

La proportion maximum de β -caryophyllène dans le distillat, au temps de rétention compris entre 45 et 46 min, était de 0,1%. L'huile essentielle ayant fait l'objet de l'étude précédente, étudiée de la même manière, en contenait 2,9%. Le β -caryophyllène a été caractérisé dans l'éluat de 3 opérations consécutives par spectrométrie infra-rouge.

SUMMARY

An authentic oil of lavender of French origin contains approximately 0,02% of (+)-epoxy-dihydro-linalool and 0,05% of (–)-epoxy-dihydro-caryophyllene. It is demonstrated by comparison of absolute of lavender and oil of lavender that the β -caryophyllene contained in the latter is an artefact.

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

199. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXIX¹⁾ Sur les terpènes de l'huile essentielle de lavande

par Yves-René Naves et Paul Tullen

(22. VII. 60)

On admet généralement que l'huile essentielle de lavande vraie est pauvre en terpènes et en cinéole. Une exception est constituée par un mélange de plusieurs lots d'huile essentielle étudié par CRABALONA²⁾ et qui aurait contenu de 6,1 à 7,3% de β -ocimène, environ 0,25% de (–)- α -pinène et aussi environ 0,25% de cinéole. SEMMLER & TIEMANN ont rencontré de petites proportions de limonène, identifié par son tétrabromure F. 105^{°3)}. Les chimistes de la Société SCHIMMEL ont identifié par le nitrosochlorure F. 102[°] et la nitrolbenzylamine F. 122–123[°] de très petites proportions d' α -pinène⁴⁾. Quant à CRABALONA, il a caractérisé l' α -pinène par le nitrosochlorure F. 103,5[°]. En fait, la fraction dont ce dérivé était issu ayant pour caractères $d^{15} = 0,8454$; $n_D^{20} 1,4710$ et $[\alpha]_D = -6^\circ 10'$, on ne saurait assurer qu'il s'agissait bien de l'isomère lévogyre. Le nitrosochlorure F. 103,5[°] est optiquement inactif, et l'on sait que les nitrosochlorures actifs, moins stables et plus solubles que la forme inactive, ont un F. 81–81,5[°]. Aux nitrosochlorures optiquement actifs correspondent les nitrolbenzylamines F. 144–145[°], au nitrosochlorure inactif la nitrolbenzylamine F. 122–123^{°5)}. Ainsi, les chimistes de SCHIMMEL et CRABALONA n'ont pas caractérisé le pinène actif.

CRABALONA, en soulignant la sensibilité de l'ocimène à l'aéro-oxydation et à la polymérisation, a montré combien sa teneur dans l'huile essentielle de lavande pouvait varier selon l'origine, le mode de distillation et le magasinage.

¹⁾ CLXVIII^e communication: Helv. 43, 1616 (1960).

²⁾ L. CRABALONA, Recherches (S.A. Etabl. Roure-Bertrand Fils & Justin Dupont) 3, 68 (1939).

³⁾ F. W. SEMMLER & F. TIEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1187 (1892).

⁴⁾ Ber. Schimmel, 1893/oct., 25.

⁵⁾ E. V. LYNN, J. Amer. chem. Soc. 41, 361 (1919); J. L. SIMONSEN & L. N. OWEN, The Terpenes, vol. II, 2d. Ed., Cambridge University Press, 1957, p. 179.

La plupart des auteurs n'ont rencontré le cinéole qu'à l'état de traces⁶⁾.

Terpènes et cinéole sont plus abondants dans les huiles essentielles des lavandins, hybrides d'aspic et de lavande, que dans celle de la lavande. Parmi les terpènes, l'un de nous (Y.-R. N.) et ANGLA ont mentionné le camphène⁷⁾. Plus tard⁸⁾, il a rencontré dans une huile essentielle de lavandin 1,5% d' α -pinène, en majorité (+), 0,5% de camphène, aussi en majorité (+), 0,25% d'un mélange de limonène et de dipentène et 0,25% d'ocimène, accompagné par l'allo-ocimène que l'on peut considérer être un artefact.

Entre temps, SFIRAS & VANDERSTREEK⁹⁾ ont donné le (+)- α -pinène comme identifié par le nitroschlorure F. 103°, alors qu'il s'agit (voir ci-dessus et⁶⁾) du nitroschlorure *inactif*; cependant les caractères ($d^{15} = 0,8583$; $[\alpha]_D^{20} = +17,8^\circ$) rendent vraisemblable que le (+)- α -pinène qui a pour $[\alpha]_D = +53^\circ$ ¹⁰⁾ était présent. Ils ont aussi décelé dans les 3,5% de terpènes, 1,7% d'ocimène (les valeurs 8% et 3,4% respectives figurant dans leur publication p. 238 ne sont pas justifiées). IGOLEN¹¹⁾ aurait trouvé 4,5% de (+)- α -pinène mais non de l'ocimène. Dans ce cas aussi, l' α -pinène a été identifié par le nitroschlorure *inactif* F. 103-104°.

Nous avons étudié une huile essentielle de lavande produite en France, dans le département du Tarn-et-Garonne, région où le lavandin n'a pas pénétré. Les fractions renfermant les terpènes ont été isolées par des distillations et nous avons identifié le β -myrcène, le Δ^3 -carène, le dipentène et l' α -ocimène. En dépit de la puissance des moyens analytiques mis en œuvre, nous n'avons rencontré ni limonène, ni α -pinène.

Le β -myrcène (0,1% de l'huile essentielle) a été rencontré dans les fractions distillant avant celles renfermant les plus fortes proportions d'octanone-3. Ces fractions traitées par l'acroléine à 120° ont conduit à l'aldéhyde isohexényl-4-tétrahydro- Δ^3 -benzoïque¹²⁾ dont la semicarbazone F. 143-144°, la phényl-semicarbazone à 114-115° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone à 156,5-158°.

Le Δ^3 -carène (traces) a été recherché par chromatographie de partition vapeurs-liquide (CPVL) à côté du myrcène. Il a été identifié dans l'éluat par spectrométrie IR. en comparant le spectre à celui du (+)- Δ^3 -carène de l'huile essentielle de *Pinus longifolia* ROXB. des Indes¹³⁾. Sa présence est reliée à celle du terpinène-1-ol-4 dans l'huile essentielle de lavande, démontrée dans une communication en cours d'impression.

Le dipentène (0,02%) a été rencontré dans les fractions distillées succédant à celles renfermant, après les plus riches en octanone-3, un mélange d'octanone-3 et de cinéole. Ces fractions ont été redistillées à travers une colonne à bande tournante de haute efficacité. Le dipentène a été identifié dans le produit Eb. 61°/10 Torr;

⁶⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 28, 1222 (1945); A. H. J. CROSS, A. H. GUNN & S. G. E. STEVENS, J. Pharmacy Pharmacol. 9, 841 (1957); Perfum essent. oil Rec. 49, 226 (1958).

⁷⁾ Y.-R. NAVES & B. ANGLA, Ann. Chim. analyt. 23, 203 (1941).

⁸⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 28, 1220 (1945).

⁹⁾ J. SFIRAS & L. VANDERSTREEK, Parfumerie 7, 235 (1943).

¹⁰⁾ Voyez J. L. SIMONSEN & L. N. OWEN, *loc. cit.*⁵⁾, p. 133.

¹¹⁾ G. IGOLEN, Thèse, Univ. Aix-Marseille, 1944, p. 79.

¹²⁾ O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 470, 88 (1929); Y.-R. NAVES, Parfums de France 10, 168 (1932); M. MOUSSERON-CANET & M. MOUSSERON, Bull. Soc. chim. France 1956, 391; G. OHLOFF, Liebigs Ann. Chem. 606, 100 (1957).

¹³⁾ Y.-R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1959, 554.

$d_4^{20} = 0,8477$; $n_D^{20} = 1,4756$; $[\alpha]_D = 0^\circ$, par la préparation du tétrabromure F. 125–125,5° et par la comparaison des spectres d'absorption IR. du produit avec celui d'une préparation authentique.

L' α -ocimène (3%) a été séparé par distillation de fractions brutes distillant entre le dipentène et le linalol. Il a été identifié dans un ensemble de fractions: Eb. 59,5°/10 Torr; $d_4^{20} = 0,8005$; $n_D^{20} = 1,4862$; $[\alpha]_D = 0$, par son spectre d'absorption IR. comparé à celui d'une préparation authentique obtenue d'huile essentielle d'*Ocimum gratissimum* L.¹⁴), et par condensation en di-allo-ocimène caractérisé par ses caractères physiques, notamment ses spectres d'absorption UV. et IR.¹⁵).

L'examen du spectre d'absorption IR. de l'ocimène de lavande, comme celui du spectre de la préparation de référence, établit qu'il s'agit bien d' α -ocimène et non de β -ocimène. En effet, l'absorption de 894 cm^{-1} qui correspond au groupe isopropényle est très intense. Le chromatogramme en phase vapeur ne donne qu'un pic. La conclusion de CRABALONA selon laquelle il aurait rencontré le β -ocimène dans l'huile essentielle de lavande n'est pas confirmée par l'étude du spectre RAMAN publié par cet auteur, spectre qui renferme un effet assez intense de 888,4 cm^{-1} .

Le chromatogramme de l'huile essentielle en CPVL montre un faible pic pour le temps de rétention de l' α -pinène. Le calcul donne, le linalol présent dans l'huile essentielle servant d'étalon, une teneur inférieure à 0,06%. Le pic pouvant être attribué sous réserves à l' α -pinène n'a pas été retrouvé dans les chromatogrammes des fractions d'où ont été isolés les terpènes mentionnés ci-dessus.

Partie expérimentale. – Les CPVL ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT, les déterminations spectrométriques par Mlle YVETTE SCHMIDELY et les microanalyses par Mlle DOROTHÉE HOHL. Il a été fait usage de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et Infracord dans l'IR., de spectromètres Unicam SP 500 et BECKMAN DR dans l'UV.; de chromatographes 26.201 de la Consolidated Electrodynamics Corporation en CPVL. – Les F. sont corrigés. Δn représente $(n_D - n_C) \times 10^4$.

Huile essentielle de lavande. Voir la communication précédente¹).

β -Myrcène. Les fractions distillées considérées avaient pour caractères: Eb. 64–65°/20 Torr; $d_4^{20} = 0,8158$ à 0,8151; $n_D^{20} = 1,4591$ à 1,4543; $[\alpha]_D$ (l'ensemble) = $-0,8^\circ$. La CPVL à 120° sur Reoplex 100 de GEIGY à 20% sur celite, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 64 ml/min, a indiqué une teneur en myrcène de 66%.

Le spectre d'absorption IR. renferme les absorptions principales du spectre d'un échantillon de référence (β -myrcène par décyclisation de β -pinène): 2907 (FF); 1988 (f); 1792 (f); 1634 (m); 1592 (F); 1445 (FF); 1375 (F); 1295 (f); 1222 (f); 1152 (f); 1106 (m); 1057 (f); 893 (F avec sh 905); 826 (m avec sh 843); 762–747 (b. crén., mf).

Aldéhyde isohexényl-4-tétrahydro- Δ^3 -benzoïque. 66,5 g du produit ci-dessus et 56 g d'acroléine ont été chauffés 2 h à 120° en atmosphère d'anhydride carbonique. Le produit brut de l'opération a été fractionné par distillation. Il a été obtenu 38 g d'aldéhyde: Eb. 97–98°/11 Torr; $d_4^{20} = 0,9365$; $n_D^{20} = 1,48688$; $n_C^{20} = 1,49007$; $n_F^{20} = 1,49781$; $\Delta n = 109,3$; $\Delta n/d = 116,7$. La CPVL à 180° sur Reoplex 100 de GEIGY à 20% sur celite, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 64 ml/min, a indiqué qu'il s'agit d'un produit sensiblement pur.

Spectre IR.: 2873–2825 (b. crén., FF); 2688 (m); 1724 (FF); 1449–1437 (b. crén., F); 1374 (mF); 1289 (f); 1247 (f); 1215 (f); 1163 (f); 1139 (mf); 1104 (m); 1062 (f); 1044 (f); 986 (mf); 936 (m); 888 (f); 837–825 (b. crén., m); 801 (m); 784 (m).

¹⁴) Voyez R. T. CONNOR & L. A. GOLDBLATT, *Analyt. Chemistry* 26, 1726 (1954); J. E. HAWKINS & W. A. BURRIS, *J. org. Chemistry* 24, 1507 (1959).

¹⁵) Voyez: R. D. WALKER & J. E. HAWKINS, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4209 (1952) (UV); J. P. BAIN, A. H. BEST & R. L. WEBB, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4292 (1952) (UV. et IR.).

La *semicarbazone*, préparée au moyen d'acétate de semicarbazide et recristallisée dans l'éthanol à 30% d'eau, F. 143–144°.

$C_{14}H_{23}ON_3$ (249,35) Calc. C 67,43 H 9,30 N 16,85% Tr. C 67,49 H 9,36 N 16,80%

La *phényl-4-semicarbazone*, obtenue au moyen de la phényl-4-semicarbazide et recristallisée dans l'éthanol, F 114–115°.

$C_{20}H_{27}ON_3$ (325,44) Calc. C 73,81 H 8,36 N 12,91% Tr. C 73,99 H 8,57 N 12,98%

La *dinitro-2,4-phénylhydrazone*, obtenue à partir de 1 g de semicarbazone et de 0,8 g de dinitrophénylhydrazine, recristallisée dans le mélange de 2 vol. de méthanol avec 1 vol. d'acétate d'éthyle, F 156,5–158°.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372,41) Calc. C 61,27 H 6,48 N 15,05% Tr. C 61,09 H 6,81 N 15,02%

Δ^3 -Carène. La CPVL de l'ensemble des fractions renfermant le myrcène indiquant au temps de rétention du Δ^3 -carène la présence possible de 3% de celui-ci, a été reprise dans une colonne préparative de silicone DC 200 sur celite, dans l'argon, avec, en «by-pass» du collecteur, un détecteur à cellule de ^{90}Sr à rayonnement β intense, sur 1,5 g de produit. Le Δ^3 -carène isolé (0,03 g) a donné dans l'IR. un spectre exactement superposable à celui de la préparation de référence¹³).

Le β -myrcène obtenu accessoirement (0,75 g) à l'état pur avait pour caractères¹⁶): $d_4^{20} = 0,788$; $n_D^{20} = 1,46613$, $n_D^{20} = 1,47022$; $n_F^{20} = 1,48015$; $\Delta n = 140,2$; $\Delta n/d = 178,0$. Spectre UV. (dans l'alcool): $\lambda_{max} = 224,5 \mu$ ($\epsilon = 18150$). Spectre IR.: superposable à celui du myrcène obtenu par isomérisation de β -pinène.

Dipentène. Les fractions distillées succédant à celles renfermant de l'octanone-3 et du cinéole ont été redistillées à travers une colonne à bande tournante, l'appareil équivalant à 33 plateaux théoriques. Il a été obtenu 10 g de produit: Eb. 62–63°/18 Torr; $d_4^{20} = 0,8477$; $n_C^{20} = 1,47226$; $n_D^{20} = 1,47570$; $n_F^{20} = 1,48406$; $\Delta n = 118,0$; $\Delta n/d = 139,2$; $[\alpha]_D = 0^\circ$. La CPVL à 120° sur Reoplex 100 de GEIGY à 20% sur celite, dans un courant d'hydrogène effluent à la pression atmosphérique au débit de 59 ml/min, a donné deux pics, les aires étant comme 82,4 à 17,6.

Spectre IR.: 2985–2873–2809 (b. crén., FF); 1766 (f); 1724 (f); 1631 (F); 1445–1429 (b. crén., FF); 1366 (F); 1302 (f); 1279 (f); 1232 (f); 1155–1147 (b. crén., m); 1112–1094 (b. crén., f); 1053 (m); 1014 (m); 986 (f); 958 (f); 914 (mF); 889 (FF); 843 (f); 798 (F); 759 (f); 719 (f).

Le *tétrabromure*, préparé par addition de brome à la solution chloroformique du terpène à $t < 0^\circ$ et recristallisé dans le méthanol, F. 125–125,5°; son mélange avec une préparation authentique, F. 125–125,5°.

$C_{10}H_{16}Br_4$ (455,89) Calc. Br 70,11% Tr. Br. 70,25%

α -Ocimène. Les fractions distillées brutes distillant après celles qui renferment le dipentène et avant celles contenant divers esters d'alcools en C_9 et du linalol, ont été reprises méthodiquement à travers une colonne adiabatique dans un appareil d'une puissance de 30 à 35 plateaux théoriques. Il a été obtenu (à partir de 50 kg d'huile essentielle) 1500 g d'ocimène brut. Eb. 66–66,5°/18 Torr; $d_4^{20} = 0,8005$; $n_D^{20} = 1,4862$; $[\alpha]_D = 0^\circ$. La CPVL à 120° sur Reoplex 100 de GEIGY à 20% sur celite, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 60 ml/min, n'a donné qu'un pic.

Spectre IR.: 3012–2907–2873 (b. crén., FF); 2703 (f); 1953 (f); 1795 (mf); 1667 (f); 1634 (m); 1597 (m); 1437 (F); 1374 (F); 1275 (mf); 1247 (f); 1157 (f); 1104 (F); 1053 (f); 1035–1029 (b. crén., f); 988 (FF); 929 (m); 894 (b. crén., FF); 864 (m); 829 (m); 779 (mf); 755 (m); 691 (f).

Di-allo-ocimène. 20 g du produit ont été chauffés à reflux, à la pression atmosphérique, en atmosphère d'azote, au bain d'huile à 230°. Le reflux ayant cessé après 2 h 30 min de chauffage, le produit résultant a été fractionné par distillation. Il a été obtenu 13,3 g de di-allo-ocimène: Eb. 132–133°/2 Torr; $d_4^{20} = 0,8858$; $n_C^{20} = 1,50476$; $n_D^{20} = 1,50900$; $n_F^{20} = 1,51928$; $\Delta n = 145,2$; $\Delta n/d = 164,0$.

$C_{20}H_{32}$ (272,4) Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,16 H 11,97%

¹⁶ Cf.: Y.-R. NAVES, Parfums de France 9, 65 (1931); M. D. SUTHERLAND & S. J. WILSON, Univ. Queensland Papers, Dept. of Chemistry 7 (38), 1 (1950); F. ŠORM, J. MLEZIVA & Z. ARNOLD, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. 14, 695 (1949); G. OHLOFF, Chem. Ber. 90, 1558 (1957); W. J. HOUH-HAN, J. LEVY & J. MAYER, J. Amer. chem. Soc. 81, 4693 (1959).

Spectre UV. (dans l'isooctane): $\lambda_{\max} = 240$ et $277 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6100$ et 360); $\lambda_{\min} = 226$ et $270 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4500$ et 330).

Spectre IR.: 2924–2873 (b. crén., FF); 1661 (mf); 1441 (FF); 1370 (FF); 1309 (f); 1272 (f); 1232 (f); 1151 (mf); 1104 (m); 1050 (ff); 1016 (ff); 988 (m); 967 (f); 036 (f); 912 (f); 868–849–830–818 (b. crén., m); 780 (mf); 759 (mf).

Recherche de l' α -pinène. L'huile essentielle a été étudiée en CPVI, à 120° , sur silicone DC 200 à 15% sur celite, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 62 ml/min. Dans ces conditions, le temps de rétention de l' α -pinène est de 9,3 min. L'enregistreur a été utilisé à l'échelle de 2 mV; le pic du linalol courant à 88% de l'échelle sous réduction de sensibilité au tiers. L'incorporation de 0,02% d' α -pinène à l'huile essentielle élevait d'un tiers le pic à 9,3 min.

SUMMARY

An authentic oil of lavender of French origin contains 0,1% β -myrcene, traces of Δ^3 -carene, 0,02% dipentene and 3% α -cimene, and perhaps traces of α -pinene (not more than 0,06%).

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

200. Infrarotabsorption der Wasserstoffbrücken in 1,3-Diolen

von S. Julia, D. Varech, Th. Bürer und Hs. H. Günthard

(27. VII. 60)

1. Einleitung. – Die Existenz von intramolekularen Wasserstoffbrücken gestattet interessante Rückschlüsse auf die Geometrie des Molekelbaues. Während die experimentelle Technik zum spektroskopischen Nachweis solcher Wasserstoffbrücken keine besonderen Schwierigkeiten bietet, bestehen für die Interpretation der Messresultate noch einige Probleme. Als allgemeine Grundlage wird angenommen, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung $X-H\cdots Y$ zunimmt mit abnehmendem Abstand $d_{X\cdots Y}$: dabei tritt eine Erniedrigung der Frequenz ν ($X-H$) auf. Für den uns interessierenden Fall von $O-H\cdots O$ -Brücken wurde von L. P. KUHN¹⁾ eine Relation aufgestellt zwischen dem Abstand $d_{O\cdots H}$ und der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$, definiert als

$$\Delta\nu = \nu(O-H)_{\text{frei}} - \nu(O-H\cdots O)_{\text{intern}}$$

Diese Relation leistet gute Dienste für eine erste Beurteilung der Geometrie, obschon sie auf einer relativ schmalen experimentellen Basis beruht²⁾³⁾⁴⁾. Eine Unsicherheit besteht darin, dass die verwendeten Daten über die Molekel-Geometrie an Modellen bestimmt wurden; direkt ermittelte experimentelle Werte für $d_{O\cdots O}$ - und $d_{O\cdots H}$ liegen z. Zt. u. W. nicht vor.

In dieser Arbeit berichten wir über Messungen an 1,3-Diolen, deren Kohlenstoffgerüst als genügend starr angesehen werden darf, so dass keine grösseren Torsions-

¹⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. *74*, 2492 (1952).

²⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. *76*, 4323 (1954).

³⁾ L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. *80*, 5950 (1958).

⁴⁾ TH. BÜRER, E. MAEDER & HS. H. GÜNTHARD, Helv. *40*, 1823 (1957).