

## 40. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXIII<sup>1)</sup>

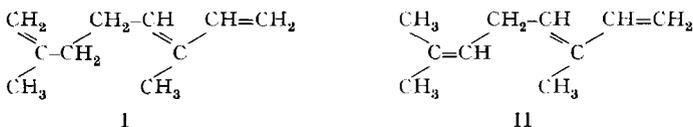
### Sur les terpènes de l'huile essentielle de lavande: ocimène, $\alpha$ -pinène, camphène

par Yves-René Naves et Paul Tullen

(30 XII 60)

Nous avons dans de récentes communications<sup>2)</sup> démontré la présence dans une huile essentielle de lavande authentique de 0,1% de  $\beta$ -myrcène, de traces de  $\Delta^3$ -carène, de 0,02% de dipentène, de 3% d'ocimène, d'environ 0,01% de (+)-nopinène et d'un peu moins de sabinène, sans négliger qu'il puisse s'y trouver 0,06% au plus d' $\alpha$ -pinène.

La structure de l'ocimène (I) a été déduite de l'étude de son spectre d'absorption IR. Ce spectre s'est révélé différent de celui de l'ocimène provenant de l'isomérisation d' $\alpha$ -pinène, étudié par O'CONNOR & GOLDBLATT<sup>3)</sup> tenu généralement pour identique au  $\beta$ -ocimène (II), constituant de l'huile essentielle de *Tagetes minuta* L., dont l'ozonolyse a donné à SUTHERLAND<sup>4)</sup> environ 95% de l'acétone prévue.



Nous avons, en effet, mesuré sur l'ocimène de lavande des absorptions de 988, 929, 894 et 836  $\text{cm}^{-1}$ , que nous avons attribuées à des vibrations de déformation C-H, les deux premières dans  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , la troisième dans  $>\text{C}=\text{CH}_2$  et la dernière dans  $>\text{C}=\text{CH}-$ , ce qui est conforme aux données recueillies au cours de l'étude de nombreuses substances éthyléniques<sup>5)</sup>, la conjugaison élevant généralement les fréquences<sup>6)</sup>. L'attribution de l'absorption de 894  $\text{cm}^{-1}$  à  $\delta(\text{C}-\text{H})$  dans  $>\text{C}=\text{CH}_2$  nous est apparue justifiée en outre par le fait que le spectre de l'ocimène de O'CONNOR & GOLDBLATT renferme des absorptions fortes de 990, 907, 862 et 836  $\text{cm}^{-1}$  mais point d'absorption de l'ordre de 894  $\text{cm}^{-1}$ . HAWKINS & BURRIS<sup>7)</sup> ont aussi décrit le spectre d'une prépa-

<sup>1)</sup> Cl. XXIIe communication: Helv. 43, 2150 (1960).

<sup>2)</sup> Y.-R. NAVES & P. TULLEN, Helv. 43, 1619, 2150 (1960).

<sup>3)</sup> R. T. O'CONNOR & L. A. GOLDBLATT, Analyt. Chemistry 26, 1726 (1954).

<sup>4)</sup> M. D. SUTHERLAND, J. Amer. chem. Soc. 74, 2688 (1952).

<sup>5)</sup> R. S. RASMUSSEN, dans L. ZECHMEISTER, Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles, Springer Verlag, Vienne 1948, vol. 5, p. 350; R. NORMAN JONES & C. SANDORFY, dans A. WEISSBERGER, Chemical Applications of Spectroscopy (Technique of Organic Chemistry, Interscience) New York 1956, vol. 9, p. 378; L. J. BELLAMY, The infra-red Spectra of complex Molecules, John Wiley and Sons, New York 1958, pp. 48-52; J. LECOMTE, dans S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Springer Verlag, Berlin 1958, vol. 26, p. 414.

<sup>6)</sup> Voyez en particulier J. E. JACKSON, R. F. PASCHKE, W. TOLBERG, H. M. BOYD & D. H. WHEELER, J. amer. Oil Chemists Soc. 29, 232 (1952).

<sup>7)</sup> J. E. HAWKINS & W. A. BURRIS, J. org. Chemistry 24, 1511 (1959).

ration d'ocimène provenant de la pyrolyse d' $\alpha$ -pinène, préparation contenant 6% de dipentène. Le spectre renfermait des absorptions de 988, 901, 858 et 836  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre-temps, l'un de nous (Y. R. N.) vient d'étudier, avec RICHARD WASICKY et ERWINO WEIGERT – il en sera rendu compte ultérieurement – l'huile essentielle de *Tagetes minuta* L. distillée au Brésil, dans l'état de Rio Grande do Sul. Il en a isolé le  $\beta$ -ocimène et nous avons constaté que son spectre est pratiquement identique à celui de l'ocimène de lavande. Aussi avons-nous dégradé ce dernier par ozonolyse selon KUHN & ROTH<sup>8)</sup> et nous avons obtenu environ 96% de l'acétone prévue pour du  $\beta$ -ocimène. Le spectre du  $\beta$ -ocimène renferme donc l'absorption de 892–894  $\text{cm}^{-1}$ , distincte de celle due à la vibration  $\delta(\text{C-H})$  dans  $\text{CH}_2$  du groupe vinyle (929  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette conclusion est appuyée par la présence d'une forte absorption de 893  $\text{cm}^{-1}$  selon O'CONNOR & GOLDBLATT<sup>9)</sup>, 891  $\text{cm}^{-1}$  selon nous, chez le dihydro-myrcène (dihydro-ocimène), cet hydrocarbure étant le diméthyl-2,6-octadiène-2,6<sup>9)</sup>. Il convient d'admettre que l'absorption de 864  $\text{cm}^{-1}$  de l'ocimène correspond à la vibration  $\delta(\text{C-H})$  de la liaison insaturée conjuguée au groupe vinyle, celle de 829  $\text{cm}^{-1}$  ayant trait à l'insaturation dans le groupe isopropylidène. La constatation que l'ocimène de lavande possède la structure II ( $\beta$ ) rend son intégrité à la règle selon laquelle les terpénoïdes aliphatiques « biologiques » possèdent cette structure  $\beta$ , leurs isomères  $\alpha$  rencontrés dans les huiles essentielles étant des artefacts<sup>10)</sup>. Nous savons que les essences de géranium et de rose renferment du  $\beta$ -citronellol et non du rhodinol ( $\alpha$ -citronellol).

L'écart entre les spectres IR, mesurés par O'CONNOR & GOLDBLATT et HAWKINS & BURRIS d'une part, par nous-même de l'autre, pourrait être lié à la stéréo-isomérisation sur le chaînon C5–C6. A ce sujet nous devons mentionner que tandis que O'CONNOR & GOLDBLATT ont mesuré sur des solutions octaniques d'ocimène des valeurs d'absorption  $\lambda$  max. = 235  $m\mu$  ( $\epsilon = 16688$ ) et WALKER & HAWKINS  $\lambda$  max. = 237  $m\mu$  ( $\epsilon = 16400$ )<sup>11)</sup>, nous trouvons  $\lambda$  max. = 233  $m\mu$  ( $\epsilon = 25550$ ), sans maximum entre 265 et 285  $m\mu$  qui indiquerait la présence d'alloocimène. Sur la base de notre mesure nous serions conduits à admettre que le  $\beta$ -ocimène de lavande est le plus riche en le stéréoisomère à structure pseudo-cyclique, H et  $\text{CH}_3$  se présentant en cis sur le chaînon C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>.

En approfondissant l'étude de l'huile essentielle de lavande, nous avons isolé une très petite proportion (0,06%) d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel la chromatographie des vapeurs et l'examen spectrométrique dans l'IR. nous ont conduit à supposer la présence de camphène et d' $\alpha$ -pinène, entre autres. Nous en avons extrait par chromatographie préparative du camphène presque pur dans lequel la mesure du pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D^{19} = -48,46^\circ$  indiquait la prédominance du (–)-camphène – on sait que le racémique n'existe pas<sup>12)</sup> –. Le camphène a été converti en  $\omega$ -benzoyl-bornéol selon LIPP, KÜPPERS & HOLL<sup>13)</sup>. On remarquera que le camphène isolé de l'huile essentielle de lavandin, en 1945, par l'un de nous<sup>12)</sup>, était en majorité dextrogyre.

<sup>8)</sup> R. KUHN & H. ROTH, Ber. 65, 1285 (1932); F. PREGL & H. ROTH, Quantitative organische Mikroanalyse, Springer Verlag, Vienne 1949, 6e édition, p. 251.

<sup>9)</sup> J. L. SIMONSEN & L. N. OWEN, The Terpenes, University Press, Cambridge 1953, vol. 1, p. 20.

<sup>10)</sup> Voyez à ce sujet Y. R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1959, 1755; 1960, 1519.

<sup>11)</sup> R. D. WALKER & J. E. HAWKINS, J. Amer. chem. Soc. 74, 4209 (1952).

<sup>12)</sup> Y. R. NAVES, Helv. 28, 1221 (1945).

Nous n'avons pas réussi à isoler l' $\alpha$ -pinène convenablement purifié. Du mélange d'acides obtenu par l'oxydation permanganique d'une fraction en refermant 75%, nous avons préparé un mélange des semicarbazones racémique et dextrogyre d'acide pinonique. Ainsi l' $\alpha$ -pinène de la lavande était-il en majorité dextrogyre. Il est alors relié configurationnellement, par le (+)-camphre, au (+)-camphène.

La proportion d' $\alpha$ -pinène contenue dans l'huile essentielle est au plus de 0,01%, celle de camphène approche de 0,02%.

**Partie expérimentale.** — Les chromatographies de partition vapeurs-liquide (CPVL) ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT, les déterminations spectrométriques par Mlle YVETTE SCHMIDELY et les microanalyses par Mlle DOROTHÉE HOHL. Les valeurs de fréquences d'absorption en IR. ont été mesurées sur spectromètre PERKIN-ELMER modèle 12c à la plus haute précision. Les intensités d'absorption ont été évaluées à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER Infracord. Les F. sont corrigés;  $\Delta n$  représente  $(n_F - n_C)10^4$ .

*Huile essentielle de lavande.* Voir la communication précédente<sup>2)</sup>.

$\beta$ -ocimène. Le  $\beta$ -ocimène extrait de l'huile essentielle de *Tagetes minuta* L., purifié par chromatographie de vapeurs du  $\beta$ -myrcène, du dipentène et du limonène qui l'accompagnent, a été étudié dans l'IR.: 1793 (mf); 1672 (f); 1630 (m); 1602 (m); 1438 (F); 1375 (F); 1274 (mf); 1248 (f); 1156 (f); 1104 (F); 1052 (f); 1034–1028 (b. crén. f); 988 (FF); 929 (m); 892 (FF); 862 (m); 830 (m); 780 (mf); 756 (m); 696 (f).

Le  $\beta$ -ocimène de lavande, préparation décrite comme  $\alpha$ -ocimène dans une communication précédente, a été soumis à la microozonolyse selon KUHN & ROTH<sup>8)</sup>, par traitement de 14 à 16 mg par l'oxygène ozoné à 3,8% en poids jusqu'à introduction de 2,5 fois la quant. théor. de O<sub>8</sub>. Le géraniol pur spectroscopiquement (IR.), exempt d'isomère  $\alpha$ , a servi d'étalon. Il a été obtenu 95,4, 96,6, 95,8% de l'acétone escomptée.

(-)- et (+)-camphène. 31,4 g de fractions d'huile essentielle de lavande distillant avant celles où ont été rencontrés le myrcène et le sabinène, rectifiés sur le méthylate de sodium, ont été redistillés à l'aide d'une colonne à bande tournante à haute efficacité. Les fractions les mieux caractérisées avaient: 1)  $d_4^{20} = 0,8565$ ;  $n_D^{20} = 1,4639$ ;  $\alpha_D = -7,20^\circ$ ; 2)  $d_4^{20} = 0,8653$ ;  $n_D^{20} = 1,4712$ ;  $\alpha_D = -35,70^\circ$ .

L'étude spectrométrique dans l'IR. indiquait la prédominance dans la première d' $\alpha$ -pinène, dans la seconde de camphène. L'analyse par CPVL a indiqué, d'après les volumes de rétention, la présence dans la première de 70% d' $\alpha$ -pinène et de 30% de camphène, et dans la seconde, de 75% de camphène, de 15% d' $\alpha$ -pinène et de 10% d'un troisième constituant. 0,5 g de la seconde fraction ont donné par chromatographie de vapeurs 0,25 g de fraction solide qui, après sublimation sous 1 Torr: F. 44–45°;  $[\alpha]_D^{20} = -48,46^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>;  $c = 8,8\%$ ), et dont le spectre IR. était pratiquement identique à celui d'une préparation de camphène de référence.

8 g de fractions  $\alpha_D = -18,90^\circ$  à  $-35,70^\circ$  réunies, renfermant d'après la CPVL 66% de camphène, ont été additionnés de 25 ml de sulfure de carbone et de 8 g de chlorure de benzyle. Au mélange refroidi à  $-10^\circ$  et agité ont été ajoutés, en 30 min, par petites portions, 10,5 g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Le produit a été versé sur glace et extrait à l'éther.

L'extrait additionné de 30 ml de solution à 10% de carbonate de sodium a été débarrassé des fractions volatiles dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu solide, essoré, cristallisé dans l'éther de pétrole Eb. 60–80°, F. 87–88°;  $[\alpha]_D^{20} = +6^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH;  $c = 1\%$ ). Spectre IR.: 1678 (FF); 1602 (m); 1584 (m); 1458 (F); 1389–1366 (b. crén., mF); 1337 (m); 1302 (mF); 1263 (m); 1240 (f); 1215 (F); 1190 (m); 1174 (m); 1141 (f); 1124 (f); 1085 (F); 1066 (F); 1042–1033 (crén., m); 1020 (f); 1008 (F); 982 (f); 962 (f); 947–940 (crén., mf); 901 (mF); 886 (f); 862–855–849 (crén., mf); 818 (f); 786 (f); 759 (FF); 743 (f); 724 (f); 709 (f); 693 (F).



<sup>18)</sup> P. LIPP, P. KÜPPERS & M. HOLL, Ber. 60, 1578 (1927); éq. 8).

*Semicarbazone de l' $\omega$ -benzoyl-bornéol.* La semicarbazone préparée au moyen d'acétate de semicarbazide, recristallisée dans l'alcool éthylique à 30% d'eau, F. 213-214°;  $[\alpha]_D^{22} = -80,0^\circ$  (méthanol;  $c = 1\%$ ). Spectre IR.: 1689 (FF); 1650 (m); 1577 (FF); 1479 (m); 1466-1453-1441 (crén., F); 1374 (F); 1333 (f); 1305 (mF); 1263 (m); 1205 (f); 1171 (f); 1144 (mF); 1101 (F avec sh 1124); 1078 (F); 1053 (f); 1026 (f); 1006 (f); 978 (f); 956 (f); 942 (f); 917-905 (crén., f); 846 (mf); 803 (f); 769 (F); 746 (m); 724 (mf); 695 (m avec sh 709).

$C_{18}H_{25}O_2N_3$  (315,40) Calc. C 68,54 H 7,99 N 13,32% Tr. C 68,63 H 8,17 N 13,30%

(-)- et (+)- $\alpha$ -pinène. La fraction de terpènes la plus légère a livré par chromatographie de vapeurs préparative 0,9 g de produit renfermant d'après la chromatographie analytique des vapeurs 75% d' $\alpha$ -pinène.

0,7 g de fraction ont été oxydés selon DELÉPINE<sup>14)</sup> par 1,6 g de permanganate de potassium en présence de 3,5 g de sulfate d'ammonium dissous dans 16 ml d'eau glacée. Les acides résultant de l'oxydation (0,5 g), d'apparence huileuse, ont été traités par l'acétate de semicarbazide. Il a été obtenu 0,3 g de semicarbazones F. 204,5-205,5°;  $[\alpha]_D^{19} = +23,26^\circ$  (lessive aqueuse à 5% d'hydroxyde de sodium;  $c = 2\%$ ). Spectre IR.: 1706-1661 (crén., FF); 1577 (F); 1484-1458-1437 (crén., FF); 1362 (mF); 1295 (F); 1237 (m); 1207 (m); 1185 (mf); 1126 (m); 1096-1087 (crén., m); 1020 (f); 1002 (ff); 982 (f); 938 (m); 922 (m); 902 (f); 763 (m); 750 (m).

$C_{11}H_{19}O_3N_3$  (241,29) Calc. C 54,75 H 7,94 N 17,42% Tr. C 54,94 H 8,18 N 17,52%

#### SUMMARY

An authentic oil of lavender of french origin does not contain  $\alpha$ -ocimene as previously announced by us, but contains  $\beta$ -ocimene and approximately 0,01%  $\alpha$ -pinene and 0,02% camphene.

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

<sup>14)</sup> M. DELÉPINE, Bull. Institut du Pin, août 1936, p. 181.

### 41. Etude de structures peptidiques à l'aide de phénylthiocyanate III<sup>1)</sup>.

#### Sur la formation des phénylthiohydantoïnes-[<sup>35</sup>S] et sur leur chromatographie sur papier

par Emile Cherbuliez, A. R. Sussmann et J. Rabinowitz

(23 XII 60)

Dans un précédent mémoire<sup>2)</sup>, nous avons montré les avantages que présente l'emploi de phénylthiocyanate-[<sup>35</sup>S], au lieu du réactif non marqué, pour la détermination de la séquence des acides aminés de peptides selon EDMAN<sup>3)</sup>. En effet, la sensibilité de cette méthode qui consiste à dégrader le peptide par enlèvements successifs des restes d'acides aminés du côté N-terminal, s'en trouve augmentée considé-

<sup>1)</sup> 2e communication: Helv. 43, 1871 (1960).

<sup>2)</sup> E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, H. C. LEBEAU, A. R. SUSSMANN & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 896 (1960).

<sup>3)</sup> P. EDMAN, Acta chem. scand. 4, 283 (1950).