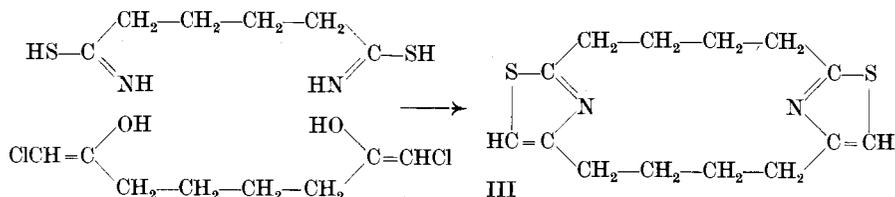


gewichts und der Elementaranalyse lässt sich demnach für die Verbindung die Formel $C_{14}H_{18}N_2S_2$ entsprechend der Struktur (III) ableiten.



Demgemäss ist die obige Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse auf die angegebene Formel zu beziehen:

$C_{14}H_{18}N_2S_2$	Ber. Mol.-Gew. 278,42	C 60,39	H 6,52	N 10,06%
Gef. „	286	„ 60,43	„ 6,53	„ 10,10%

Die Ausführung der Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel).

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen möchten wir auch an dieser Stelle der *Ciba Aktiengesellschaft* unseren verbindlichsten Dank sagen.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

127. Etudes sur les matières végétales volatiles XL¹). Sur les constituants sesquiterpéniques de l'essence de petit-grain bigaradier

par Yves-René Naves.

(13 VI 46)

En outre des alcools et des esters terpéniques qui ont été mentionnés dans une précédente communication²), l'essence de feuille de l'oranger à fruit amer renferme des sesquiterpènes, des alcools et des esters sesquiterpéniques.

En 1939, M. Igoien³) a indiqué que l'essence extraite de l'eau de distillation renfermerait du nérolidol et du farnésol, identifiés par l'oxydation en farnésal de deux fractions distillant consécutivement. Cette indication est d'autant plus hardie que la première de ces fractions possédait des caractères plus proches de ceux du farnésol que de ceux du nérolidol.

On avait auparavant décelé ces deux alcools dans l'essence de néroli (fleur d'oranger bigarade)⁴)⁵); on les avait caractérisés après

¹) XXXIXe communication, Helv. **29**, 553 (1946).

²) Helv. **29**, 553 (1946).

³) Parf. France, **1939**, 80.

⁴) Hesse, *Zeitschel*, J. pr. [2] **66**, 504 (1902); B. Schimmel, Apr. **1914**, 75.

⁵) B. Schimmel, Apr. **1914**, 71.

leur séparation par phtalisation, et je les ai isolés plus tard de l'essence de l'eau de distillation du néroli¹⁾ dans laquelle ils sont accompagnés d'un alcool monocyclique ayant les apparences d'un bisabolol²⁾.

J'ai décelé la présence de nérolidol et de farnésol dans l'essence de petit-grain. Il s'y trouvent en faible proportion (0,03 % environ) et ils sont accompagnés de trente fois plus d'alcools sesquiterpéniques $C_{15}H_{26}O$ et $C_{15}H_{24}O$ cycliques dont l'abondance a rendu leur isolement malaisé.

Ceci est encore vrai pour une essence extraite d'eau de distillation dont j'ai pu constater que la fraction d'alcools sesquiterpéniques est étrangement complexe en regard des constatations de *M. Igolen*.

Hesse et Zeitschel (loc. cit.) ont rencontré 6 % de *d*-nérolidol dans l'essence de néroli, et j'ai moi-même constaté que cet alcool, le farnésol et le bisabolol constituent la majeure partie de la fraction sesquiterpénique de l'essence de néroli de l'eau de distillation. Les alcools bicycliques de la feuille ou tout au moins les substances qui les libèrent *post mortem* n'existent pas en proportion notable dans la fleur; dans celle-ci s'accumulent par contre les alcools aliphatiques et le bisabolol ou leurs progéniteurs.

Je n'ai pas décelé de différence notable entre les pouvoirs rotatoires du nérolidol libre et du nérolidol isolé après saponification et, quoique j'aie mis en œuvre des fractions correspondant à environ 1000 kg. d'essence, je n'ai pu isoler substantiellement d'acétate de nérolidyle. L'activité optique du nérolidol approche de la valeur maximum relevée jusqu'à présent. Par conséquent, si le nérolidol libre est inactif, il n'est présent qu'en très faible proportion dans la feuille, et les esters du nérolidol sont hydrolysés au cours de la distillation, sinon le nérolidol libre est actif.

Le farnésol a été extrait avec une fraction des alcools secondaires satellites par le traitement phtalique des alcools isolés par la boratisation d'échange. Son oxydation a conduit à un farnésal dont la semicarbazone a p. de f. = 127,5–128,5° alors qu'on a trouvé, hormis dans le cas du farnésol de l'essence de néroli (127–132°³⁾), un p. de f. de 133–135° pour la semicarbazone du farnésal d'autres origines. Il est remarquable que *M. Igolen* ait trouvé 135° au cours de l'étude de l'essence de l'eau de distillation de la feuille d'oranger.

Le mélange de la semicarbazone p. de f. 127,5–128,5° avec la semicarbazone p. de f. = 133° du farnésal extrait de l'essence de lemongrass⁴⁾ a p. de f. = 126–128°. Les préparations de dinitro-2,4-phénylhydrazone fondent entre 84 et 90° alors que celle obtenue du produit d'oxydation du farnésol synthétique a p. de f. = 84–85°.

1) *Parf. France* **12**, 67 (1934). 2) *Ibid.*, 68.

3) *B. Schimmel*, *Apr.* **1914**, 71.

4) *Naves*, *Parf. France* **8**, 64 (1931).

On pourrait admettre que le farnésol de l'oranger diffère stéréochimiquement du farnésol d'autres origines, quoique j'aie obtenu des dérivés fondant isolément ou mélangés à ceux du farnésol synthétique à la même température que ces derniers. Il s'agit du di- β -naphtyluréthane p. de f. = 70–70,5⁰¹), du nitro-3-phtalate p. de f. = 93–94⁰²), et, produits jusqu'ici inédits, de l'allophanate p. de f. = 79–80⁰ et du diphényluréthane p. de f. = 54,5–55⁰³).

L'étude des alcools extraits par la phtalisation en même temps que le farnésol n'a donné aucun résultat net, il s'agit de mélanges d'alcools C₁₅H₂₄O secondaires. Leur oxydation conduit à des cétones dont on obtient des mélanges de semicarbazones dont l'étude, qui paraît devoir être laborieuse, a été provisoirement délaissée.

Le nérolidol a été séparé approximativement des autres alcools tertiaires et d'un reliquat d'alcools secondaires par distillation et purifié par la rectification de son ester acétique. Il a été identifié par la préparation du phényluréthane p. de f. = 38⁰⁴) et par l'oxydation en farnésal dont la semicarbazone a p. de f. = 132–133⁰. L'action de l'isocyanate de xényle a conduit à un produit mou fondant entre 75 et 82⁰.

Le nérolidol est accompagné d'un mélange d'alcools C₁₅H₂₆O et d'un ou plusieurs alcools bicycliques C₁₅H₂₄O.

Le mélange des alcools C₁₅H₂₆O n'a pu être résolu par distillation. Hydrogéné au contact du catalyseur Pt(O₂) Adams, il a donné un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures C₁₅H₂₆ en majorité bicycliques et un alcool C₁₅H₃₀O monocyclique.

Le mélange des hydrocarbures C₁₅H₂₆ traité par le sélénium a donné des gaïazulènes et la fraction non transformée est apparue comme étant un dihydro-sesquiterpène bicyclique possédant une liaison éthylénique vraisemblablement bitertiaire. D'après les caractères du mélange, la fraction déshydrogénée devait être tricyclique et l'on pourrait rappeler ici les exemples de l'aromadendrene et du lédol tricycliques dont la déshydrogénation conduit au gaïazulène.

L'alcool monocyclique pourrait être un bisabolol, car en hydrogénant le produit de sa déshydratation j'ai obtenu un hydrocarbure C₁₅H₃₀ dont les caractères sont ceux de l'hexahydro-bisabolène⁵) (hexahydro-zingibérène)⁶).

¹) Spaeth, *Vielhapper*, B. **71**, 1667 (1938).

²) *Lenartz*, B. **76**, 843 (1943).

³) Il ne s'agit pas de diphénylamine que *M. Igolen* a décrite comme diphényluréthane du nérolidol (*Parf. France* **1939**, 140): Cf. *Naves, Grampoloff*, *Helv.* **26**, 1393 (1943).

⁴) *B. Schimmel*, *Apr.* **1914**, 71; *Spoelstra*, R. **50**, 433 (1931).

⁵) *Semmler, Rosenberg*, B. **46**, 769 (1913).

⁶) *Semmler, Becker*, B. **46**, 1819 (1913); voy. ég. *Ruzicka, Van Veen*, A. **468**, 153 (1929).

	C ₁₅ H ₃₀ , ce travail	hexa- hydro-zingibérène	hexa- hydro-bisabolène
p. d'éb.	102—103°/3 mm.	128—130°/11 mm.	123—125°/8 mm.
d ₄ ²⁰	0,8249	0,8264	0,8244
n _D ²⁰	1,45444	1,4560	1,45423

Quant à l'alcool C₁₅H₃₀O lui-même, ses caractères sont très voisins de ceux du produit obtenu par *Kimura*¹⁾ par l'hydrogénation de l'alcool monocyclique de l'essence d'*Alpinia chinensis* Roscoe, et que j'ai ramenés à 20° par le calcul.

C ₁₅ H ₃₀ O	ex petit-grain	ex <i>Alpinia chinensis</i>
p. d'éb.	116°/3 mm.	—
d ₄ ²⁰	0,8650	0,8694
n _D ²⁰	1,46166	1,4643
RM _D	71,85	71,84

La déshydratation du mélange d'alcools C₁₅H₂₆O a donné un mélange de sesquiterpènes pour une part monocycliques, dont l'indice de maléinisation est très faible, et dont la chlorhydratation a fourni, avec un rendement de 3 %, du trichlorhydrate de bisabolène²⁾.

A ce mélange d'alcools C₁₅H₂₆O a succédé un autre mélange d'alcools, mais de formule C₁₅H₂₄O, bicycliques et apparemment secondaires, qui a été hydrogéné en alcools C₁₅H₂₈O. Sa déshydrogénation a donné du cadalène. L'étude n'a pas été poussée plus avant. L'essence étudiée renfermerait approximativement 0,03 % de nérolidol et farnésol; 0,7 % du mélange des alcools C₁₅H₂₆O et 0,3 % du mélange des alcools C₁₅H₂₄O.

La fraction principale de l'essence saponifiée non boratisée a pour composition C₂₀H₃₄O et renferme de l'oxyde de géranyle (ou néryle). Ce corps a été trouvé en proportion beaucoup plus faible dans l'essence brute. Dans ce cas il pouvait résulter de l'action de la vapeur d'eau, en milieu faiblement acide ou alcalin, en présence de la matière végétale, sur les esters du géraniol et du nérol³⁾.

Les variations des caractères physiques au cours de la distillation des fractions C₂₀H₃₄O sont vraisemblablement dues à la stéréo-

¹⁾ J. Pharm. Soc. Japan. **60**, 51 (1940).

²⁾ J'ai obtenu également du trichlorhydrate de bisabolène, avec un rendement de 4,4% à partir du fokiénène de *Glichitch* (Parf. France **8**, 158 (1930)), ce qui établirait que le fokiénène monocyclique de cet auteur est un bisabolol ou contient un bisabolol.

³⁾ Ce serait aussi le cas de l'oxyde C₂₀H₃₄O entrevu par *Barbier et Bouveault* (C. r. **119**, 283 (1894)) dans l'essence de géranium saponifiée.

isomérisation géranique-nérique qui donne la possibilité de 2 oxydes symétriques et d'un oxyde mixte.

Par fixation de 2 molécules H_2 , en présence de nickel de *Raney*, ces fractions ont conduit à l'oxyde de citronellyle et par celle de 4 molécules H_2 , sur catalyseur $Pt(O_2)$ *Adams*, à l'oxyde de dihydro-citronellyle. En utilisant dans cette dernière opération de l'ester acétique au lieu de cyclohexane, il s'est fait, presque exclusivement, du diméthyl-octane et du dihydro-citronello.

Semmler et *Jonas*¹⁾ ont décrit sous le nom d'oxyde de citronellyle un produit obtenu à partir de citronellal, «*der als Oxyd der Diterpenreihe angesprochen werden muss* ». Or ce n'était pas plus un produit diterpénique que l'oxyde de citronellyle, mais vraisemblablement l'oxyde d'isopulégyle²⁾. A notre connaissance, ni l'oxyde de géranyle, ni l'oxyde de citronellyle, ni l'oxyde de dihydro-citronellyle n'avaient été décrits. Voici leurs caractères, une préparation totale d'oxyde de géranyle (néryle) étant prise pour type de comparaison; les limites des variations observées figurent entre parenthèses:

	oxyde de géranyle (néryle)	oxyde de citronellyle	oxyde de dihydro- citronellyle
p. d'éb. 2 mm.	163—164 ⁰	150—151 ⁰	144—145 ⁰
d_4^{20}	0,8696 (0,8635—0,8707)	0,8436	0,8162
n_D^{20}	1,48137	1,45911	1,43779
n_D^{20}	1,48474 (1,4825—1,4865)	1,46193	1,44003
n_F^{20}	1,49292	1,46877	1,44547
$(n_F - n_D) \times 10^3$	115,5	96,6	76,8
δ	132,8	114,4	94,2
RM_D	95,62	95,89	96,33
EM_D	1,29	0,63	0,13

On remarquera la dispersion de la réfraction, qui est celle du radical C_{10} .

Les alcools sesquiterpéniques accompagnent un mélange complexe de sesquiterpènes, vraisemblablement engendrés, au moins en partie, au cours de l'étude, et renfermant notamment de l'isocadinène³⁾; j'en ai obtenu, par chlorhydratation, un mélange incristallisable $C_{15}H_{26}Cl_2$, et par déshydrogénation, du cadalène.

¹⁾ B. 47, 2079 (1914); cf. *Spornitz*, *ibid.* 2478.

²⁾ *Voy. Leser, Barbier*, C. r. 124, 1310 (1897); *Wegscheider, Späth*, M. 30, 848 (1909); *Ono, Takeda*, Bl. Soc. Chim. Japan. 2, 16 (1927); *Horiuchi*, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ. [A] 11, 171 (1927); *Kimura*, Bl. Soc. Chim. Japan. 10, 330 (1935).

³⁾ *Ruzicka, Capato*, Helv. 8, 289 (1925); *Henderson, Robertson*, Soc. 1926, 2811.

Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et les déterminations physiques par *M. Raymond*. Les p. de f. sont corrigés.

Essence de petit-grain. L'essence examinée est celle décrite dans la communication relative au linalol et à l'acétate de linalyle. Une partie a été étudiée sans saponification préalable, l'autre après complète saponification. Les fractions étudiées distillaient au-dessus de 105°/2,5 mm. Elles ont été rectifiées dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 140—145° sous 30 à 35 mm., et représentaient respectivement 1,7 et 2,7% de l'essence.

Les produits rectifiés ont été boratisés par échange au contact de borate de n-butyle. Il a été régénéré des esters boriques 0,85 et 1,1% environ (pourcentages rapportés à l'essence) d'alcools. Ces alcools ont été traités par phtalisation à 80°, de la manière habituelle. Les fractions alcooliques régénérées des esters phtaliques et représentant au total 0,06% de l'essence, possédant à l'état brut des caractères voisins, ont été réunies. Après une tentative infructueuse du classement par distillation, le produit a été transformé en esters nitro-3-phtaliques.

Farnésol. L'action de l'anhydride nitro-3-phtalique¹⁾ en présence de pyridine à la température du laboratoire a conduit à un mélange complexe d'esters. Après un essai plus fructueux d'estérification par l'anhydride seul en présence de benzène à l'ébullition, 94 gr. du produit ont été traités de cette manière. Les esters bruts, lavés au pentane, ont été recristallisés dans le cyclohexane et dans la ligroïne p. d'éb. 100—110°. Le nitro-3-phtalate du farnésol p. de f. 93—94° a été saponifié.

Le produit rectifié possédait les caractères suivants, très proches de ceux du farnésol d'autres sources:

p. d'éb. = 131—132°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8880$; $n_C^{20} = 1,48562$; $n_D^{20} = 1,48906$;
 $n_F^{20} = 1,49740$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 117,8$; $\delta = 132,6$; $RM_D = 72,23$ (Calculée = 71,59).

$C_{15}H_{26}O$ (222,208) Calculé C 81,00 H 11,80%
 Trouvé ,, 81,16 ,, 11,73%

Afin d'éliminer un classement des isomères du farnésol qui aurait pu résulter de la cristallisation des nitro-3-phtalates ou d'une déshydratation sélective par l'anhydride nitro-3-phtalique, plus actif dans ce sens que l'anhydride phtalique lui-même, les dérivés suivants ont été préparés à partir d'une fraction des produits régénérés des phtalates, isolée par distillation et renfermant une forte proportion de farnésol:

p. d'éb. = 130—132°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8996$; $n_D^{20} = 1,4936$; $\alpha_D = -2,04^\circ$.

Di- β -naphtyluréthane. 0,5 gr. d'alcools; 0,8 gr. de chlorure de di- β -naphtylurée²⁾ et 1 gr. de pyridine ont été chauffés 2 h. au bain-marie. Après le traitement habituel pour les diphenyluréthanes, le produit recristallisé dans l'éther de pétrole et pesant 0,6 gr. a p. de f. = 70—70,5° comme indiqué par *Späth* et *Vierhapper*.

Allophanate. Le produit résultant de l'action du chlorure d'allophanyle en présence de benzène, recristallisé dans l'éther de pétrole, se présente sous la forme d'une poudre molle, grasseuse, p. de f. = 78—79°.

$C_{17}H_{28}O_3N_2$ (308,240) Calculé C 66,23 H 9,10 N 9,10%
 Trouvé ,, 66,04 ,, 9,54 ,, 9,32%

Diphényluréthane. Le produit préparé à partir de 0,5 gr. d'alcools; 0,5 gr. de chlorure de diphenylurée; 0,5 gr. de pyridine et recristallisé dans l'alcool méthylique est une poudre molle, p. de f. = 54,5—55°.

$C_{28}H_{35}O_2N$ (407,288) Calculé C 80,04 H 8,66 N 3,44%
 Trouvé ,, 80,02 ,, 8,21 ,, 3,20%

Les mêmes préparations ont été obtenues à partir de farnésol synthétique et les mélanges ne montrent pas de dépression du p. de f.

¹⁾ Prép.: *Nicolet, Bender*, Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 401, New-York, 1932.

²⁾ Réactif préparé selon *Stollé*, J. pr. [2] 117, 199 (1927).

Oxydation en farnésal. 5 gr. d'alcools ont été oxydés de la manière habituelle par 4,6 gr. de dichromate de potassium; 12,7 gr. d'acide sulfurique, donnant 1,9 gr. de farnésal:

p. d'éb. = 136—138°/3,6 mm.; $d_4^{20} = 0,9088$; $n_C^{20} = 1,49318$; $n_D^{20} = 1,49724$;
 $n_F^{20} = 1,50708$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 139,0$; $\delta = 153,0$; $RM_D = 70,93$ (Calculée = 70,08).

$C_{15}H_{24}O$ (220,192) Calculé C 81,75 H 10,99%
 Trouvé „ 81,90 „ 10,94%

Mis au contact d'acétate de semicarbazide, il précipite immédiatement la semicarbazone. Celle-ci, recristallisée dans l'alcool méthylique, se présente sous la forme de cristaux mous, d'apparence grasseuse, p. de f. = 127,5—128,5°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277,240) Calculé C 69,25 H 9,82 N 15,16%
 Trouvé „ 69,38 „ 9,63 „ 15,05%

La dinitro-2,4-phénylhydrazone, préparée de la manière habituelle à partir de la semicarbazone et recristallisée dans l'alcool méthylique, se présente sous la forme de cristaux orangé vif, p. de f. = 84—90°.

$C_{21}H_{28}O_4N_4$ (400,276) Calculé C 62,96 H 7,05 N 14,00%
 Trouvé „ 63,14 „ 6,84 „ 14,07%

Nérolidol. Les premières fractions des alcools tertiaires extraits des fractions d'essence non saponifiée ont été transformées en esters acétiques au moyen de chlorure d'acétyle et de diméthylaniline. Le produit le mieux défini par ses caractéristiques aliphatiques avait pour normes:

p. d'éb. = 136—138°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9042$; $n_C^{20} = 1,46668$; $n_D^{20} = 1,46982$;
 $n_F^{20} = 1,47743$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 107,5$; $\delta = 118,8$; $RM_D = 81,51$ (Calculée 80,96).

$C_{17}H_{28}O_2$ (264,224) Calculé C 77,21 H 10,68%
 Trouvé „ 77,18 „ 10,77%

Cette fraction, saponifiée, a donné du nérolidol:

p. d'éb. = 118—119°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,8786$; $n_C^{20} = 1,47669$; $n_D^{20} = 1,47996$;
 $n_F^{20} = 1,48787$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 111,8$;

$\delta = 127,2$; $RM_D = 71,84$ (Calculée 71,59); $\alpha_D = +13,62^{\circ 1)}$

$C_{15}H_{26}O$ (222,208) Calculé C 81,00 H 11,80%
 Trouvé „ 80,89 „ 11,51%

5 gr. ont été émulsionnés dans 12,5 cm³ d'eau bouillante et additionnés en 10 minutes de 4,6 gr. de dichromate de potassium et 12,7 gr. d'acide sulfurique dissous dans 12,5 cm³ d'eau. Il a été obtenu 1,1 gr. de farnésal, donnant la semicarbazone, p. de f. = 132—133° après recristallisations dans l'acétate d'éthyle et dans l'alcool méthylique. 0,5 gr. de semicarbazone ont été transformés en dinitro-2,4-phénylhydrazone qui, recristallisée dans l'alcool méthylique, avait p. de f. = 83—84°.

Le phényluréthane, préparé de la manière habituelle et recristallisé dans l'éther de pétrole avait p. de f. = 38°.

Le xényluréthane, préparé en chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de nérolidol et d'isocyanate de xényle n'a pu être recristallisé convenablement. Le produit, gommeux, a p. de f. = 75—82° et ses microanalyses sont peu satisfaisantes.

La suite de l'étude des alcools a été effectuée en réunissant des produits obtenus de l'essence non saponifiée à ceux extraits de l'essence saponifiée.

Alcools $C_{15}H_{26}O$ accompagnant le nérolidol. Après une première distillation, ils avaient pour caractères:

p. d'éb. = 120 à 128°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,943$ à 0,939;
 $n_D^{20} = 1,4938$ à 1,4960; $\alpha_D = +2,68^{\circ}$ à $-0,65^{\circ}$.

$C_{15}H_{26}O$ (222,208) Calculé C 81,00 H 11,80%
 Trouvé „ 80,89 „ 11,59%

¹⁾ Le nérolidol isolé par un traitement identique à partir des alcools provenant de l'essence saponifiée avait: $d_4^{20} = 0,8789$; $n_D^{20} = 1,4802$; $\alpha_D = +13,46^{\circ}$.

Les essais de séparation par la distillation des alcools ou des esters acétiques n'ont pas abouti.

20 gr. d'alcools; 30 cm³ d'acétate d'éthyle et 5 gr. Pt(O₂) Adams ont été secoués à 60° dans l'hydrogène. Il a été absorbé en 405 min. 6110 cm³ H₂ (20°; 728 mm.) dont 50% en 35 min., 75% en 75 min. et 90% en 135 min.

La fraction hydrocarbonée (8,5 gr.) avait pour caractères, après distillation sur sodium:

p. d'éb. = 93—94°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8877$; $n_C^{20} = 1,47289$; $n_D^{20} = 1,47542$; $n_F^{20} = 1,48156$;
 $(n_F - n_C) \times 10^4 = 86,7$; $\delta = 97,7$; $RM_D = 65,45$ (Calculée $\bar{v} = 64,87$); $\alpha_D = +3,20^\circ$.

C ₁₅ H ₂₈ (206,208)	Calculé C 87,29	H 12,71%
	Trouvé „ 87,37	„ 12,58%

Après une tentative peu satisfaisante de déshydrogénation au soufre, 6 gr. ont été traités par le sélénium à 260—300°, de la manière habituelle. La production d'azulène a été très rapide. Après traitement par l'acide phosphorique et purification par circulation de la solution cyclohexanique dans une colonne d'alumine standardisée selon Brockmann, il a été obtenu 0,12 gr. d'un mélange de S-gaïazulène et Se-gaïazulène dont j'ai préparé le trotylate de S-gaïazulène, p. de f. = 88—89° après recristallisations dans l'alcool absolu, et le trinitrobenzénate, p. de f. = 156—157°, du Se-gaïazulène (essais de mélange¹).

La fraction des produits traités au sélénium non combinée à l'acide phosphorique, pesant 3,7 gr., a été rectifiée sur sodium. Elle était sensiblement homogène:

p. d'éb. = 95°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8737$; $\alpha_D = +6,20^\circ$; $n_C^{20} = 1,47242$; $n_D^{20} = 1,47502$;
 $n_F^{20} = 1,48134$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 89,2$; $\delta = 102,1$; $RM_D = 66,46$

(Calculée pour C₁₅H₂₈ $\bar{v} = 66,60$)

C ₁₅ H ₂₈ (206,208)	Calculé C 87,29	H 12,71%
	Trouvé „ 87,12	„ 12,86%

La fraction alcoolique (10,8 gr.) était monocyclique:

p. d'éb. = 116°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8650$; $n_C^{20} = 1,45925$; $n_D^{20} = 1,46166$; $n_F^{20} = 1,46750$;
 $(n_F - n_C) \times 10^4 = 82,5$; $\delta = 95,4$; $RM_D = 71,85$ (Calculée = 70,79); $\alpha_D = +0,16^\circ$

C ₁₅ H ₃₀ O (226,240)	Calculé C 79,56	H 13,37%
	Trouvé „ 79,64	„ 13,35%

8 gr. de cet alcool ont été déshydratés à 140—160° sur de l'hydrogénosulfate de potassium finement pulvérisé, donnant un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures C₁₅H₂₈:

C ₁₅ H ₂₈ (208,224)	Calculé C 86,45	H 13,55%
	Trouvé „ 86,39	„ 13,69%

Ce produit a été hydrogéné à 60°, en présence de 20 cm³ d'acétate d'éthyle et de 3 gr. Pt(O₂) Adams. Le produit obtenu avait pour caractères, après rectification sur sodium:

p. d'éb. = 102—103°/3 mm.; $d_4^{20} = 0,8249$; $n_C^{20} = 1,45212$; $n_D^{20} = 1,45444$;
 $n_F^{20} = 1,46006$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 79,4$; $\delta = 96,2$; $RM_D = 69,08$ (Calculée = 69,27)

et ne donnait qu'une coloration jaune paille au contact de la solution chloroformique de tétranitro-méthane:

C ₁₅ H ₃₀ (210,240)	Calculé C 85,62	H 14,38%
	Trouvé „ 85,66	„ 14,27%

20 gr. du mélange des alcools C₁₅H₂₆O ont été déshydratés à 140—160° sur de l'acide métaphosphorique finement pulvérisé. Le mélange de sesquiterpènes obtenu a été rectifié sur sodium et fractionné:

p. d'éb. = 98—106°/3,2 mm.; $d_4^{20} = 0,9043$ à 0,8982; $n_D^{20} = 1,5001$ à 1,5039.

¹) Cf. Naves, Papazian, Perrottet, Helv. 26, 325 (1943).

La fraction la plus légère avait pour caractères:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 102,5^0/3,2 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8982; n_C^{20} = 1,49841; n_D^{20} = 1,50210; \\ n_F^{20} &= 1,51105; (n_F - n_C) \times 10^4 = 126,4; \delta = 140,7; \alpha_D = +10,92^0; RM_D = 67,11; \\ &(\text{Calculée pour } C_{15}H_{24} \sqrt{\bar{x}} = 66,14; \text{ pour } C_{15}H_{24} \sqrt{\bar{y}} = 67,87) \\ C_{15}H_{24} \text{ (204,192)} & \quad \text{Calculé C 88,16 H 11,85\%} \\ & \quad \text{Trouvé ,, 88,21 ,, 11,73\%} \end{aligned}$$

2 gr. ont été traités en solution étherée par l'acide chlorhydrique sec. Après un repos de 2 semaines à la glacière, en présence de silicagel et de chaux sodée, il s'est séparé du produit huileux résultant 0,15 gr. de trichlorhydrate de bisabolène, p. de f. = 79,5—80°, après recristallisations dans l'alcool méthylique et dans l'éther de pétrole et fondant sans dépression, en mélange avec le trichlorhydrate préparé à partir du bisabolène d'essence de citron.

Par déshydrogénation au soufre, il n'a pas été obtenu de fraction naphthalénique, ce qui établit l'absence de zingibérène et d'isocadinène dans la fraction étudiée.

Alcools $C_{15}H_{24}O$. Aux alcools $C_{15}H_{26}O$ a succédé une fraction d'alcools $C_{15}H_{24}O$ phtalisable à froid, en présence de pyridine, pour 34,3%. Une phtalisation permet d'éliminer le farnésol, la fraction non combinée est phtalisable à nouveau pour 28%.

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 130-132^0/2,5 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9635 \text{ à } 0,9621; n_C^{20} = 1,50391 \text{ à } 1,50357; \\ n_D^{20} &= 1,50758 \text{ à } 1,50724; n_F^{20} = 1,51517 \text{ à } 1,51484; (n_F - n_C) \times 10^4 = 112,6 \text{ à } 112,7; \\ \delta &= 116,9 \text{ à } 117,0; \alpha_D = -20,48^0 \text{ à } -21,90^0; RM_D = 68,08 \text{ à } 68,13 \\ &(\text{Calculée pour } C_{15}H_{24}O \sqrt{\bar{x}} = 67,66) \\ C_{15}H_{24}O \text{ (220,192)} & \quad \text{Calculé C 81,75 H 10,99\%} \\ & \quad \text{Trouvé ,, 81,90 ,, 11,15\%} \end{aligned}$$

12,8 gr. ont été hydrogénés à 60°, en présence de 30 cm³ d'acétate d'éthyle et de 3 gr. de Pt(O₂) Adams. Il a été absorbé en 175 min., à 19° et 733 mm., 3825 cm³ H₂ (calculé: 2880 cm³) dont 50% en 30 min., 75% en 64 min., et 90% en 85 min. Le produit (8 gr.) distillant après l'hydrocarbure avait pour caractères:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 126-127^0/2,4 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9308; n_C^{20} = 1,48106; n_D^{20} = 1,48381; \\ n_F^{20} &= 1,49047; (n_F - n_C) \times 10^4 = 87,6; \delta = 94,1; \alpha_D = -13,10^0; RM_D = 68,92 \\ &(\text{Calculée} = 68,59). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{15}H_{28}O \text{ (224,224)} & \quad \text{Calculé C 80,28 H 12,59\%} \\ & \quad \text{Trouvé ,, 80,10 ,, 12,40\%} \end{aligned}$$

15 gr. du mélange alcoolique- $C_{15}H_{24}O$ ont été déshydratés par chauffage de 1 h. au bain-marie, en présence d'un poids égal d'acide formique à 90%. Le produit obtenu a été déshydrogéné par le soufre à 250—260°. Le dégagement d'hydrogène sulfuré a été très vif dès 210°. Le produit de déshydrogénation, distillé sur sodium, a donné 1,9 gr. de substance p. d'éb. = 113—115°/2,2 mm.; $n_D^{20} = 1,5515$, dont j'ai obtenu le picrate de cadalène, p. de f. 117—118° (essai de mélange), et le styphnate de cadalène, poudre cristalline jaune vif, p. de f. = 142,5—143° (essai de mélange) et non 138° comme mentionné dans la littérature.

Le produit de déshydratation formique est polymérisé pour 55 % et renferme 30% (du mélange initial) d'un sesquiterpène:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 102-103^0/2,5 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,9222; n_C^{20} = 1,50024; n_D^{20} = 1,50390; \\ n_F^{20} &= 1,51279; (n_F - n_C) \times 10^4 = 125,5; \delta = 136,1; RM_D = 65,55 \\ &(\text{Calculée pour } C_{15}H_{24} \sqrt{\bar{x}} = 66,14). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{15}H_{24} \text{ (204,192)} & \quad \text{Calculé C 88,16 H 11,85\%} \\ & \quad \text{Trouvé ,, 88,19 ,, 11,92\%} \end{aligned}$$

Oxyde de géranyle (néryle). Les fractions brutes p. d'éb. = 156—170°/2 mm., séparées des alcools par boratisation, ont été redistillées sur 5% de leur poids de sodium puis fractionnées. L'ensemble des fractions répond à la formule $C_{20}H_{34}O$.

$$\begin{aligned} C_{20}H_{34}O \text{ (290,272)} & \quad \text{Calculé C 82,68 H 11,81\%} \\ & \quad \text{Trouvé ,, 82,67 ,, 11,82\%} \end{aligned}$$

Hydrogénolyse. 23 gr. d'oxyde; 5 gr. Pt(O₂) Adams; 30 cm³ d'acétate d'éthyle, agités à 60° dans l'hydrogène, en ont absorbé en 370 min. 11 270 cm³ (20°; 732 mm.), soit 5,63 mol., dont 50% en 48 min., 75% en 70 min., 90% en 120 min.

Le produit de la réaction consistait en 55% de diméthyl-2,6-octane, 21% de dihydro-citronellol et 20% d'oxyde de dihydro-citronellyle.

La fraction renfermant le diméthyl-2,6-octane avait pour caractères:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 48^{\circ}/12 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,7287; n_D^{20} = 1,40881; \\ n_D^{20} &= 1,41090; n_F^{20} = 1,41598; (n_F - n_C) \times 10^4 = 71,7; \\ \delta &= 98,4; RM_D = 48,43 \text{ (Calculée} = 48,38). \\ C_{10}H_{22} &(142,176) \quad \text{Calculé C } 84,40 \quad H \text{ } 15,60\% \\ &\text{Trouvé ,, } 84,78 \quad \text{,, } 15,28\% \end{aligned}$$

et celle de dihydro-citronellol:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 81-82^{\circ}/2,4 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8308; n_D^{20} = 1,43368; \\ n_D^{20} &= 1,43594; n_F^{20} = 1,44143; (n_F - n_C) \times 10^4 = 77,5; \\ \delta &= 93,3; RM_D = 49,77 \text{ (Calculée} = 49,90). \\ C_{10}H_{22}O &(158,176) \quad \text{Calculé C } 75,87 \quad H \text{ } 14,02\% \\ &\text{Trouvé ,, } 75,92 \quad \text{,, } 14,10\% \end{aligned}$$

Déshydratation par l'hydrogénosulfate de potassium. 30 gr. d'oxyde de géranyle et 5 gr. de réactif, chauffés 2 h. à 150°, ont donné 1,7 gr. d'eau et un mélange à parties sensiblement égales de terpènes et de diterpènes, qui a été distillé sur sodium.

La fraction terpénique avait pour caractères:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 169-170^{\circ}/730 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8047; n_D^{20} = 1,47859; \\ n_D^{20} &= 1,48330; n_F^{20} = 1,49492; (n_F - n_C) \times 10^4 = 164,1; \\ \delta &= 203,8; RM_D = 48,34 \text{ (Calculée pour } C_{10}H_{16} \sqrt[3]{3} = 46,98). \\ C_{10}H_{16} &(136,128) \quad \text{Calculé C } 88,15 \quad H \text{ } 11,85\% \\ &\text{Trouvé ,, } 87,93 \quad \text{,, } 11,84\% \end{aligned}$$

Elle s'est enrichie par distillation répétée en produit à insaturations conjuguées (allo-ocimène?):

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 169-171^{\circ}/732 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8125; n_D^{20} = 1,48960; \\ n_D^{20} &= 1,49521; n_F^{20} = 1,50881; (n_F - n_C) \times 10^4 = 192,1; \delta = 236,4; RM_D = 48,88. \end{aligned}$$

La fraction diterpénique paraissait être en majorité monocyclique:

$$\begin{aligned} p. \text{ d'éb.} &= 140-141^{\circ}/2 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8642; n_D^{20} = 1,48723; \\ n_D^{20} &= 1,49091; n_F^{20} = 1,49980; (n_F - n_C) \times 10^4 = 125,7; \\ \delta &= 145,4; RM_D = 91,23 \text{ (Calculée pour } C_{20}H_{32} \sqrt[4]{4} = 90,49). \\ C_{20}H_{32} &(272,256) \quad \text{Calculé C } 88,15 \quad H \text{ } 11,85\% \\ &\text{Trouvé ,, } 88,04 \quad \text{,, } 11,72\% \end{aligned}$$

Il en a été obtenu un mélange de tétrachlorhydrate et pentachlorhydrate (Cl % = 34,54; Calculé pour C₂₀H₃₂Cl₄ = 33,92%, pour C₂₀H₃₇Cl₅ = 39,00%) qui n'a pu jusqu'à présent être cristallisé, et qui se décompose par distillation, même sous 0,07 mm.

Oxyde de citronellyle. 40 gr. d'oxyde de géranyle (néryle); 3,0 gr. de nickel de Raney et 50 cm³ d'alcool agités dans l'hydrogène à 60° ont absorbé 7210 cm³ H₂ (20°; 730 mm.) en 225 min., dont 50% en 60 min., 75% en 115 min. et 90% en 180 min.

Il a été obtenu 2 gr. d'hydrocarbures à bas p. d'éb., environ 3 gr. d'un mélange de citronellol et de dihydro-citronellol et 35 gr. d'oxyde de citronellyle dont les caractères sont rapportés plus haut.

$$\begin{aligned} C_{20}H_{38}O &(294,304) \quad \text{Calculé C } 81,55 \quad H \text{ } 13,02\% \\ &\text{Trouvé ,, } 81,43 \quad \text{,, } 12,87\% \end{aligned}$$

Oxyde de dihydro-citronellyle. 30 gr. d'oxyde de géranyle (néryle); 5,0 gr. Pt(O₂) Adams et 100 cm³ de cyclohexane agités à 20° dans l'hydrogène ont absorbé en 180 min. 12 200 cm³ H₂ (20°; 730 mm.), soit 4,24 mol., dont 50% en 74 min., 75% en 112 min. et 90% en 132 min.

Le produit de la réaction consistait en 3,0 gr. de diméthyl-2,6-octane, environ 4,5 gr. de dihydro-citronellol et 22,0 gr. d'oxyde de dihydro-citronellyle dont les caractères ont été mentionnés précédemment.

$C_{20}H_{42}O$ (298,336)	Calculé C 80,45	H 14,19%
Trouvé ..	80,62	.. 14,00%

Sesquiterpènes de l'essence. Les fractions constituées d'oxyde de géranyle (néryle) étaient précédées de faibles fractions sesquiterpéniques, engendrées partiellement au cours de l'étude puisque celle-ci n'intéressait que la partie d'essence distillant au dessus de $105^{\circ}/2,5$ mm. Elles distillent entre 95° et $116^{\circ}/3,5$ mm.

Les produits les plus volatils (45% des sesquiterpènes) possédaient des caractères apparentés à ceux de l'isocadinène:

p. d'éb. =	$99-100^{\circ}/2,6$ mm.;	$d_4^{20} = 0,9083$ à $0,9114$;
$n_D^{20} = 1,5013$ à $1,5019$;	$\alpha_D = +1,50^{\circ}$ à $+10,14^{\circ}$;	
RM _D (fraction moyenne) =	66,20 (Calculée pour $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{2} = 66,14$).	
$C_{15}H_{24}$ (204,192)	Calculé C 88,16	H 11,84%
Trouvé ..	88,27	.. 12,00%

La chlorhydratation de la solution étherée a conduit à une huile incristalisable renfermant Cl % = 25,08 (calculé pour $C_{15}H_{26}Cl_2 = 25,59$).

A ces produits ont succédé des fractions partiellement monocycliques (28% des sesquiterpènes):

p. d'éb. =	$112-113^{\circ}/3,1$ mm.;	$d_4^{20} = 0,8882$ à $0,8783$;	$n_D^{20} = 1,4927$ à $1,4862$;
$\alpha_D = +8,45^{\circ}$ à $+3,29^{\circ}$;	RM _D (fraction la plus légère) =	66,77	
	(Calculée pour $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{3} = 67,87$).		
$C_{15}H_{24}$ (204,192)	Calculé C 88,16	H 11,84%	
Trouvé ..	88,33	.. 11,68%	

Il n'a pas été possible d'en obtenir de chlorhydrate ni de bromhydrate défini.

Enfin une dernière fraction possédait la composition d'un tétrahydro-sesquiterpène monocyclique et pouvait résulter de l'action du sodium au cours de l'étude.

p. d'éb. =	$115-116^{\circ}/3,3$ mm.;	$d_4^{20} = 0,8406$;	$n_C^{20} = 1,46616$;
$n_D^{20} = 1,46900$;	$n_F^{20} = 1,47596$;	$(n_F - n_C) \times 10^4 = 98,0$;	$\delta = 116,6$;
$\alpha_D = -0,28^{\circ}$;	RM _D =	68,98 (Calculée pour $C_{15}H_{28}$ $\sqrt{1} = 68,80$).	
$C_{15}H_{28}$ (208,224)	Calculé C 86,45	H 13,55%	
Trouvé ..	86,41	.. 13,60%	

RÉSUMÉ.

La fraction sesquiterpénique de l'essence de petit-grain bigaradier renferme en faibles proportions du *d*-nérolidol et du farnésol accompagnés par des proportions majeures d'autres alcools sesquiterpéniques $C_{15}H_{26}O$ tertiaires (dont un alcool vraisemblablement tricyclique donnant du gaïazulène et un alcool monocyclique pouvant être un bisabolol) et par des alcools $C_{15}H_{24}O$ secondaires bicycliques appartenant au groupe des dérivés du cadalène.

L'essence, et en plus fortes proportions l'essence saponifiée, renferment de l'oxyde de géranyle (néryle) qui pourrait provenir de réactions résultant des traitements auxquels ont été soumis la feuille de l'oranger et l'essence. L'oxyde de géranyle a été hydrogéné en oxyde de citronellyle et en oxyde de dihydro-citronellyle, jusqu'à présent inédits.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie S.A.*,
Vernier-Genève.