lignes a été obtenue en soustrayant l'intensité du fond continu de l'intensité totale. Les intensités ont été rapportées à celle de l'effet de fréquence avoisinant 1660  $\text{cm}^{-1}$  égale à 20, et, chez les corps saturés à l'effet de la vibration de déformation de  $\text{CH}_2$  avoisinant 1440  $\text{cm}^{-1}$ .

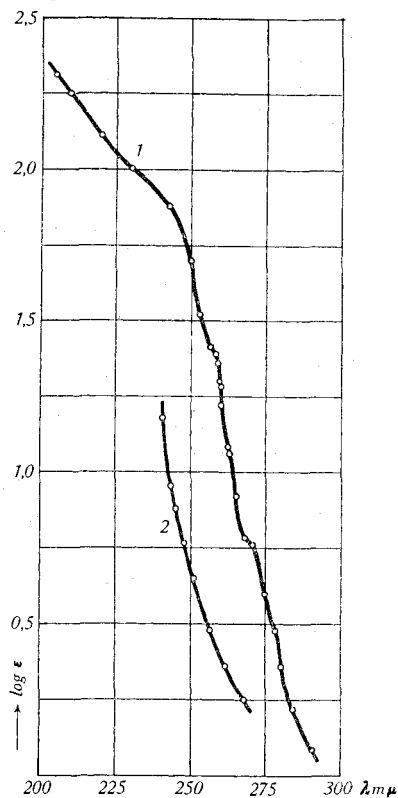


Fig. 1. 1 = Cédrenes. 2 = Cédrol.

La lumière a été filtrée par une solution de nitrite de sodium additionnée de rhodamine 5G extra (dont la fluorescence s'étend hors du domaine de diffusion *Raman* utilisée). La durée des poses a été de 20 à 30 heures pour les hydrocarbures. Dans le cas du déshydrocédrene, les effets peu intenses ont été éliminés dans le domaine d'absorption propre à ce produit. Le spectre de la fraction D hydrogénée a dû être déterminé en solution dans le tétrachlorure de carbone, faute de disposer d'une quantité suffisante de substance. De ce fait les effets peu intenses n'ont pu être enregistrés. Celui du cédrol a été observé sur une solution dans le même dissolvant.

Le tableau ci-contre figure les mesures effectuées sur les substances cédréniques, et, pour comparaison sur l' $\alpha$ -patchoulène et sur le tétrahydro-gaïène. Nous avons reproduit à côté les spectres des décalanes, de la trans- $\beta$ -décalone<sup>157</sup>), du tétrahydro- $\alpha$ -dicyclo-pentadiène<sup>158</sup>), relevés dans la littérature.

Cédrène artificiel ( $\alpha$ -cédrène)	Cédrène naturel I	Cédrène naturel II	Dihydro-cédrène artificiel	Dihydro-cédrène naturel
186,2	190,5	188,4	188,6	189,2
254,3	254,3	249,3	252,5	236,1
307,5	307,5	305,5	304,7	306,3
356,1	—	354,5	363,5	359,2
389,2	396,7	384,6	—	388,2
—	—	—	—	404,2
436,2	438,3	432,6	439,4	441,2
482,2	486,5	486,5	483,3	483,1
525,4	532,8	528,8	536,5	526,2
565,8	568,15	565,14	566,12	566,6
—	585,8	586,12 bd.	—	—
610,2	604,2	604,1	603,5	601,2
—	628,3	—	631,7	638,4
654,2	655,3	655,3	665,2	—
697,3	690,3	690,4	—	—
734,9	735,14	731,10	720,12	722,7
783,7	778,8	776,11	764,4	767,2
820,5	817,4	813,6	814,5	810,2
855,2	856,2	842,3	845,4	838,2
—	880,4	880,4	872,3	870,2
913,4	904,5	911,7	909,4	899,3
937,6	936,8	930,12	934,8	931,6
960,2	960,4	955,9	960,7	962,6
993,3	999,5	994,7	984,5	985,3
1030,3	1026,3	1025,5	1030,5	1012,3
1064,3	1065,5	1061,6	1061,7	1075,7
—	—	1095,1	—	—
1106,3	1105,5	1107,4	1105,6	1105,3
1134,6	1135,4	1127,5	1135,5	1126,2
—	—	1142,6	—	—
1163,4	1170,3	1161,7	1160,7	1163,4
1189,2	1189,4 bd.	1189,3	1172,4	1185,5
1218,3	1220,5	1221,6	—	1210,8
1231,3	1236,4	1232,6	—	1242,6
—	—	—	1257,4	—
1280,4	1271,3	1286,6	—	1277
1292,3	1292,2	—	1287,9	1293 } 6 bd.
—	—	—	—	1303
1347,5	1346,6	1340,7	1346,7	1351,6
1376,6	1372,6	1375,6	1374,8	—
1438,17	1433,20	—	—	—
—	—	1445,29	1445,22	—
1456,18	1455,27	1454,20	1455,20	1453,20 bd.
—	1630,14	1630,14	—	—
1663,20 bd.	1664 $\pm$ 5,20 bd.	1662 $\pm$ 5,20 bd.	—	—

Cédrène artificiel (α-cédrène)	Cédrène naturel I	Cédrène naturel II	Dihydro-cédrène artificiel	Dihydro-cédrène naturel
2867,33	2875,28	—	2875,40	2860,40
—	—	2886,35	—	—
2906,34	—	2905,40	—	2903,42
—	2925,27	2925,40	2925,45	2923,44
2946,33	2946,20	2945,35	—	2937,42
3028,10	3034,25	3045,15	3040,35	—

Iso-dihydro-cédrène	Déshydro-cédrène	Cédrol	Cédranone	α-Patchou-lène	Fraction D
—	—	—	—	—	—
—	—	—	191,3	—	—
245,3	—	—	265,4	—	249,3
290,1	—	—	—	—	—
316,1	—	306,6	—	—	307,4
—	—	—	347,8	—	—
—	—	—	—	—	356,2
380,2	—	398,8	389,7	—	386,3
405,2	—	—	—	—	—
420,7	—	436,5	440,6	—	438,4
471,3	—	—	477,8	—	486,3
532,6	—	—	—	—	526,3
—	—	—	554,12	566,5	567,8
588,1	—	—	—	587,8	589,9
—	—	600,8	610,3	616,4	611,7
645,1	—	628,7	—	—	—
682,6	—	698,9	685,8	—	695,2
701,3	—	—	—	—	—
740,1	—	727,11	—	738,4	738,2
758,1	—	780,11	760,12	784,3	784,6
801,1	825,1	—	805,3	—	815,2
—	—	—	856,6	855,4	855,3
—	865,3	869,8	—	—	885,2
904,2	914,2	905,7	—	—	911,3
933,4	—	—	—	942,3	935,7
960,4	—	963,11	956,13	—	960,5
—	—	1000,9	1003,3	999,5	999,4
1032,3	—	1028,4	—	—	—
1072,7	—	1054,3	—	1075,2	1063,4
—	—	—	—	1094,8	1094,3
1102,2	—	1107,8 bd.	1116,12	—	—
—	—	—	1135,8	1134,8	1133,5
—	—	—	—	1143,7	1143,6
1161,6	—	1158,3	1162,5	—	1163,5

Iso-dihydro-cédrene	Déshydro-cédrene	Cédrol	Cédranone	$\alpha$ -Patchou-lène	Fraction D	
1180,4	—	1176) 1195)	7 bd.	1184,6	1187,8	1187,7
—	—	—	—	—	—	1223,4
1248,10	—	—	—	—	1243,7	1237,3
—	—	1263,5	—	—	1258,2	—
1270,8	—	—	—	—	—	1282,3
1292,8	—	1292,10	1303,2	—	1292,6	1292,4
—	1326,4	—	—	—	—	—
1352,10	—	1345,9	1345,3	—	1341,5	1341,3
—	1385,8	1377,8	1365,3	—	1377,8	1377,4
—	—	—	1406,20	—	1401,4	—
—	1436,7	1431,20	—	—	1436,12	1436,22
1445,14	1445,8	—	1455,21bd.	—	—	—
1455,20	1451,9	1457,22	—	—	1462,15	1458,21
—	1522,1	—	—	—	—	—
—	1572,5	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1607,9
—	1621,19	—	—	—	1633,20	1633,11
—	1648,22	—	—	—	1644,12	—
—	—	—	—	—	—	1664 $\pm$ 5,20 bd.
—	—	—	1703,13	—	—	—
—	2873,25	2873,35	2873,35	—	—	2870,28
2849,30	—	—	—	—	—	—
2870,32	2900,26	—	—	—	—	2909,34
2903,40	2917,29	2922,33	—	—	2920,21	—
—	2937,29	2948,30	2941,34	—	—	2945,32
2942,36	—	2950,30	—	—	—	2953,30
—	—	3038,25	3038,7	—	3040,30	—

Fraction D hydrogénée	Tétrahydro-gaïène	Décalanes	Trans- $\beta$ -décalone	Tétrahydro- $\alpha$ -dicyclo-penta-diène
—	—	150,0	—	—
—	—	180,0	182,0	171,2
—	—	294,0	270,0	273,0
—	327,2	329,0	—	319,0
—	—	—	372,4	—
—	394,2	375,1	396,2	—
—	—	406,5	—	—
—	437,3	446,1	437,0	443,0
—	452,3	—	—	—
—	483,1	491,5	483,2	—
—	—	—	515,5	504,0
—	—	—	—	536,0
—	548,3	547,0	553,1	—

Fraction D hydrogénée	Tétrahydro- gaïène	Décalanes	Trans-β- décalone	Tétrahydro-α- dicyclo-penta- diène
594,6	577,2	595,3	—	—
—	600,1	—	—	610,2
—	630,3	—	—	—
—	—	684,0	660,1	—
—	704,4	—	—	698,4
—	746,1	740,3	739,6	710,1
—	—	751,1	770,0	—
780,13	792,2	798,1	792,0	789,4
—	818,2	—	831,1	832,0,5
—	852,4	848,4	856,1	—
—	—	875,2	—	876,4
—	923,2	930,0	915,1	918,5
—	958,5	—	948,0	952,11
—	976,2	970,11	968,2	976,3
988,13	—	988,1	—	—
1033,7	—	1012,0	1028,0	1014,11
—	—	1046,2	—	—
—	—	1056,2	1051,1	1060,3
—	1088,4	1079,0	1070,2	—
—	—	1088,1	—	—
—	—	1124,2	1129,6	1119,3 bd.
—	—	1144,0	—	—
—	1166,4	1162,2	1167,2	—
—	1176,5	—	1178,2	1175,3
—	1204,2	—	1217,2	1212,0
—	1236,2	1234,0	—	—
1244,8	1245,2	1242,0	—	—
—	—	1254,2	1250,4	—
—	1275,6	1273,2	—	1296,2
—	1313,7	—	1318,0	—
—	1356,6	1348,5	—	1332,2
—	—	1359,5	1362,6	—
—	—	—	1386,0	—
—	—	—	1417,0	—
1444,13	—	1444,6	1441,6	1449,4
1454,13	1450,20	1451,0	1447,0	—
1465,13	1463,20	—	—	1478,2
—	—	—	1710,4 bd.	—
—	—	2655,1	2842,8	—
—	2865,41	2855,8	—	2867,3
2881,36	2890,40	2890,0	—	2895,6
2912,40	2911,41	—	—	—
—	—	2920,8	2930,2	—
—	2945,41	2936,8	2946,2	2946,10
2951,40	—	—	—	—

## Caractères réfractométriques

	formule	$d_{4}^{20}$	$n_{D}^{20}$	$n_{F}^{20}$	$n_{F}^{20} - n_{C}^{20} \times 10^4$	$\delta$	$RM_{D}$	$EM_{D}$	$RM_{F} - RM_{C}$	$E\Sigma$ disp.
Déshydro-cédrene . . . . .	$C_{15}H_{22} 2$	0,9438	1,51810	1,52221	1,53239	149,0	65,36	+ 1,43	1,50	+ 30,4 %
Cédrene artificiel . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9337	1,49530	1,49822	1,50524	106,5	64,20	- 0,20	1,07	+ 1 %
Cédrene naturel I . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9338	1,49789	1,50081	1,50788	106,9	64,40	0,00	1,09	+ 3 %
Cédrene naturel II . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9341	1,49834	1,50127	1,50837	107,4	64,44	+ 0,04	1,10	+ 4 %
Cédrene réc. ox. $H_2O_2$ . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9342	1,49551	1,49834	1,50519	106,7	64,10	- 0,30	1,05	- 1 %
Dihydro-déshydro-cédrene . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9280	1,49372	1,49660	1,50359	98,7	64,35	- 0,05	1,09	+ 3 %
Iso-cédrene . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9231	1,48995	1,49282	1,49979	98,4	64,04	- 0,36	1,09	+ 3 %
$\alpha$ -Patchoulène . . . . .	$C_{15}H_{24} 1$	0,9363	1,50094	1,50370	1,51039	98,5	64,54	+ 0,14	1,03	- 3 %
Fraction D . . . . .	$C_{15}H_{24} 2$	0,9402	1,51109	1,51446	1,52254	115,5	65,43	- 0,71	1,21	+ 1 %
Dihydro-cédrene artificiel . . . . .	$C_{15}H_{26}$	0,9262	1,48890	1,49153	1,49780	89,0	64,54	- 0,43	1,00	- 1 %
Dihydro-cédrene naturel . . . . .	$C_{15}H_{26}$	0,9235	1,49105	1,49359	1,49979	87,5	64,96	+ 0,11	0,98	- 3 %
Iso-dihydro-cédrene arti- ficel . . . . .	$C_{15}H_{26}$	0,9028	1,48061	1,48312	1,48912	84,8	65,25	+ 0,38	0,98	- 3 %
Iso-dihydro-cédrene na- turel . . . . .	$C_{15}H_{26}$	0,9022	1,48045	1,48290	1,48885	84,0	65,27	+ 0,41	0,97	- 4 %
Tétrahydro-fraction D . . . . .	$C_{15}H_{28}$	0,9067	1,48568	1,48812	1,49403	83,5	66,16	- 0,91	0,96	- 5 %
Tétrahydro-gaïène . . . . .	$C_{15}H_{28}$	0,8812	1,47719	1,47960	1,48543	82,4	67,08	+ 0,01	1,01	0
Cédranone (ex. céd. art.) . . . . .	$C_{15}H_{24}O$	1,0024	1,49604	1,49982	1,50589	98,5	64,50	- 0,38	1,08	+ 8 %

*Parachors.* Les parachors ont été calculés à partir des valeurs de tension superficielle déterminées par la méthode d'ascension capillaire. Les valeurs ont été calculées sur la base des incréments de *Sugden*, sans tenir compte des incréments de cyclisation.

	$\gamma t$	$t^0$	P. obs.	P. calc.	Dif- férence
Cédrène artificiel .	32,92	16,5 <sup>0</sup>	521,9	505,6	16,3
Cédrène naturel I	33,66	16,5	524,7	505,6	19,1
Cédrène naturel II	33,08	16,5	522,2	505,6	16,6
Fraction D . . . .	38,80	18,3	541,3	528,8	12,5
Dihydro-cédrène .	31,84	23,0	530,4	516,6	13,8
Cédranone . . . .	36,75	16,5	538,9	525,6	13,3

*Caractères polarimétriques.* Les mesures de pouvoir rotatoire ont été effectuées par *Fr. Müller*, sous la direction de *H. Rupe*, pour les radiations monochromatiques usuelles.

	$\alpha$ -Cédrène	Cédrène naturel I	Cédrène naturel II	Fraction D
$[\alpha]_C^{20}$ . . . . .	- 71,32	- 47,89	- 56,96	+ 16,80
$[\alpha]_{Ca}^{20}$ . . . . .	- 82,33	- 55,26	- 65,82	+ 19,35
$[\alpha]_D^{20}$ . . . . .	- 91,30	- 61,49	- 73,13	+ 21,29
$[\alpha]_{Hg}^{20}$ . . . . .	- 109,52	- 74,00	- 88,20	+ 25,56
$[\alpha]_{Cu}^{20}$ . . . . .	- 129,52	- 87,58	- 104,53	- 29,94
$[\alpha]_F^{20}$ . . . . .	- 147,02	- 99,49	- 118,78	+ 33,76
$\lambda_0^2$ ( <i>Akermann</i> ) . . . . .	0,0524 <sub>9</sub>	0,0560 <sub>0</sub>	0,0570 <sub>6</sub>	0,0509 <sub>6</sub>
$\lambda_0^2$ ( <i>Schäfer</i> ) . . . . .	0,0533 <sub>0</sub>	0,0555 <sub>4</sub>	0,0563 <sub>1</sub>	0,0435 <sub>7</sub>
$K_0$ . . . . .	26,75	17,92	21,25	6,26
$\alpha_F/\alpha_C$ observé . . . . .	2,06 <sub>2</sub>	2,07 <sub>7</sub>	2,08 <sub>0</sub>	2,01 <sub>0</sub>
$\alpha_F/\alpha_C$ calculé . . . . .	2,05 <sub>9</sub>	2,07 <sub>9</sub>	2,08 <sub>6</sub>	2,05 <sub>0</sub>
$\alpha_F/\alpha_D$ observé . . . . .	1,61 <sub>8</sub>	1,62 <sub>0</sub>	1,58 <sub>6</sub>	1,61 <sub>0</sub>
$\alpha_F/\alpha_D$ calculé . . . . .	1,60 <sub>5</sub>	1,61 <sub>6</sub>	1,62 <sub>0</sub>	1,63 <sub>3</sub>
$[\alpha]_C$ calculé . . . . .	- 70,73	- 47,80	- 56,88	+ 16,49
$[\alpha]_C$ observé-calculé . . . . .	+ 0,59	+ 0,09	+ 0,08	+ 0,31
$[\alpha]_{Ca}$ calculé . . . . .	- 81,75	- 55,36	- 65,87	+ 19,04
$[\alpha]_{Ca}$ observé-calculé . . . . .	+ 0,58	- 0,10	- 0,05	+ 0,31
$[\alpha]_F$ calculé . . . . .	- 144,75	- 99,34	- 118,18	+ 33,78
$[\alpha]_F$ observé-calculé . . . . .	+ 1,27	+ 0,15	+ 0,30	- 0,02
$\nu_\alpha^2$ . . . . .	2,4054	2,4318	2,4702	2,2821
$\lambda_\alpha$ . . . . .	6448	6413	6363	6620
P.R.D. . . . .	147,7	151,8	152,0	149,4

Les valeurs  $K_0$  et  $\lambda_0^2$  de la formule classique de *Drude* ont été calculées par les équations d'*Akermann*<sup>159</sup>),  $\lambda_0^2$  l'a été aussi par la méthode de *Schäfer*<sup>160</sup>), dite « des valeurs limites » (Endgliederformel). Les valeurs de dispersion ont été calculées d'après les constantes d'*Akermann*. Celles des pouvoirs rotatoires ont été rétablies d'après la formule de *Drude*.

La longueur d'onde caractéristique  $\lambda_\alpha$  a été déduite de la formule de *Hagenbach*<sup>161</sup>) et le produit de dispersion rotatoire (P.R.D.) de *Rupe* en découle en multipliant cette valeur par  $\lambda_0$ .

Les radiations utilisées ont été isolées au moyen d'un dispositif à deux prismes de *Schmidt* et *Haensch*. Les symboles correspondent aux longueurs d'onde suivantes (en unités *Angstrom*):

C = H<sub>2</sub>, rouge (6563); Ca = Ca, orangée (6162); D = Na, jaune (centrée à 5893); Hg = Hg, verte (5460); Cu = Cu, indigo (5105); F = H<sub>2</sub>, bleue (4861).

#### RÉSUMÉ.

Le cédrène « artificiel », obtenu par la déshydratation du cédrole, est un sesquiterpène défini, possédant une liaison éthéroïdique endocyclique. Il reçoit le nom d' $\alpha$ -cédrène.

Le cédrène « naturel », extrait de l'essence de cèdre rouge d'Amérique par distillation fractionnée, est un mélange qui renferme notamment l' $\alpha$ -cédrène, son isomère possédant un groupe méthylène exo-cyclique ( $\beta$ -cédrène), et un mélange de sesquiterpènes bicycliques dont les structures sont apparemment très proches de celles des cédrènes.

L' $\alpha$ -cédrène donne avec un excellent rendement une nouvelle cétone dihydro-sesquiterpénique: la cédranone, lorsqu'on le traite par l'eau oxygénée en milieu d'acides sulfurique et acétique.

Le produit de la transformation de cédrènes, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, soluble dans l'acide, découvert par *Treibs*, est un déshydro-sesquiterpène ou un mélange de déshydro-sesquiterpènes.

L' $\alpha$ -cédrène pourrait être un diméthyl-2, 8-endo-isopropylidène-2, 5-bicyclo[0, 3, 5]décène-(8) (Diméthyl-2, 8-endo-isopropylidène-2, 5-octahydro-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10-azulène).

Nous adressons nos vifs remerciements à M. le Prof. *E. Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, qui a bien voulu mettre à notre disposition les spectrographes et leurs accessoires utilisés pour nos mesures, et nous faire bénéficier de son expérience dans leur emploi.

#### Bibliographie.

- 1) XXIème communication: *Helv.* **26**, 162 (1943).
- 2) *Semmler, Mayer*, *B.* **45**, 1384 (1912); cf. *Kimura*, *Ber. pharm. Ges.* **20**, 293 (1910).
- 3) *Glichitch, Naves*, *Chimie Industrie* **19**, 482 (1928); *Parfums de France* **7**, 86 (1929); voy. ég. *Huddle*, *J. Tennessee Acad. Sc.* **13**, 259 (1938).
- 4) *Juniperus virginiana* L.: *Chapman, Burgess*, *Soc.* **1896**, 140.
- 5) *Cupressus sempervirens* L.: *Ber. Schimmel*, **1910**, I, 43.
- 6) *Juniperus procera* Hochst.: *Ber. Schimmel*, **1911**, II, 105.



- <sup>7)</sup> *Juniperus polycarpus* Koch.: *Rutowski, Gussewa, Korolewa, Riechstoffindustrie* **9**, 161 (1933).
- <sup>8)</sup> *Juniperus sinensis* L.: *Kondo, J. Pharm. Soc. Japan* **1907**, 236; *So Uchida, J. Soc. chem. Ind. Japan* **32**, 100B (1928).
- <sup>9)</sup> *Juniperus exelsa* M. B. = *J. sabina* L. var. *taurica* Tall.: *Rutowski, Winogradowa, Trans. scient. chem. pharm. Inst. Moscou*, n<sup>o</sup> **17**, 146 (1927).
- <sup>10)</sup> *Cunninghamia Konishii* Hayata: *Ikeda, Fujita, J. Chem. Soc. Japan* **50**, 32 (1929).
- <sup>11)</sup> *Sciadopitys verticillata*: *Kawamura, Bull. Imp. Forestry Exp. Station Japan*, n<sup>o</sup> **31** (1931).
- <sup>12)</sup> *Pterodon Pubescens* Benth., *Borodichia virgilioides* H. Bk.: *Machado, da Silveira Peixoto, Riv. Soc. Bras. Quim.* **7**, 7, 15 (1938).
- <sup>13)</sup> Ess. absolue de lavande: *Volmar, Turkhauf, J. Pharm. Chim.* [8] **10**, 202 (1929); *voy. Parfums de France* **7**, 153 (1929).
- <sup>14)</sup> Ess. de cade, *Sonntag, Parfums de France* **17**, 7 (1939). Les caractères décrits et le p. de f. du glycol obtenu par oxydation ne correspondent nullement au cédrène.
- <sup>15)</sup> *Ber. Schimmel*, **1904**, II, 27.
- <sup>16)</sup> *Semmler, Mayer, B.* **45**, 1384 (1912).
- <sup>17)</sup> *Blumann, Schulz, B.* **64**, 1543 (1931).
- <sup>18)</sup> *Treibs, B.* **68**, 1045 (1935).
- <sup>19)</sup> *Naves, Perrottet, Helv.* **24**, 800 (1941).
- <sup>20)</sup> *Plattner, Kusserow, Kläui, Helv.* **25**, 1353 (1942).
- <sup>21)</sup> Déshydrat. pseudo-cédrol; *Semmler, Risse, B.* **45**, 1388 (1912).
- <sup>22)</sup> Réd. de la cédrénone du cédrène «naturel»; *Blumann, Schulz, B.* **64**, 1543 (1931).
- <sup>23)</sup> Réd. de la semicarbazone de la cédrénone du cédrène «artificiel»; *Blumann, Schulz, loc. cit.*
- <sup>24)</sup> Débromuration du produit de bromuration du cédrène «naturel»; *Ruzicka, van Melsen, A.* **471**, 53 (1929).
- <sup>25)</sup> *v. Soden, Rojahn, B.* **37**, 3353 (1904).
- <sup>26)</sup> *Semmler, Hoffmann, B.* **40**, 3521 (1907).
- <sup>27)</sup> *Deussen, J. pr.* [2] **117**, 295 (1927).
- <sup>28)</sup> *Ruzicka, van Melsen, loc. cit.*
- <sup>29)</sup> *Glichitch, Naves, Parfums de France* **7**, 86 (1929).
- <sup>30)</sup> *Treibs, B.* **68**, 1045 (1935).
- <sup>31)</sup> *Shu Kambara, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl.* **42**, 314B (1939).
- <sup>32)</sup> Réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore; *Semmler, Hoffmann, B.* **40**, 355 (1907).
- <sup>33)</sup> Réduction du pseudo-cédrol par la poudre de zinc; *Semmler, Risse, B.* **45**, 1387 (1912).
- <sup>34)</sup> Hydrogénation du cédrène «naturel» par Pt/H<sub>2</sub>; *ibid.*
- <sup>35)</sup> Hydrogénation du cédrène «artificiel» ex cédrol par Pt/H<sub>2</sub>; *Semmler, Mayer, Rosenberg, B.* **47**, 1030 (1914).
- <sup>36)</sup> Hydrogénation du cédrène «naturel» par Na/alcool amylique; *Deussen, J. pr.* [2] **117**, 295 (1927).
- <sup>37)</sup> Ex. cédrol.
- <sup>38)</sup> Distill. essence de *Juniperus virginiana*.
- <sup>39)</sup> Fraction du précédent non oxydée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- <sup>40)</sup> Par hydrogénation de <sup>37)</sup> et <sup>38)</sup> par Pt(O<sub>2</sub>)/H<sub>2</sub>.
- <sup>41)</sup> *Semmler, coll., B.* **40**, 3522 (1907); **45**, 355, 1384, 1553 (1912); **47**, 2558 (1914).
- <sup>42)</sup> *Blumann, Schulz, B.* **64**, 1541 (1931).
- <sup>43)</sup> *Treibs, B.* **68**, 1041 (1935).
- <sup>44)</sup> Cfr. *Ruzicka, van Melsen, A.* **471**, 54 (1929).
- <sup>45)</sup> *Treibs, B.* **70**, 2065 (1937).
- <sup>46)</sup> *Meerwein, Schoeller, Schuenk, Borgwardt, D.R.P.* 574838 (1932), *Frld.* **19**, 726.
- <sup>47)</sup> Cfr. *Cornubert, C. r.* **190**, 309 (1930).

- 48) *Treibs*, B. **68**, 1048 (1935).
- 49) *Dupont, Daure, Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931).
- 50) *Bonino, Cella*, Mem. Accad. Italia **2**, 5 (1931); *Bonino, Mansoni-Ansidei*, Mem. Accad. Bologna **9**, 2 (1935).
- 51) *Dupont, Joffre*, Bl. Inst. Pin, **1932**, 142.
- 52) *Venkateswaran, Bhagavantam*, Indian J. Phys. **7**, 585 (1932).
- 53) *Daure*, C.r. **198**, 725 (1934).
- 54) *Neugi, Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. [A] **17**, 189 (1934).
- 55) *Matsumo, Han.*, Bl. Chem. Soc. Jap. **10**, 220 (1935).
- 56) *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 794, 799 (1941).
- 57) *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 13, 15 (1941). Cette attribution de la fréquence 1662—1665  $\text{cm}^{-1}$  chez les vétivones et les sesquiterpènes vétivoniques diffère de celle effectuée précédemment, d'ailleurs associée à des réserves. En raison de l'analogie des spectres de la pulégone, de la pipéritone et de la pipériténone (*Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1052 (1942)) il semble que la fréquence 1662—1667  $\text{cm}^{-1}$  doive être attribuée à la liaison éthénoïdique conjuguée au carbonyle des vétivones (cfr. spectres du carvomenthène: *Angus*, Proc. Indian Acad. Sc. **8**, 549 (1938)).
- 58) *Godchol, Canals, Cauquil*, C.r. **197**, 1407 (1933); *Canals, Mousseron, Souche, Peyrot*, C.r. **202**, 1519 (1936).
- 59) *Godchol, Canals, Cauquil*, loc. cit.
- 60) Ceci nous enseigne à interpréter prudemment la valeur de la fréquence carbonylique de la cédranone: 1703  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence carbonylique de la méthyl-1-cyclohexanone-(2) est 1712 (*Piaux*, C.r. **197**, 1647 (1933); *Neugi, Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. A. **17**, 175 (1934)), alors qu'elle est 1735 chez la méthyl-1-cyclopentanone-(2) (*Piaux*, loc. cit.). Nous ne saurions donc exclure le cycle C 5 comme porteur du carbonyle chez la cédranone.
- 61) *Dupont, Daure, Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931).
- 62) *Dupont, Lévy, Marot*, Bl. [4] **53**, 393 (1933).
- 63) *Naves, Perrottet*, Helv. **23**, 912 (1940).
- 64) *Semmler, Spornitz*, B. **45**, 1557 (1912).
- 65) *Treibs*, B. **68**, 1041 (1935).
- 66) *Semmler, Hoffmann*, B. **45**, 355 (1912). L'analyse de la cétone isolée et celle de sa semicarbazone  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ ; p. de f.: 227°, sont parfaitement satisfaisantes.
- 67) *Treibs*, B. **68**, 1041 (1935).
- 68) *Brus, Peyresblauques*, C.r. **187**, 896 (1928).
- 69) *Brus*, Thèse, 98, Toulouse (1929).
- 70) *Schmidt*, Z. angew. Ch. **42**, 126 (1929).
- 71) *Harries, Palmén*, B. **43**, 1432 (1910).
- 72) *Schmidt*, loc. cit.
- 73) *Komppa, Hittinka*, B. **47**, 936 (1914); *Komppa, Roschier*, C. **1917**, I, 751; **1918**, I, 623; *Roschier*, C. **1919**, I, 726.
- 74) *Radcliffe, Short*, Soc. **1938**, 1201; *Naves, Perrottet*, Helv. **23**, 912 (1940).
- 75) *Docuvre*, Bl. [5] **3**, 613 (1936).
- 76) *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 22, 803 (1941).
- 77) *Buchner, Wiegand*, B. **46**, 759 (1913).
- 78) *Buchner, Rehorst*, B. **46**, 2680 (1913).
- 79) *Treibs*, B. **68**, 1047 (1935).
- 80) *Plattner, Kusserow, Kläwi*, Helv. **25**, 1347 (1942).
- 81) Cfr. *Hückel, Naab*, A. **502**, 139 (1933).
- 82) *Lipp*, B. **56**, 2098 (1923).
- 83) *Zelinsky, Turowa-Pollak*, B. **58**, 1292 (1925); **62**, 1658 (1929); **65**, 1299 (1932); voy. ég. *Jones, Linstead*, Soc. **1936**, 617.
- 83bis) Cette isomérisation explique les caractères dissidents de préparations de dihydro-cédrène mentionnés plus haut, obtenues en milieu acide ou à température élevée.
- 84) *Treibs*, B. **68**, 1041 (1935).
- 85) *Blumann, Schulz*, B. **64**, 1541 (1931).

- <sup>86)</sup> *Ruzicka, Plattner, Kusserow*, *Helv.* **25**, 92 (1942).
- <sup>87)</sup> Les cyclodiènes non conjugués témoignent  $n_D - n_C \times 10^4 = 112-122$  (*Ward, Kurtz*, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.* **22**, 560 (1938); voy.: sesquiterpènes des vétivones: *Naves, Perrotet*, *Helv.* **24**, 12 (1941); caryophyllène: *Helv.* **24**, 797 (1941).
- <sup>88)</sup> Cet essai enseigne une fois encore qu'il convient d'interpréter avec beaucoup de prudence la réaction colorée du brome, qualifiée récemment « d'azulénogène » par divers auteurs.
- <sup>89)</sup> *Ruzicka, Pontalti, Balas*, *Helv.* **6**, 862 (1923); *Ruzicka, Rudolph*, *Helv.* **9**, 140 (1926).
- <sup>90)</sup> *Plattner, Lemay*, *Helv.* **23**, 899 (1940).
- <sup>91)</sup> Cfr. *Lebedev, Kobliansky, Yakubchik*, *Soc.* **127**, 417 (1925); ég. *Vavon*, *Bl.* [3] **41**, 1277 (1927).
- <sup>92)</sup> Voy. ég. l'hydrogénation de la  $\Delta^9, 10$ -octaline, plus difficile que celle de la  $\Delta^2$ -octaline: *Hückel, Danneel, Schwartz, Gerke*, *A.* **474**, 121 (1929).
- <sup>93)</sup> Cfr. *Linstead, Bao-Lang Wang, Williams, Errington*, *Soc.* **1937**, 1137.
- <sup>94)</sup> Eg. *Hückel, Naab*, *A.* **502**, 136 (1933).
- <sup>95)</sup> Cfr. *Schmidt, B.* **35**, 3727 (1902).
- <sup>96)</sup> *Schmidt, Austin*, *B.* **36**, 1768 (1903).
- <sup>97)</sup> *Wallach, A.* **360**, 38 (1908).
- <sup>98)</sup> *v. Baeyer, Thiele*, *B.* **27**, 456 (1894).
- <sup>99)</sup> *v. Baeyer, B.* **28**, 650 (1895).
- <sup>100)</sup> *Hückel, Danneel, Schwartz, Gercke*, *A.* **474**, 132 (1929).
- <sup>101)</sup> *Linstead, Walpole*, *Soc.* **1939**, 845.
- <sup>101bis)</sup> Note incluse pendant la correction: Ce spectre présente un effet éthénoïdique interne de fréquence:  $1671, \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  à allure de bande, correspondant bien à une attache bitertiaire.
- <sup>102)</sup> *Wallach, A.* **275**, 106 (1893).
- <sup>103)</sup> *Wallach, A.* **324**, 91 (1902).
- <sup>104)</sup> *Rupe, Akermann, A.* **420**, 8 (1920); *Rupe, J. chim. phys.* **20**, 94 (1923).
- <sup>105)</sup> *Rupe, Schäfer, A.* **459**, 190 (1927).
- <sup>106)</sup> Cfr. *Lowry, Dickson*, *Faraday* **10**, 96 (1914).
- <sup>107)</sup> *Rupe, Akermann*, loc. cit., p. 19.
- <sup>108)</sup> *Rupe, A.* **428**, 189 (1922); *J. chim. phys.* **20**, 97 (1923).
- <sup>109)</sup> *Hagenbach, Z. physikal. Ch.* **89**, 582 (1916).
- <sup>110)</sup> *Rupe, Akermann*, loc. cit., p. 14.
- <sup>111)</sup> *Rupe, Kopp, A.* **440**, 215, 219 (1924).
- <sup>112)</sup> *Ruzicka, Stoll*, *Helv.* **6**, 854 (1923).
- <sup>113)</sup> Cfr. *Deussen, J. pr.* [2] **117**, 297 (1927).
- <sup>114)</sup> *Linstead, Millidge, Thomas, Walpole*, *Soc.* **1937**, 1147.
- <sup>115)</sup> *Zelinsky, Titz, B.* **62**, 2869 (1929).
- <sup>116)</sup> Cfr. systématique chez *Plattner*, *Die Chemie* **55**, 134 (1942).
- <sup>117)</sup> *Linstead* et coll., loc. cit., 1146.
- <sup>118)</sup> Cfr. non-déshydrogénation des bicyclo-octanes: *Barrett, Linstead*, *Soc.* **1936**, 612.
- <sup>119)</sup> Cfr. *Zelinsky, Lewina, A.* **476**, 60 (1929); *Zelinsky, Kazansky, Plate, B.* **66**, 1415 (1933).
- <sup>120)</sup> Cfr. *Zelinsky, B.* **56**, 1716 (1923) et note <sup>119)</sup>.
- <sup>121)</sup> *Pfau, Plattner*, *Helv.* **19**, 870 (1936).
- <sup>122)</sup> La présence dans le spectre *Raman* du patchoulène de deux effets éthénoïdiques forts:  $1633 \text{ cm}^{-1}$  et  $1644 \text{ cm}^{-1}$  conduit à le considérer comme le mélange de deux isomères par déplacement de liaison éthénoïdique.
- <sup>123)</sup> *Semmler, Stenzel, B.* **47**, 2558 (1914).
- <sup>124)</sup> *Treibs, B.* **68**, 1041 (1935).
- <sup>125)</sup> *Short, J. Soc. Chem. Ind.* **54**, 874 (1935).
- <sup>126)</sup> *Ruzicka, Jutassy, Helv.* **19**, 322 (1936).

<sup>127</sup>) *Robinson, Walker*, J. Soc. Chem. Ind. **54**, 904, 946 (1935). On a toutefois admis plus récemment la possibilité de ponts spiraniques (cfr. *Naves, Perrottet*, Helv. **23**, 913 (1940)).

<sup>128</sup>) *Ruzicka, Plattner, Kusserow*, Helv. **25**, 85 (1942).

<sup>129</sup>) *Plattner, Kusserow, Kläui*, Helv. **25**, 1346 (1942).

<sup>130</sup>) *Treibs*, B. **68**, 1041 (1935).

<sup>131</sup>) *Ruzicka, van Melsen*, A. **471**, 46 (1929).

<sup>132</sup>) Cfr. *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 5 (1941), en particulier la note <sup>4</sup>).

<sup>133</sup>) Loc. cit.

<sup>134</sup>) *Wegscheider, Goglaw*, M. **24**, 940 (1903).

<sup>135</sup>) *Salmon-Legagneur*, C. r. **194**, 467 (1932).

<sup>136</sup>) Valeurs citées par *Ruzicka, Rudolph*, Helv. **9**, 140 (1926), ramenées à 20°.

<sup>137</sup>) Helv. **23**, 915 (1940); **25**, 1052 (1942).

<sup>138</sup>) *Voy. Macculah*, J. Soc. Chem. Ind. **38**, 364 T (1919).

<sup>139</sup>) *Doewre*, Bl. [4] **45**, 140 (1929); [5] **3**, 613 (1936); voy. ég. *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 23 (1941).

<sup>140</sup>) *Kuhn, Roth*, B. **65**, 1291 (1932).

<sup>141</sup>) Cfr. *Treibs*, B. **70**, 2065 (1937).

<sup>142</sup>) Cfr. *Conrad, Guthzeit*, B. **17**, 1187 (1884).

<sup>143</sup>) Cfr. *Gregory, Perkin*, Soc. **83**, 784 (1903).

<sup>144</sup>) Cfr. *Fichter, Spiegelberg*, Helv. **12**, 1152 (1929).

<sup>145</sup>) *Gregory, Perkin*, Soc. **83**, 787 (1903).

<sup>146</sup>) *Buchner, Wiegand*, B. **46**, 759 (1913).

<sup>147</sup>) *Fichter, Spiegelberg*, Helv. **12**, 1152 (1929).

<sup>148</sup>) *v. Auwers, König*, A. **496**, 276 (1932).

<sup>149</sup>) Cfr. *Buchner, Dessauer*, B. **27**, 877 (1894); *Buchner, Rehorst*, B. **46**, 2680 (1913).

<sup>150</sup>) *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 801 (1941).

<sup>151</sup>) *Connor*, Am. Soc. **58**, 1131 (1936).

<sup>152</sup>) Cfr. *Glichitch, Naves*, Parfums de France **6**, 87 (1928); p. d'éb. = 120—121°/10 mm.;  $d_{20}^{20} = 0,9292$ ;  $n_D^{20} = 1,5127$ ;  $\alpha_D = +29^{\circ}40'$ . Nous avons présentement déterminé les caractères d'un produit fraîchement distillé.

<sup>153</sup>) *Pfau, Plattner*, Helv. **19**, 873 (1936) ont obtenu 0,43% de S-gaiazulène après déshydrogénation au soufre.

<sup>154</sup>) Cfr. *Wallach*, A. **279**, 294 (1894); Ber. *Schimmel*, **1904**, I, 71; **1905**, I, 62.

<sup>155</sup>) *Gandurin*, B. **41**, 4359 (1908).

<sup>156</sup>) Cfr. *Semmler, Risse*, B. **46**, 2306 (1913); *Ruzicka, Haagen-Smit*, Helv. **14**, 1131 (1931).

<sup>157</sup>) *Saksena*, Proc. Ind. Acad. Sc. A. **8**, 90 (1938).

<sup>158</sup>) *Kohlrausch, Skrabal*, B. **69**, 741 (1936).

<sup>159</sup>) *Rupe, Akermann*, A. **420**, 8 (1920); *Rupe*, J. chim. phys. **20**, 94 (1923).

<sup>160</sup>) Diss. *Kambli*, Bâle, 1926; *Rupe, Schäfer*, A. **459**, 190 (1927).

<sup>161</sup>) *Hagenbach*, Z. physikal. Ch. **89**, 582 (1916); cfr. *Rupe, Akermann*, A. **420**, 14 (1920); *Rupe*, J. chim. phys. **20**, 92 (1923).

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan et Cie. S.A.*, Vernier-Genève.

Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université, Genève.