

## 218. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXI<sup>1)</sup> Présence de lédol dans l'huile essentielle de carquéja

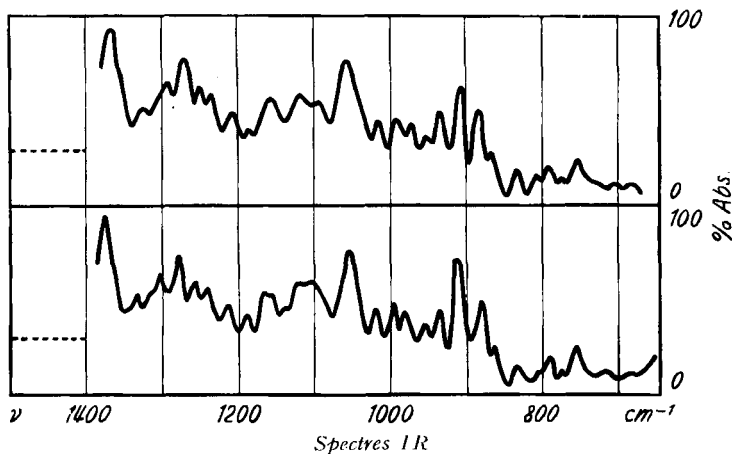
par Yves-René Naves

(14 VIII 59)

L'huile essentielle de carquéja est produite dans le Sud du Brésil à partir d'une composée: *Baccharis genistelloides* PERS. Nous y avons rencontré, en moyenne, 15% de (-)-nopinène, 6 à 7% de carquéjol qui est l'un des (+)-*o*-menthatriène-1(7),5,8-ols-3, accompagné d'environ 55% de son ester acétique, 10 à 12% d'un mélange de sesquiterpènes bi- et tri-cycliques et 6 à 8% d'alcools sesquiterpéniques C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sup>2)</sup>.

Au cours de la distillation de l'huile essentielle préalablement saponifiée, les fractions passant entre 107 et 110° sous 3 Torr se sont prises en une masse cristalline. Le produit solide, essoré avec un rendement de 0,05% en poids, ramené à l'huile essentielle, recristallisé, se présente en aiguilles feutrées, F. 104–105° (corr.).

Sa composition, déduite de l'analyse, correspond à C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O; il s'agit d'un alcool tertiaire, car l'estérification par l'anhydride phtalique en milieu pyridiné, à la température du laboratoire, n'a donné, en 24 heures, que 3,6% d'ester<sup>3)</sup>. La microozonolyse selon DOEUVRE-NAVES<sup>4)</sup> n'a livré que 0,03 mol. de formaldéhyde par mol. L'alcool est tricyclique, car l'hydrogénation sur Pt(O<sub>2</sub>) ADAMS a conduit à un dihydro-sesquiterpène C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> que ses caractères physiques et notamment son spectre infrarouge identifient comme un aromadendrane. Le dinitro-3,5-benzoate de l'alcool F. 81–82°.



Courbe supérieure: échantillon de lédol de référence  
Courbe inférieure: lédol extrait de l'essence étudiée  
(Courbes déterminées par les collaborateurs de F. ŠORM, à Prague)

<sup>1)</sup> CLX<sup>e</sup> communication: Bull. Soc. chim. France, à l'impression.

<sup>2)</sup> Y. R. NAVES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **249**, 562 (1959), et Bull. Soc. chim. France, mémoire à l'impression.

<sup>3)</sup> L. S. GLITCHITCH & Y. R. NAVES, Parfums de France **11**, 239 (1933).

<sup>4)</sup> Y. R. NAVES, Helv. **32**, 1151 (1949); Bull. Soc. chim. France, **1956**, 297.

Grâce au concours du Prof. FR. ŠORM et de ses collaborateurs de l'Institut de Chimie de l'Académie Tchécoslovaque des Sciences, concours dont nous les remercions ici, l'alcool a été identifié au lédol, par le point de fusion mixte et par la comparaison des spectres IR. (v. fig.), grâce à un échantillon authentique prélevé dans leurs collections.

**Partie expérimentale.** – Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHÉE HOHL, les mesures spectrales et les chromatographies de vapeurs par M. ALDO ODERMATT assisté par Mlle YVETTE SCHMIDELY.

Les spectres IR. ont été enregistrés sur Infracord (PERKIN-ELMER CORP.), et les nombres d'ondes mesurés grâce à un autre enregistrement sur appareil 12 c de la même marque.

*Alcool*  $C_{15}H_{26}O$ . – L'alcool, recristallisé dans le méthanol à 20% d'eau, F. 104–105° corr.;  $[\alpha]_D^{20} = +2,6^\circ$  (alcool; c = 0,05);  $-5,6^\circ$  ( $CHCl_3$ ; c = 0,05).

$C_{15}H_{26}O$  (222,36) Calculé C 81,02 H 11,79% Trouvé C 81,15 H 11,98%

La microozonolyse DOEUVRE-NAVES a donné 0,03 mol. HCHO par mol. La phtalisation (anhydride phtalique + pyridine) a conduit, après 24 h à 20–22°, à 3,6% d'ester.

Spectre IR. (poudre dans le nujol): 3267 (F); 2873 (FF); 1453 (F); 1372 (F); 1333 (f); 1294 (m); 1275 (f); 1256–1237 (crén. m); 1185 (m); 1165 (f); 1116–1106 (crén. F); 1062 (m); 1020 (mF); 992 (F); 978 (f); 963 (f); 942 (F); 916 (m); 893 (F); 880 (m); 864 (ff); 840 (f); 805 (f); 775 (f); 756 (mF); 714 (f).

*Dinitro-3,5-benzoate.* – Préparé à l'aide du chlorure d'acide et de pyridine, recristallisé dans l'alcool à 95%, F. 81–82°.

$C_{22}H_{28}O_6N_2$  (416,46) Calculé C 63,44 H 6,78 N 6,73% Trouvé C 63,40 H 6,92 N 6,84%

Spectre IR. (poudre dans le nujol): 2924 (FI); 1720 (LF); 1631 (m); 1548 (F); 1466–1458 (crén. F); 1376 (m); 1344 (F); 1299–1285 (crén. F); 1174 (m); 1119 (f); 1098 (m); 1073 (m); 1057 (mf); 996–986 (crén. f); 924 (m); 871 (f); 836–829 (crén. m); 803 (m); 768 (m); 732–722 (crén. F).

*Aromadendrane.* – 5 g d'alcool  $C_{15}H_{26}O$ , 1,5 g  $Pt(O_2)$  ADAMS et 25 ml d'acétate d'éthyle, à 60° et à la pression atmosphérique, ont absorbé 1110 ml  $H_2$  (20°, 732 Torr) en 9 h 30 min, soit environ 1 mol. Le produit a été distillé: Eb. 87–88°/3 Torr;  $d_4^{20} = 0,9000$ ;  $n_D^{20} = 1,48166$ ;  $n_C^{20} = 1,48480$ ;  $n_F^{20} = 1,49240$ ;  $n_F - n_C = 0,01074$ ;  $(n_F - n_C)10^4/d = 119,3$ ;  $RM_D = 65,65$  (calculée pour  $C_{15}H_{26}$ : 64,87);  $[\alpha]_D = -10,33^\circ$ .

$C_{15}H_{26}$  (206,36) Calculé C 87,30 H 12,70% Trouvé C 87,33 H 12,77%

Spectre IR. (ép. 25  $\mu$ ): 2924 (FF); 1458 (F); 1377 (F); 1316 (mf); 1279 (f); 1253 (mf); 1232 (f); 1202 (f); 1176 (f); 1160 (f); 1126 (m); 1099 (f); 1057 (f); 1044 (f); 1035 (mf); 984–976–970 (crén. m); 954 (m); 919 (f); 879 (mf); 843 (f); 816 (f); 791 (f); 762 (m); 715 (f).

*Aromadendrane par hydrogénation d'aromadendrane.* – 7,8 g d'aromadendrane (Eb. 86–87°/3 Torr;  $d_4^{20} = 0,9150$ ;  $n_D^{20} = 1,4978$ ;  $[\alpha]_D = +6,0^\circ$ ), provenant d'essence d'*Eucalyptus*, ont été hydrogénés sur 1 g  $Pt(O_2)$  ADAMS dans 30 ml d'acétate d'éthyle, à 20°, sous 728 Torr. Il a été absorbé 975 ml  $H_2$  en 50 min. Le produit a été distillé: Eb. 87–88°/3 Torr;  $d_4^{20} = 0,8997$ ;  $n_C^{20} = 1,48173$ ;  $n_D^{20} = 1,48488$ ;  $n_F^{20} = 1,49251$ ;  $n_F - n_C = 0,01078$ ;  $(n_F - n_C)10^4/d = 119,8$ ;  $[\alpha]_D = -14,45^\circ$ .

$C_{15}H_{26}$  (206,36) Calculé C 87,30 H 12,70% Trouvé C 87,30 H 12,67%

Spectre IR. (ép. 25  $\mu$ ): 2924 (FF); 1456 (F); 1377 (F); 1312 (f); 1252 (m); 1175 (f); 1152 (m); 1126 (m); 1087 (f); 1068 (f); 1054 (f); 1037 (f); 1002 (f); 986–974 (crén. m); 956 (mf); 917 (f); 904 (f); 877 (m); 835 (f); 810–801 (crén. f); 791 (f); 762 (m); 752 (f); 701 (f). – (Les bandes les plus caractéristiques de l'identité avec la préparation précédente sont en italique dans les deux spectres.)

*Comparaison des aromadendranes par chromatographie de partition vapeurs-liquide.* – Les chromatographies ont été effectuées dans l'appareil type 26.201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORP., à 200°, sur charge C (Fluid Silicone Dow CORNING 200 sur celite) de la PERKIN-ELMER CORP., dans un courant d'hydrogène effluent au débit de 60 ml/min à la pression atmosphérique. Les deux préparations ont donné un pic principal pour un temps de rétention de 12 min exactement, avec un pic secondaire accolé pour un temps de 12,9 min, un peu plus important pour le produit de l'hydrogénation de l'aromadendrane.

## SUMMARY

The carqueja oil of Brazil contains ledol, identified by comparison (mixed melting-point, IR.-spectra) with an authentic preparation studied by Prof. F. ŠORM and his collaborators.

Laboratoires de Recherches de  
L. GIVAUDAN & Cie, S.A., Vernier-Genève

---

## 219. Isolierung von 24-Methylencholesterin aus Königinnen und Arbeiterinnen der Honigbiene (*Apis mellifica* L.)

von M. Barbier und O. Schindler<sup>1)</sup>

(27. VII. 59)

Die soziale Ordnung in einem Bienenvolk wird zum Teil von der Königin gelenkt. Neben einer starken, auf Arbeiterinnen gerichteten Anziehungswirkung<sup>2)</sup><sup>3)</sup> veranlasst die Anwesenheit einer Königin bei den Arbeiterinnen eine Hemmung der Entwicklung der Ovarien<sup>2)</sup><sup>4)</sup>, und auch die Produktion von Weiselzellen wird unterdrückt<sup>3)</sup><sup>5)</sup>. Die erwähnten Wirkungen der Königin lassen sich auch mit Extrakten aus Königinnen erzielen, und es konnte nachgewiesen werden, dass sie zustande kommen durch ein Sekret der Königin, welches von den die Königin umgebenden Arbeiterinnen abgeleckt und mit der Nahrungsaufnahme im Stock an die übrigen Arbeiterinnen weitergegeben wird. Für Stoffe dieser und ähnlicher Art, welche von einem Individuum nach aussen sezerniert, von einem zweiten Individuum der gleichen Art aufgenommen werden und dort spezifische Reaktionen auslösen, wurde der Ausdruck Pheromone geprägt<sup>6)</sup>.

Im Zusammenhang mit den angegebenen Wirkungen der Bienenkönigin haben wir eine grössere Menge Bienenköniginnen, die uns von GARON BEE CO. Donaldsonville, Louisiana, USA, geliefert wurden, extrahiert. Im folgenden berichten wir über die Auftrennung der neutralen Anteile der erhaltenen Extrakte. Da in Vorversuchen festgestellt worden war, dass die auf Arbeiterinnen gerichtete Anziehungswirkung in den sauren Fraktionen der Königinnen-Extrakte angereichert war, wurde die Extrak-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung vgl. M. BARBIER, T. REICHSTEIN, O. SCHINDLER & E. LEDERER, *Nature*, im Druck.

<sup>2)</sup> J. PAIN, *Arch. internat. Physiol.* **59**, 203 (1951); ST. VOOGD, *Experientia* **11**, 181 (1955).

<sup>3)</sup> C. G. BUTLER, *Proc. Royal Soc.* **147 B**, 275 (1957): hier ist auch eine Zusammenstellung der früheren Literatur zum Thema enthalten.

<sup>4)</sup> J. PAIN, *C. r. Soc. Biol.* **145**, 1505 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 8276i (1952); *Insectes Sociaux* **1**, 59 (1954); *C. r. hebdomad. Séances Acad. Sci.* **239**, 1869 (1954); R. CHAUVIN & J. PAIN, *Experientia* **12**, 354 (1956); J. PAIN, *C. r. hebdomad. Séances Acad. Sci.* **240**, 670 (1955); *Chem. Abstr.* **49**, 7762f (1955); A. P. DE GROOT & ST. VOOGD; *Experientia* **10**, 384 (1954); ST. VOOGD, *ibid.* **12**, 199 (1956).

<sup>5)</sup> C. G. BUTLER, *Trans. Roy. Entomol. Soc. London* **105**, 11 (1954); *Proc. Roy. Entomol. Soc. London* **31 A**, 12 (1956), *Chem. Abstr.* **51**, 15024 a (1957).

<sup>6)</sup> P. KARLSON & A. BUTENANDT, *Ann. Review Entomol.* **4**, 39 (1959); P. KARLSON & M. LÜSCHER, *Naturwissenschaften* **46**, 63 (1959).